



**HAL**  
open science

# Valorisation du cardanol et d'acides et d'aldéhydes lipidiques dans le domaine des matériaux polymères

Benoît Briou

► **To cite this version:**

Benoît Briou. Valorisation du cardanol et d'acides et d'aldéhydes lipidiques dans le domaine des matériaux polymères. Autre. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONTTS114 . tel-02180529

**HAL Id: tel-02180529**

**<https://theses.hal.science/tel-02180529v1>**

Submitted on 11 Jul 2019

**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 POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche  
INSTITUT CHARLES GERHARDT DE MONTPELLIER  
ÉQUIPE INGÉNIERIE ET ARCHITECTURES MACROMOLÉCULAIRES  
(ICGM-IAM UMR 5253)

## Valorisation du cardanol, d'acides et d'aldéhydes lipidiques dans le domaine des matériaux polymères

Présentée par Benoît BRIOU

Le 05 octobre 2018

Sous la direction du Dr Sylvain CAILLOL  
et du Dr Vincent LAPINTE

Devant le jury composé de

Christelle DELAITE, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse

Michel BOUQUEY, Maître de conférence, Université de Strasbourg

Laurent BILLON, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour

Nicolas DUGUET, Maître de conférence, Université Claude Bernard-Lyon1

Jérôme LE NOTRE, Recherche et Développement manager, PIVERT

Sylvain CAILLOL, Chargé de Recherche, CNRS

Vincent LAPINTE, Maître de conférence, Université de Montpellier

Jean-Jacques ROBIN, Professeur, Université de Montpellier

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Invité

Invité

Directeur de thèse

Co-directeur de thèse

Co-encadrant de thèse



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER



## Valorisation du cardanol, d'acides et d'aldéhydes lipidiques dans le domaine des matériaux polymères

L'un des défis majeurs dans le domaine des polymères est la substitution des molécules pétro-sourcées en vue de l'élaboration de monomères, de polymères et d'additifs pour polymères. Le travail de cette thèse s'axe sur la valorisation de molécules bio-sourcées et plus particulièrement du cardanol et de dérivés d'huiles végétales. Le champ d'application des polymères étant large, nous avons choisi de nous centrer sur trois grandes problématiques.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la **plastification du PVC** qui, actuellement, est majoritairement réalisée par des phtalates, famille d'esters pétro-sourcés fortement suspectés d'être des perturbateurs endocriniens. Des additifs de substitution ont ainsi été synthétisés par une chimie simple à partir du cardanol et d'esters gras. Des stabilités thermiques et des propriétés plastifiantes très satisfaisantes ont été obtenues. Enfin, des tests de toxicité et d'écotoxicité ont démontré l'absence d'impact perturbateur sur la sécrétion d'hormones sexuelles et la non toxicité vis-à-vis de l'environnement de ces plastifiants bio-sourcés.

Dans un second temps, nous avons revisité la chimie des résines phénoplastes habituellement préparées à partir du phénol et du formaldéhyde, deux molécules classées CMR. Nous avons adapté cette chimie robuste à un phénol bio-sourcé, le cardanol, et à un aldéhyde bio-sourcé, le nonanal, pour obtenir des **résines phénoliques souples**. Cette propriété recherchée est le résultat d'une plastification interne des chaînes lipidiques pendantes au sein du réseau polymère. Par cet exemple, l'intérêt des dérivés d'huiles végétales pour l'élaboration de matériaux souples a été démontré. Un compromis entre la souplesse des résines phénoliques et leurs résistances chimique et thermique a été atteint.

Enfin, nous nous sommes tournés vers l'élaboration de **polyuréthanes réticulés** à partir d'un ester gras, d'un diester gras et d'un triglycéride porteurs de fonctions  $\alpha$ -hydroxycétone (collaboration avec l'équipe CASYEN de l'ICBMS). L'apport de la fonction  $\alpha$ -cétone sur la réactivité du polyol vis-à-vis du réactif isocyanate n'est que modeste par rapport à des dérivés présentant un groupement alcool isolé sur la chaîne (huile de ricin) et alcool associé à une autre fonction alcool (triglycéride 1,2-diol). Néanmoins, la présence d'interactions intramoléculaires provenant des groupements cétone a permis d'exacerber la stabilité thermique des matériaux PU et d'élaborer des PU réticulés souples par plastification interne comme dans le cas des résines phénoliques.

Cette thèse a ainsi démontré l'apport des phénols lipidiques tels que le cardanol et des chaînes grasses dans l'amélioration de la stabilité thermique et de la souplesse des matériaux polymères.

**Mots clefs :** Huile végétale, cardanol, bio-sourcé, plastifiant, PVC, résine phénolique, polyuréthane.

## Valorization of cardanol and lipidic acids or aldehydes in the field of polymer materials

One of the main challenges in the field of polymers is the substitution of oil-based molecules for the development of monomers, polymers and polymer additives. The topic of this thesis is focused on the valorization of bio-sourced molecules and particularly cardanol and vegetable oil derivatives. Since the scope of polymers is broad, we have chosen to focus on the following three major issues.

At first, we were interested in the **plasticization of PVC**, which is most often carried out by phthalates, a family of oil-based esters strongly suspected to be endocrine disruptors. Alternative additives were thus synthesized by simple chemical reactions from cardanol and fatty esters. Good thermal stabilities and satisfactory plasticizing properties were reached. Finally, toxicity and ecotoxicity tests have demonstrated the absence of a disruptive impact on the secretion of sex hormones and the non-toxicity towards the environment of these bio-sourced plasticizers.

In a second step, we were interested by the chemistry of phenolic resins usually prepared from phenol and formaldehyde, two molecules classified as CMR substances. Thus, a bio-sourced phenol, cardanol, and a bio-sourced aldehyde, nonanal, were reacted to reach **flexible phenolic resins**. This peculiar property is the result of internal plasticization of the pendant lipid chains within the polymer network. By this example, the interest of vegetable oil derivatives for the production of flexible materials was demonstrated. Finally, a compromise between the flexibility of phenolic resins and their chemical and thermal resistances was reached.

Finally, we turned to the development of **crosslinked polyurethanes** from a fatty ester, a fatty diester and a triglyceride exhibiting  $\alpha$ -hydroxyketone functions (collaboration with the CASYEN team of the ICBMS). The contribution of the  $\alpha$ -ketone function on the reactivity of the related to the isocyanate reagent is only modest compared to isolated alcohol type derivatives (castor oil) and alcohol associated with another alcohol function (triglyceride 1,2-diol). Nevertheless, the intramolecular interactions from ketone groups enhance the thermal stability of the PU materials and develop flexible crosslinked PUs by internal plasticization, as shown for phenolic resins.

This thesis brings out the advantages provided by the use of lipid phenols such as cardanol and fatty chains for the improvement of thermal stability and flexibility of polymer materials.

**Key words:** Vegetable oil, cardanol, bio-sourced, plasticizer, PVC, phenolic resin, polyurethane

## Sommaire

<b>Abréviation</b> .....	9
<b>Introduction générale</b> .....	15
<b>Chapitre 1 : Introduction bibliographique</b> .....	21
I) Introduction.....	23
II) Ressources renouvelables et chimie verte.....	24
1- Chimie verte .....	24
2- La biomasse en chimie .....	27
3- Les lipides : matières premières renouvelables.....	28
III) Chimie et rôle du cardanol et des huiles végétales dans le domaine des polymères .....	32
1-Fonctionnalisation du cardanol et des huiles végétales .....	32
a-Par modification de la fonction ester.....	32
b- Par modification des doubles liaisons.....	34
c- Cas particulier de la modification de la fonction hydroxy du phénol.....	40
d- Par modification du cycle aromatique du phénol.....	41
2-Huiles végétales et cardanol, synthons de choix pour les polymères .....	42
A) Utilisation des huiles végétales dans le domaine des polymères.....	42
a) Polyuréthanes à base d'huiles végétales.....	43
b) Les huiles végétales dans la synthèse de polyesters.....	44
c) Polyéthers à base d'huiles végétales.....	45
d) Synthèse de polyoléfines et d'oligomères d'huiles végétales.....	46
e) Synthèse de résines époxy à partir d'huiles végétales.....	48
f) Les huiles végétales comme additifs de formulation.....	49
B) Le cardanol .....	50
a) Le cardanol, précurseur de polyols pour polyuréthanes .....	50
b) Cardanol et résines thermodurcissables.....	51
c) Autres polymères à partir du cardanol.....	52
d) Le cardanol comme additif de formulation .....	52
<b>Références</b> .....	55
<b>Chapitre 2: Plastifiants bio-sourcés à base de cardanol et d'acides gras pour PVC</b> .....	65
I) Généralités sur les plastifiants .....	67
II) Les différents types de plastifiants.....	69

a) Phtalates et problématique associée .....	69
b) Les plastifiants bio-sourcés .....	71
b-1) Les plastifiants dérivés de l'acide citrique .....	72
b-2) Les plastifiants provenant des sucres .....	73
d-3) Les plastifiants dérivés d'huiles végétales .....	73
III) Synthèse et caractérisation de plastifiants non perturbateurs endocriniens à base de cardanol pour la substitution des phtalates dans la formulation de PVC souple .....	75
IV) Etudes complémentaires sur les plastifiants à base de cardanol .....	98
1) Etude de l'influence du ratio PVC-plastifiant sur les propriétés finales du matériau plastifié .....	98
a) Influence du ratio plastifiant-PVC sur les propriétés mécaniques .....	99
b) Influence du ratio de plastifiant-PVC sur les propriétés thermiques.....	100
2) Etude de la plastification du PLA par CEC18 :1Ep .....	101
a) Mise en œuvre du PLA .....	102
b) Caractérisation de la plastification du PLA.....	102
c) Stabilité thermique du PLA plastifié par CEC18:1Ep.....	103
V) Conclusion du chapitre .....	105

### **Chapitre 3 : Résines phénoliques souples à base de cardanol et de nonanal.....**

I) Généralités .....	113
1) Les précurseurs des résines phénoliques.....	113
A) Le phénol et ses dérivés.....	113
B) Le formaldéhyde et ses dérivés .....	114
2) Synthèse des résines phénoliques .....	115
A) Réactivité des précurseurs formaldéhyde et phénol.....	115
B) Résines de type résole .....	116
C) Résines de type Novolaque .....	119
II) Problématique des résines phénoliques .....	121
1) Substitution du formaldéhyde .....	122
2) Substitution du phénol.....	124
III) Réseaux phénoliques souples sans formaldéhyde à base de cardanol .....	128
IV) Conclusion du chapitre .....	143

### **Chapitre 4 : Polyuréthanes thermodurcissables à partir de polyols lipidiques bio-sourcés.....**

149

I) Généralités .....	151
A) Historique et définitions .....	151
B) Marché des polyuréthanes .....	152
C) Réglementation des polyuréthanes.....	153
II) Synthèse des polyuréthanes .....	154
A) Chimie et rôle du précurseur isocyanate.....	154
B) Le rôle des polyols.....	157
C) Les catalyseurs pour la synthèse de polyuréthanes.....	159
D) La réaction eau-isocyanate .....	162
III) Les huiles végétales, source de polyols bio-sourcés .....	164
IV) Synthèse des composés $\alpha$ -hydroxycétone lipidiques.....	170
V) Résumé et Publication .....	172
VI) Conclusion.....	187
<b>Méthodes</b> .....	193
I) Matériel et méthodes de synthèse .....	195
1- Synthèse des plastifiants.....	195
2- Elaboration des films plastifiés .....	195
3- Synthèse d'une résine phénolique .....	196
4- Extrudeuse et Presse à chaud .....	196
5- Chromatographie préparative sur colonne de silice.....	197
II) Caractérisations structurales.....	198
1- Chromatographie sur couche mince (CCM) .....	198
2 -Analyse spectroscopique (FTIR) .....	198
3- Chromatographie d'exclusion stérique (CES).....	198
4- Résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	199
5- Taux de gonflement et fraction d'insoluble .....	201
III) Analyses thermiques .....	202
1- Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	202
2- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	202
IV) Analyses mécaniques.....	202
1- Traction .....	202
2- Analyse mécanique dynamique (DMA).....	203
3- Dureté .....	203
V) Rhéologie .....	203



VI) Angle de contact .....	203
VII) Calcul d'économie d'atome et du facteur E .....	204
<b>Conclusion générale</b> .....	209
<b>Annexes</b> .....	215

# Abréviations



## Abréviations

---

<b>ACV</b>	Analyse du Cycle de Vie
<b>ADMET</b>	Réaction de métathèse de diènes acycliques
<b>AE</b>	Economie d'atome
<b>APTS / pTSA</b>	Acide <i>para</i> -toluène sulfonique/ <i>p-toluene sulfonic acid</i>
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing Material</i>
<b>ATG/TGA</b>	Analyse thermogravimétrique / <i>thermogravimetric analyzer</i>
<b>ATG-MS</b>	Analyse thermogravimétrique couplé spectromètre de masse
<b>ATR</b>	Réflectance totale atténuée / <i>attenuated total reflectance</i>
<b>ATRP</b>	<i>Atom Transfer Radical Polymerisation</i>
<b>BBzP</b>	Butyl benzyl phthalate
<b>BPO</b>	Peroxyde de benzoyle
<b>CCM</b>	Chromatographie sur couche mince
<b>CES/SEC</b>	Chromatographie par exclusion stérique/ <i>size exclusion chromatography</i>
<b>CMR</b>	Cancérogène Mutagène Reprotoxique
<b>CNSL</b>	<i>Cashew nutshell liquid</i>
<b>CO</b>	Huile de ricin / <i>castor Oil</i>
<b>CPRG</b>	Chlorophenol red-b-D-galactopyranoside
<b>DAK</b>	Diester alpha-hydroxycétone
<b>DCN</b>	Dimère cardanol-nonanal
<b>DEHP</b>	2-bis(2-éthylhexyl)phtalate
<b>DEHT</b>	Di-(2-éthylhexyl)téréphtalate
<b>DEP</b>	Diéthyl phthalate
<b>DGEBA</b>	Diglycidyl éther de bisphénol A
<b>DIDP</b>	Didocyl phtalate
<b>DINP</b>	Diisononyl phtalate
<b>DMA</b>	Analyse mécanique dynamique/ <i>Dynamic mechanical analysis</i>
<b>DMAP</b>	4-diméthylaminopyridine
<b>DMF</b>	<i>N, N</i> -diméthylformamide
<b>DMSO</b>	Diméthylsulfoxyde
<b>DNOP</b>	Di-n-octyl phtalate
<b>DSC</b>	Calorimétrie différentielle à balayage / <i>differential scanning calorimeter</i>
<b>EATOS</b>	<i>Environmental Assessment Tool for Organic Synthesis</i>
<b>EC50</b>	Concentration effective 50%
<b>ECHA</b>	<i>European chemicals agency</i>
<b>EDC</b>	Ethyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide
<b>EPA</b>	Agence américaine pour la protection de l'environnement
<b>EQ</b>	Quotient environnement

<b>ESBO</b>	Huile de soja époxydée
<b>FDA</b>	<i>Food and Drug Administration</i>
<b>FTIR</b>	Analyse spectroscopique infra-rouge par transformée de Fourier/ <i>Fourier-transform infra-red spectroscopy</i>
<b>GREENSCOPE</b>	<i>Gauging Reaction Effectiveness for the Environmental Sustainability of Chemistries with a multi-Objective Process Evaluator</i>
<b>HDI</b>	Diisocyanate d'hexaméthylène
<b>HMF</b>	Hydroxyméthylfurfural
<b>HMTA</b>	Hexaméthylènetétramine
<b>HRP</b>	<i>Horse Radish Peroxidase</i>
<b>ICBMS</b>	Institut de Chimie et de Biochimie Moléculaire et supramoléculaire
<b>IPDI</b>	Diisocyanate d'isophorone
<b>ISO</b>	<i>International organisation for standardization</i>
<b>ITE</b>	Institut pour la Transition Energétique
<b>IUPAC</b>	Union internationale de chimie pure et appliquée
<b>MAK</b>	Monoester alpha-hydroxycétone
<b>m-CPBA</b>	Acide chloroperbenzoïque
<b>MDI</b>	Diisocyanate de diphenylméthylène MMA : méthacrylate de méthyle
<b>MeOH</b>	Méthanol
<b>MR</b>	Ricinéate de méthyle
<b>MS</b>	Spectromètre de masse/ <i>mass spectrometer</i>
<b>NIPU</b>	Polyuréthane sans isocyanate
<b>NOEC</b>	<i>No Observed Effect concentration</i>
<b>OSA</b>	Oligo(isosorbide adipate)
<b>PCL</b>	Polycaprolactone
<b>PET</b>	Poly(téréphtalate d'éthylène)
<b>PVAc</b>	Poly(acétate de vinyle)
<b>PCN</b>	Prépolymère cardanol-nonanal
<b>PG</b>	Polyglycérol
<b>PIVERT</b>	Picardie Innovation Végétale Enseignement et Recherche Technologique
<b>PLA</b>	Acide polylactique
<b>pMDI</b>	<i>Para</i> -diisocyanate de diphenylméthylène
<b>ppm</b>	Partie par million
<b>PU</b>	Polyuréthane
<b>PVC</b>	Poly(chlorure de vinyle)
<b>REACH</b>	<i>Registration, Evaluation, Autorisation and restriction of CHemicals</i>
<b>RCN</b>	Résine cardanol-nonanal

<b>RMN/NMR</b>	Résonance magnétique nucléaire/ <i>Nuclear magnetic resonance</i>
<b>ROMP</b>	Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse
<b>SBP</b>	<i>Soy Bean Peroxidase</i>
<b>SDH</b>	Isosorbide dihexanoate
<b>SE<sub>Ar</sub></b>	Substitutions électrophiles aromatiques
<b>SOS</b>	Oligo(isosorbide subérate)
<b>TAG</b>	Triacylglycérol
<b>TAK</b>	Triglycéride alpha-hydroxy-cétone
<b>TD</b>	Triglycéride diol
<b>TDI</b>	Diisocyanate de toluène
<b>T<sub>g</sub></b>	Température de transition vitreuse
<b>TOTM</b>	Tris-2-éthylhexyl trimellitate
<b>UV</b>	Ultra-violet
<b>YES/YAS</b>	<i>Yeast Estrogen Screen/ Yeast Androgen Screen</i>



# Introduction générale





# Introduction générale

---

Depuis le XIX<sup>e</sup> siècle, l'industrie des polymères ne fait que croître et se diversifier. De nos jours, nous rencontrons dans tous les produits qui nous entourent ce que communément nous appelons des « plastiques ». Faciles et rapides à produire, présentant des propriétés diverses comme la mémoire de forme ou la piézo-électricité, les polymères de synthèse ont séduit aussi bien le monde industriel que les consommateurs dans leur vie quotidienne. Malgré ces nombreux aspects positifs, les polymères cachent une part d'ombre. Souvent issus de l'industrie pétrolière qui reste polluante et utilise des ressources non renouvelables, certains polymères de synthèse sont sujets à des normes sanitaires dues à leur toxicité. De plus, leur consommation qui augmente de façon fulgurante pose la question de leur traitement en tant que déchet. Les chercheurs s'intéressent à des alternatives afin de réduire au maximum la toxicité de ces produits et favorisent l'utilisation de ressources renouvelables ou issues du recyclage des déchets.

C'est dans ce contexte de la valorisation de bio-ressources que s'inscrit cette thèse financée par l'Institut de Transition Energétique P.I.V.E.R.T. (Picardie Innovation Végétale Enseignement et Recherche Technologique). Fondé en 2011 et porté par la société du même nom, la SAS PIVERT, l'ITE P.I.V.E.R.T. se propose de créer une bioraffinerie oléagineuse et de développer la chimie du végétal dans une logique de valorisation de la plante entière. Financé en partie par l'Etat français, PIVERT est une passerelle entre la recherche académique et la recherche industrielle. La SAS PIVERT développe des projets de recherche et de développement, et offre des prestations, allant de problématiques agricoles, comme celle de la nutrition et la santé des plantes, à la conception de procédés pour la synthèse et l'exploitation des huiles végétales. Cette thèse s'inscrit dans le projet BIOALDEHYDES, qui consiste à valoriser des synthons chimiques provenant d'huiles végétales pour diverses applications dans le domaine des polymères. Ce projet a été mené en collaboration avec le laboratoire de recherche de l'ICBMS (Institut de Chimie et de Biochimie Moléculaire et Supramoléculaire) de Lyon qui est représenté par le Prof. Marc Lemaire et le Dr. Nicolas Duguet.

Le travail de thèse est centré sur diverses voies exploratoires de valorisation de dérivés d'esters gras ou d'aldéhydes lipidiques. Pour la bonne compréhension de la structure de ce manuscrit, il est à noter que chacun des quatre chapitres est indépendant des autres. Après une première partie purement bibliographique, les trois autres chapitres sont composés d'un état

de l'art lié au domaine d'application visé et d'une présentation des résultats sous la forme de publications acceptées, soumises ou en cours de soumission.

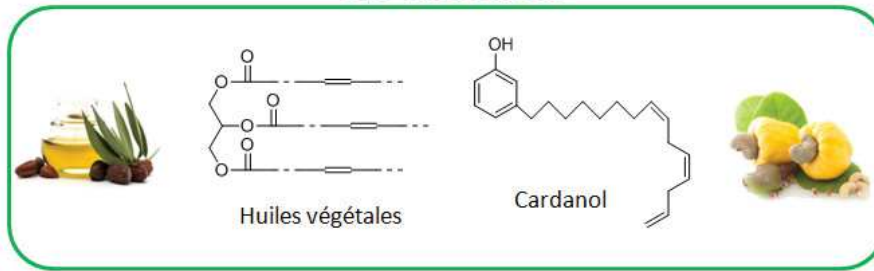
Le **chapitre 1** s'intéresse dans un premier temps à la place de la chimie verte et de la chimie du végétal dans notre façon actuelle de produire des molécules et des matériaux. Dans un second temps, un zoom est fait sur la chimie du cardanol, des huiles végétales et de leurs applications dans le domaine des polymères.

Après une introduction sur la plastification du poly(chlorure de vinyle) (PVC), le **chapitre 2** décrit l'utilisation du cardanol et d'esters gras pour la synthèse de plastifiants bio-sourcés et non toxiques. A partir de ces plastifiants, des formulations de PVC ont été réalisées. Les propriétés des matériaux PVC plastifiés ont ensuite été comparées à celles de plastifiants commerciaux en vue de leur future substitution.

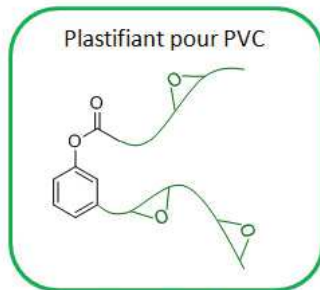
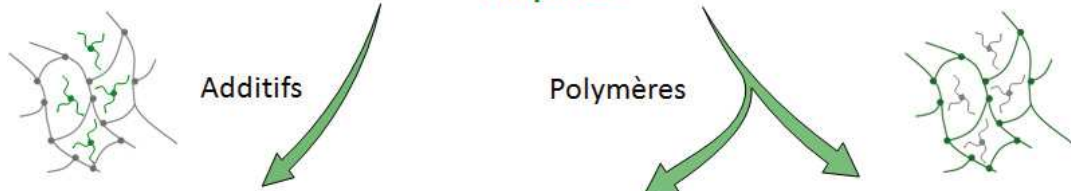
Le **chapitre 3** détaille la synthèse de résines phénoliques à partir du nonanal, aldéhyde bio-sourcé, et du cardanol. L'ambition est, ici, d'utiliser la chimie des phénoliques en remplaçant le formaldéhyde et le phénol par ces briques élémentaires provenant du monde végétal et possédant une chaîne alkyle afin d'obtenir des résines phénoliques souples.

Enfin, le **chapitre 4** se focalise sur l'utilisation de nouveaux diols et polyols, issus d'huiles végétales, pour la synthèse de matériaux thermodurcissables monolithiques polyuréthane. La particularité de ces polyols est de posséder, en alpha de la fonction hydroxyle, une fonction cétone. L'influence de cette fonction sur la réactivité du polyol ainsi que les propriétés finales des matériaux y sont discutées.

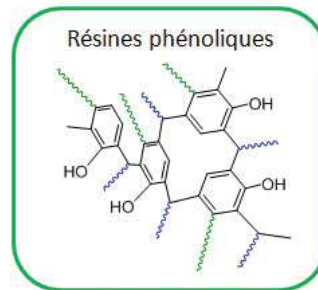
## Bio-ressources



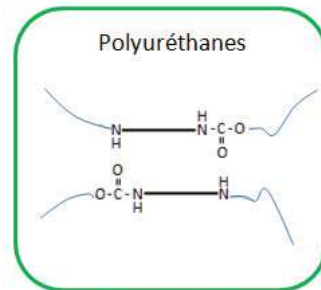
### Chapitre 1



### Chapitre 2



### Chapitre 3



### Chapitre 4



# Chapitre 1

Introduction bibliographique



# Chapitre 1 : Introduction bibliographique

## I) Introduction

Dans le contexte actuel de réchauffement climatique et de l'accès de plus en plus complexe aux ressources fossiles, de nombreux challenges scientifiques émergent et particulièrement dans le domaine de la chimie. On observe une tendance qui se généralise face à cette crise écologique quel que soit le domaine applicatif visé. Qu'il s'agisse de l'alimentation humaine et animale ou bien du domaine de l'énergie, la chimie cherche à être la plus en accord possible avec son environnement, basée sur des ressources naturelles, non dangereuses et renouvelables tout en suivant le mieux possible l'axe proposé par Anastas et Warner<sup>1</sup> lors de la présentation du concept de chimie verte et de ses 12 principes résumés sur la **Figure I-1**.



Figure I-1 : Les douze principes de la chimie verte

Depuis cette idée récente, datant de moins d'un demi-siècle, de nombreuses initiatives, qu'elles soient scientifiques ou politiques, ont émergé comme la création, en 2006, du règlement européen REACH (*Registration, Evaluation, Autorisation and restriction of Chemicals*) afin de limiter l'utilisation des substances et formulations toxiques sur le marché européen et d'identifier la dangerosité des nouvelles avant leur mise sur le marché. On note également l'apparition de journaux spécialisés tels que *Green Chemistry* et *Sustainable*



*Chemistry and Engineering*, de centres de recherche ou d'instituts d'excellence comme P.I.V.E.R.T. (Picardie Innovation Végétale Enseignement et Recherche Technologique) dont l'ambition est de créer une bio-raffinerie oléagineuse.

De nos jours, omniprésente et inhérente à notre façon de manipuler, la chimie verte et la chimie du bio-sourcé n'en sont qu'à leur début. Il est évident que satisfaire chaque principe est à la fois un objectif attrayant et nécessaire mais est, aussi, source de nombreux verrous scientifiques difficiles à surmonter.

Cette thèse s'inscrit dans l'objectif d'utiliser et de valoriser au mieux les matières premières renouvelables issues du monde végétal. L'objectif est de proposer des alternatives efficaces aux molécules pétro-sourcées déjà existantes dans le monde des polymères. Nous avons choisi des voies de synthèse et des procédés propres, en respectant au mieux le cadre de la chimie dite verte.

## II) Ressources renouvelables et chimie verte

### 1- Chimie verte

Depuis ces vingt-cinq dernières années, la chimie verte a eu un réel impact dans le monde académique et industriel. C'est une réelle prise de conscience qui secoue le monde de la chimie. D'un point de vue sanitaire et à l'échelle planétaire, à la fois pour l'homme et l'animal, la réduction de la pollution est un enjeu majeur. Le nombre de problèmes endocriniens, de maladies pulmonaires ou cas de cancers est actuellement en pleine croissance. La pollution des sols et des eaux, ainsi que le réchauffement climatique projettent la Terre dans une crise écologique certaine.

Cette crise a aussi une réalité économique. En effet, la difficulté d'accès aux ressources pétrolières, dites fossiles, et la gestion des déchets produits par l'Industrie force à chercher une autre façon de produire. Un équilibre se doit d'être mis en place entre le développement économique, l'équité sociale et l'impact sur l'environnement afin de satisfaire au mieux les besoins des futures générations. C'est à travers cette problématique que le concept de développement durable est apparu, défini comme *un développement qui prend en compte le besoin de la génération actuelle sans compromettre aux générations suivantes de pouvoir satisfaire les leurs*<sup>2</sup>. Le développement durable repose sur trois piliers, appelés aussi les trois P : Planète, Personne, Profit et est illustré sur le diagramme de Venn (**Figure I-2**)<sup>3</sup>.

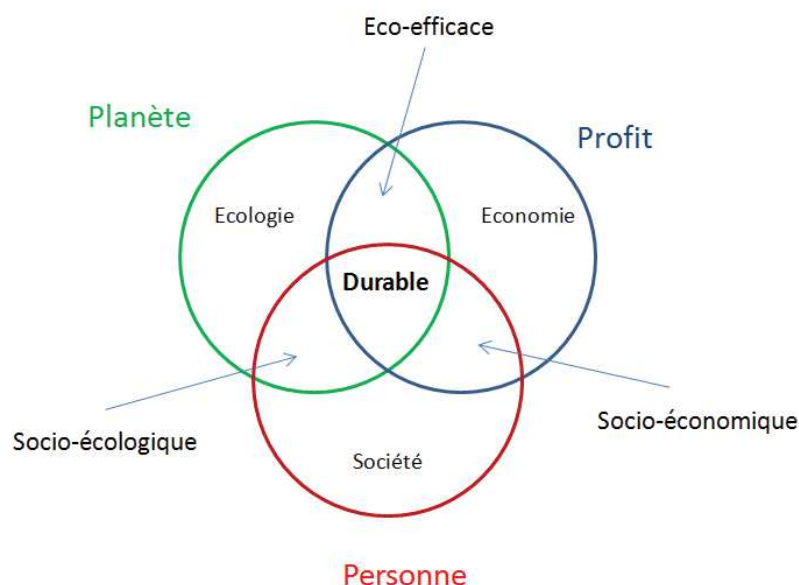


Figure I-2: Diagramme de Venn des trois piliers du développement durable

Afin d'être mieux appréhendée et applicable à l'industrie, la chimie verte se doit d'être quantifiable. Pour ce faire, plusieurs outils ont été mis en place comme le facteur d'économie d'atome (AE) et le facteur E. Le **facteur AE**, proposé par Trost en 1991 <sup>4</sup> est calculé en divisant la masse molaire des molécules désirées par la masse molaire de toutes les molécules mises en jeu lors de la réaction, aussi bien réactif que produit. L'intérêt de l'AE est de permettre une évaluation rapide, avant même de tester la réaction, et de pouvoir déterminer la quantité des déchets générés. Plus la valeur AE s'approche de 100%, meilleure est l'économie d'atome.

Le **facteur E** diffère de l'AE, notamment sur deux grands points. Il sert à calculer la quantité réelle de déchets produits. Dans le calcul de E sont pris en compte le rendement des réactions et les autres espèces chimiques qui permettent la mise en œuvre de la réaction, c'est-à-dire par exemple, les solvants ou les produits utilisés en préparation, purification, etc. La seconde différence est que contrairement à l'AE qui ne s'applique qu'à une réaction, le facteur E, peut très bien s'appliquer à une synthèse multi-étape. De plus, E est très lié à la définition même de déchet, qui est, dans ce cas précis, tout produit autre que celui désiré. Bien entendu, l'utilisation de l'eau, qui peut être recyclée, peut peser un certain poids dans la balance, c'est pourquoi il arrive régulièrement de calculer deux facteurs E, l'un prenant compte l'eau comme un déchet, l'autre on ne considérant pas l'eau dans la réaction. De plus, utiliser des catalyseurs recyclables ou valoriser les autres produits de réaction, les faisant ainsi passer de déchets à produits visés, aide à réduire la valeur finale de E. Cela est, par ailleurs, en parfaite

adéquation avec les principes de la chimie verte. Il est bien de noter aussi que plus la valeur de E s'approche de 0, plus la voie de synthèse peut être considérée comme verte.

Le reproche que l'on peut faire au facteur E, est de se focaliser sur l'idée de déchet sans se préoccuper de l'impact en amont ou en aval des produits utilisés et de leur potentielle toxicité intrinsèque pour l'être humain ou l'environnement. Au fur et à mesure des années est apparu ce qu'on appelle le **quotient environnement (EQ)**. Il s'agit d'ajouter à E un facteur Q jugeant de l'impact du produit sur l'environnement ou sur la santé. Cependant, la valeur de Q est arbitraire et seuls certains critères peuvent être pris en compte, au détriment d'autres. Chacun tente de parfaire cette évaluation et le développement d'outils continue de progresser. Par exemple, Eissen et Metzger<sup>5</sup> ont développé **EATOS** (*Environmental Assessment Tool for Organic Synthesis*) prenant en compte les dangers sur la santé, la bioaccumulation et l'écotoxicité des produits de départ et des produits finaux de la synthèse. De son côté, Aken a introduit l'**Ecoscale** qui prend en compte de façon semi-quantitative, à la fois l'impact sur l'environnement et la santé, et les coûts économiques liés aux ressources et aux procédés mis en œuvre<sup>6</sup>.

Un autre outil a vu le jour ces dernières années afin d'appréhender au mieux l'impact du développement d'un produit. En effet, se limiter à la simple étape de la synthèse permet uniquement d'évaluer la face émergée de l'iceberg. Pour aller plus loin, on peut prendre en compte la fabrication ou l'extraction des matières premières nécessaires, la façon dont elles sont acheminées et la façon dont les produits seront transformés une fois leur utilisation primaire terminée. Cet outil est appelé **Analyse du Cycle de Vie (ACV)**. L'ACV prend en compte de très nombreux paramètres et sa méthodologie est définie par la norme ISO 14040:2006. Plusieurs industriels comme GSK ou BASF ont développé leur propre ACV montrant l'importance de cet outil et son intérêt pour le développement de la chimie verte dans le monde de l'industrie. L'EPA (l'agence américain pour la protection de l'environnement) a elle-même développé l'outil **GREENSCOPE** (*Gauging Reaction Effectiveness for the Environmental Sustainability of Chemistries with a multi-Objective Process Evaluator*). GREENSCOPE se base sur les quatre E (environnement, énergie, efficacité et économie) et permet de comparer différentes réactions ou procédés afin d'évaluer laquelle ou lequel est la ou le plus durable<sup>7</sup>.

Depuis Anastas et Warner, du chemin a été parcouru dans le domaine de la chimie afin de réaliser des produits plus sûrs et plus respectueux de l'environnement. Néanmoins, le travail en amont de la réaction est important et le contexte des matières premières fossiles a mis en avant le réel intérêt de l'exploitation des bio-ressources.

## 2- La biomasse en chimie

Les agro-ressources étaient majoritairement utilisées avant le 20<sup>ème</sup> siècle avant d'être remplacée par l'utilisation du pétrole et de ses dérivés. Cette exploitation intensive du pétrole, l'augmentation des besoins et de la consommation ainsi que les tensions géopolitiques ont entraîné progressivement l'augmentation de leur prix et de la détérioration des conditions environnementales de notre planète. C'est dans ce contexte que l'utilisation de la biomasse retrouve un réel intérêt, permettant de pallier aux problèmes liés à l'approvisionnement en ressources pétrolières. De plus, grâce à son importante diversité moléculaire, la biomasse apparaît comme une puissante « boîte à outils » pour les chimistes. En effet, que ce soit les molécules extraites utilisées en tant que telles ou celles obtenues après transformation, les molécules bio-sourcées permettent l'élargissement de la gamme de synthons utilisables et offrent l'opportunité d'élaborer de nouveaux matériaux en partie ou à 100% bio-sourcés avec de nouvelles propriétés. L'ASTM (*American Society for Testing Material*) définit une bio-ressource comme « une matière organique dont les atomes de carbone proviennent d'une source renouvelable *via* un procédé biologique. Les bio-ressources incluent les substances animales et végétales dont le CO<sub>2</sub> est fixé grâce à la photosynthèse »<sup>8</sup>. L'ASTM définit aussi une norme permettant de déterminer le taux de carbone renouvelable dans un composé<sup>9</sup>.

Autour de la chimie du végétal, plusieurs sources de molécules sont actuellement utilisées dans le domaine des polymères. C'est le cas, par exemple, des sucres naturels et des polysaccharides, des terpènes, de la lignine et des huiles végétales et de ses dérivés lipidiques (**Figure I-3**).

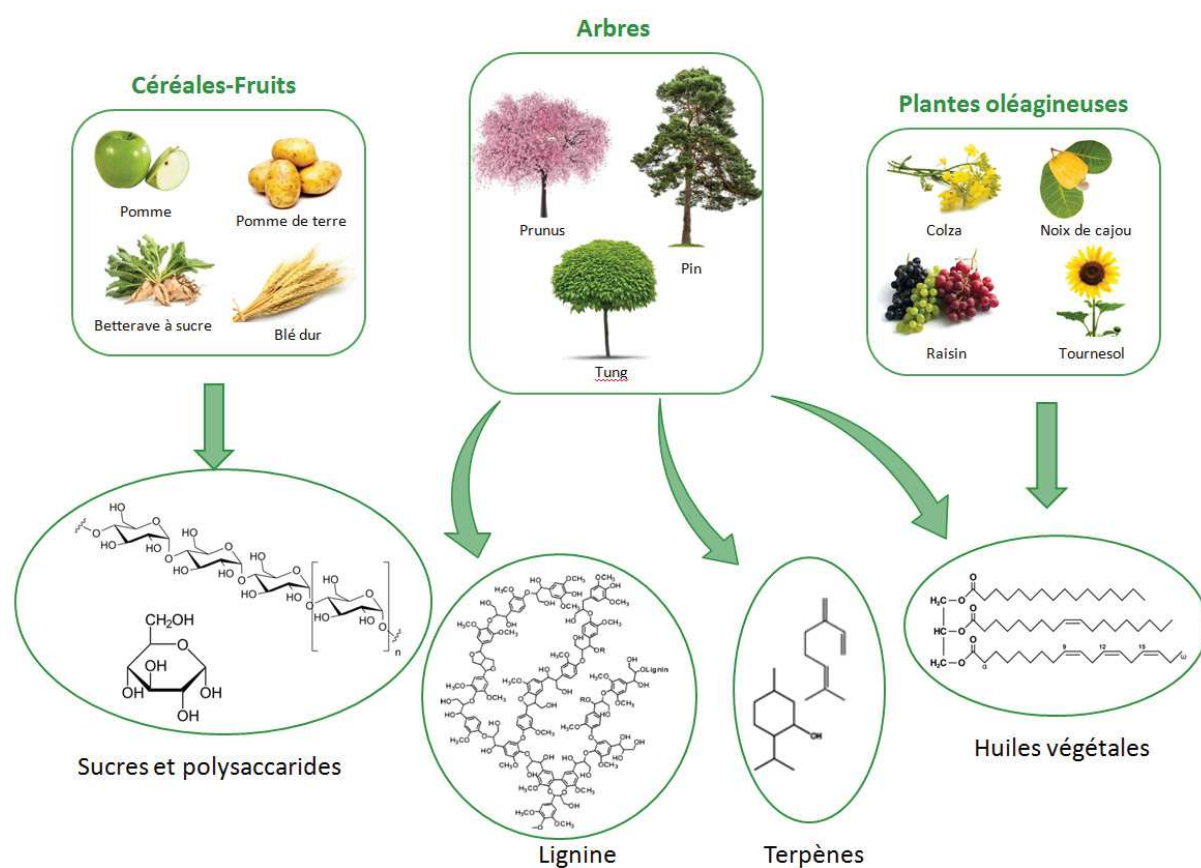


Figure I-3: Exemples de bio-ressources et de molécules bio-sourcées associées

### 3- Les lipides : matières premières renouvelables

Les lipides constituent la matière dite grasse des êtres vivants, à la fois du monde animal et du monde végétal. Ce sont des molécules généralement hydrophobes ou amphiphiles avec des structures très diversifiées. Sous forme liquide ou solide, on retrouve les composés lipidiques en grand nombre dans la chimie des polymères. Une des familles de lipides la plus utilisée est celle des huiles végétales.

Provenant de plantes oléagineuses, les huiles végétales sont une ressource renouvelable abondante avec une forte production annuelle. En 2016-2017, la production annuelle a dépassé les 180 millions de tonnes<sup>10</sup>. Les huiles végétales peuvent être classées de plusieurs façons. On peut les discriminer par rapport à la plante dont leurs graines sont issues. C'est le cas de la famille des protéagineux, graines riches en protéines provenant des légumineuses et la famille des oléagineux, faibles en protéine mais très riches en matières grasses et les huiles algales. Un peu à part, le soja est classé comme oléo-protéagineux. Les huiles végétales peuvent aussi être différenciées par leur composition chimique. Une huile

végétale est composée majoritairement (90-99%) de triglycérides (TAG pour triacylglycérol), molécules constituées d'acides gras liés à une molécule de glycérol (**Figure I-4**) et de 1 à 5 % de phospholipides et d'insaponifiables. Des cas particuliers existent comme certaines huiles algales, composées d'un diglycéride et d'une groupement phosphate<sup>11</sup>.

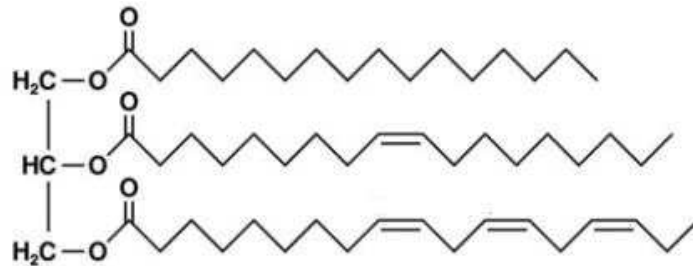


Figure I-4: Structure chimique d'un triglycéride

Les huiles les plus courantes contiennent des acides gras dont la structure varie de 14 à 22 carbones et peuvent présenter entre 0 et 3 insaturations. Les huiles insaturées sont les plus abondantes et sont classées selon leur taux de doubles liaisons qui sont responsables de la capacité de l'huile à s'oxyder et à réticuler en présence d'air. Cette capacité est appelée « siccativité ». Pour décrire la composition des huiles, on utilise une nomenclature du type « C a : b » avec a le nombre d'atomes de carbone constituant la chaîne grasse et b le nombre d'insaturations présentes sur cette chaîne. Chaque huile végétale est composée d'un mélange de différents acides gras dont la composition varie. Cette composition est connue et est répertoriée dans le **Tableau I-1**.

Tableau I-1 : Composition des huiles végétales en acides gras

Acides gras	Huile de lin (%)	Huile de palme %	Huile de colza (%)	Huile de soja (%)	Huile de tournesol (%)	Huile de ricin (%)	Huile de pépins de raisin %
<b>Myristique C14 :0</b>	0	1	0,1	0,1	0	0	0
<b>Myristoléique C14 :1</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>Palmique C16 :0</b>	5,5	44	4,1	11	6,1	0	6,7
<b>Palmitoléique C16 :1</b>	0	0,2	0,3	0,1	0	0	0,1
<b>Stéarique C18 :0</b>	3,5	4,1	1,8	4	3,9	0,1	3,8
<b>Oléique C18 :1</b>	19,1	39,3	60,9	23,4	42,6	7,4	22,5
<b>Linoléique C18 :2</b>	15,3	10	21	53,2	46,4	3,1	66
<b>Linoléinique C18 :3</b>	56,6	0,4	8,8	7,8	1	0	0,6
<b>Arachidique C20 :0</b>	0	0,3	0,7	0,3	0	0	0
<b>Béhénique C22 :0</b>	0	0,1	0,3	0,1	0	0	0
<b>Lignocérique C24 :2</b>	0	0	0,2	0	0	0	0
<b>Ricinoléique</b>	0	0	0	0	0	87	0
<b>Nbr.DL. /TAG*</b>	6,6	1,8	3,9	4,6	4,1	3	4,7

\*NBr.DL./TAG = nombre de doubles liaisons par triglycéride

Certains acides gras possèdent également certaines fonctions chimiques : hydroxyle dans le cas de l'acide ricinoléique de l'huile de ricin, ou bien oxirane pour l'acide vernolique issu de l'huile de Vernonia (**Figure I-5**).

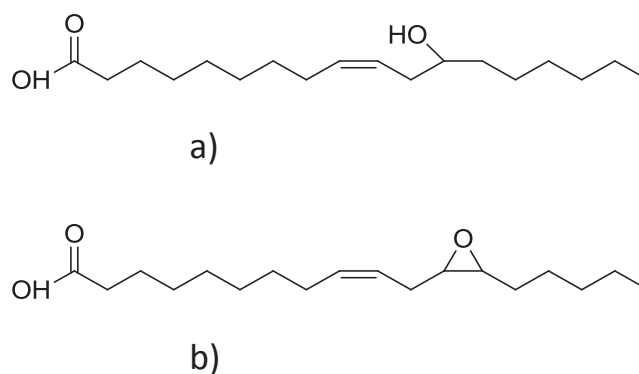


Figure I-5: Structure chimique de : a) l'acide ricinoléique, b) l'acide vernolique

Les huiles et les dérivés lipidiques sont de plus en plus importants du fait de leur large champ d'application. On les retrouve aussi bien dans les tensioactifs, les lubrifiants que les peintures. Les huiles végétales apportent, en synthèse organique, un certain nombre de fonctionnalités pour l'élaboration de monomères menant à des matériaux aux propriétés remarquables.

Un autre lipide d'intérêt est le cardanol. On le trouve dans le CNSL (*cashew nutshell liquid*) comme co-produit avec le cardol, le 2-méthylcardol et l'acide anacardique, provenant de la pyrolyse de la coque de noix de cajou<sup>12</sup>. Provenant d'Inde, du Brésil ou d'Afrique de l'est, le cardanol est un déchet de l'industrie alimentaire de la noix de cajou et sa production annuelle dépasse les 500 000 tonnes par an. Le cardanol est un phénol naturel comme l'eugénol, le gaïacol, carvacrol, le crésol et la capsaïcine comme illustré sur la **Figure I-6**.

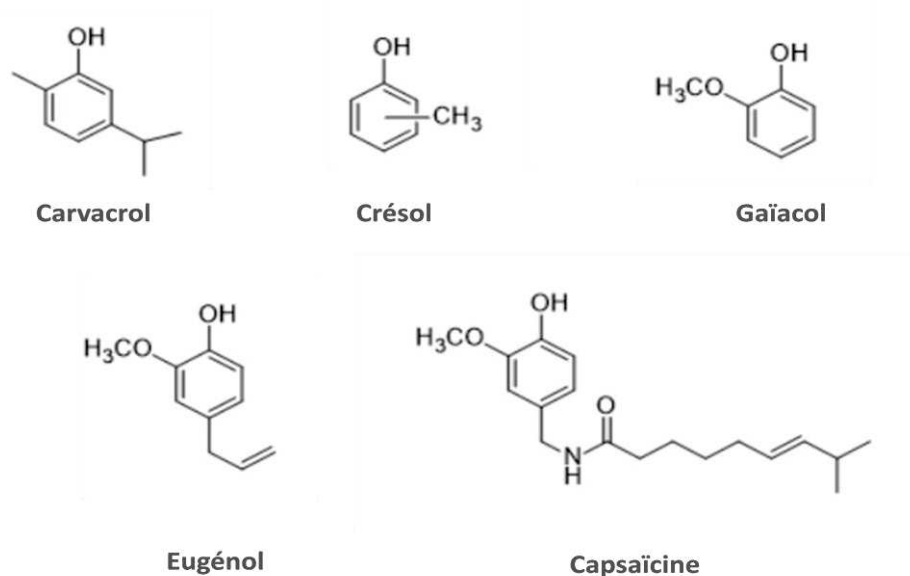


Figure I-6: Exemples de phénols naturels



Non toxique, le cardanol est constitué d'un cycle aromatique et d'une chaîne alkyle pouvant comporter jusqu'à trois insaturations (**Figure I-7**). La composition moyenne en insaturation est 48% de monoène, 16% de diène, 29% de triène et 7% de chaînes saturées. L'apport de nombreuses fonctionnalités et son caractère hydrophobe en font un candidat de choix en synthèse ou pour la formulation de matériaux polymères.

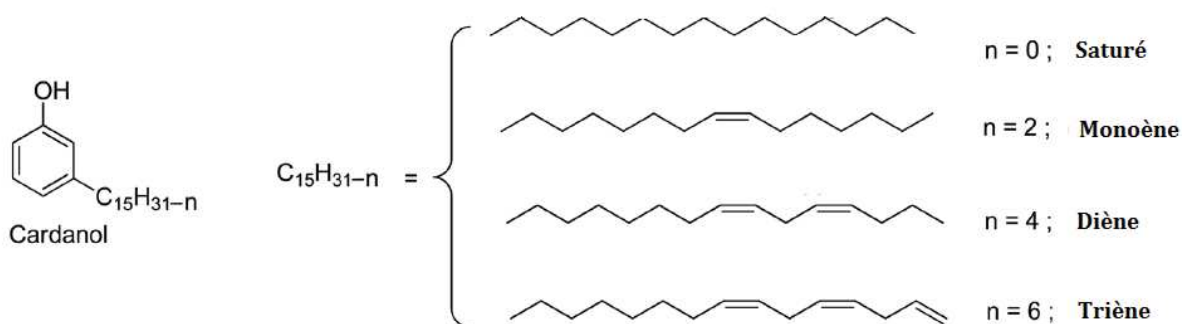


Figure I-7: Composition chimique du cardanol

### III) Chimie et rôle du cardanol et des huiles végétales dans le domaine des polymères

#### 1-Fonctionnalisation du cardanol et des huiles végétales

Les huiles végétales et le cardanol représentent des briques élémentaires particulièrement séduisantes pour la synthèse de matériaux polymères. Ceci est dû à la variété et au nombre de sites réactifs. En effet, les groupements ester, hydroxy, les insaturations et la présence d'un cycle aromatique permettent de nombreuses réactions et fonctionnalisations.

##### a-Par modification de la fonction ester

Dans le cas des huiles végétales, de nombreuses réactions au niveau des fonctions ester des triglycérides sont possibles comme cela est résumé sur la **Figure I-8**.

La fonction ester peut être hydrolysée à haute température en présence d'eau<sup>13</sup> permettant, par exemple, d'obtenir des mono- ou diglycérides, mais aussi le glycérol et l'acide gras associés à l'ester. L'hydrolyse est aussi possible à plus basse température (40 °C) à l'aide de lipases, méthode plus économique et respectueuse de l'environnement<sup>14</sup>. L'intérêt de cette réaction, outre le fait qu'elle soit possible sans agent toxique, est que toutes les molécules

qu'elle produit sont valorisables, que ce soit les acides gras ou le glycérol (réaction avec un facteur E proche de 0).

Les acides gras peuvent par ailleurs, après une étape de réduction, être transformés en alcools gras. D'autres méthodes pour obtenir des alcools gras en une étape sont envisageables comme la réduction directe en présence d' $\text{AlLiH}_4$  qui permet d'obtenir des acides gras saturés<sup>15</sup>. Quant à l'hydrogénolyse, elle permet, en présence d'un catalyseur métallique, d'obtenir les composés insaturés<sup>16,17</sup>.

La glycérolyse des huiles végétales est une autre manière d'obtenir des mono ou diglycérides. La réaction consiste à faire réagir l'huile végétale avec du glycérol en présence d'un catalyseur basique<sup>18</sup>. La réaction étant équilibrée, il faut faire varier la quantité de glycérol pour obtenir la quantité de mono-diglycéride souhaitée. Par exemple, pour obtenir 3 moles de monoglycéride, il faut faire réagir une mole de triglycéride avec deux moles de diglycéride. La catalyse enzymatique pour la glycérolyse des huiles végétales est elle aussi possible<sup>19,20</sup>.

Les triglycérides peuvent aussi fournir des esters gras *via* la réaction de *trans*-estérification avec un alcool. Cette réaction est généralement réalisée en chauffant au reflux de l'alcool à l'aide d'un catalyseur basique comme l'hydroxyde de sodium ou de potassium<sup>21</sup>. Elle peut également être catalysée à l'aide d'enzymes<sup>22</sup> ou se faire à température ambiante sous ultrasons<sup>23</sup>. Les esters méthyliques et éthyliques sont obtenus par réaction avec le méthanol ou l'éthanol, respectivement, et utilisés comme additif du biodiesel<sup>22,24,25</sup> en quantités industrielles très importantes.

La thio-estérification des huiles végétales a aussi été décrite. La réaction du triglycéride avec le 2-mercaptoéthanol conduit à des thio-esters hydroxylés<sup>15</sup>. Enfin, il est possible d'obtenir des  $\gamma$ -lactones par cyclisation à l'aide d'acide perchlorique<sup>26</sup>.

Les triglycérides peuvent aussi réagir avec des composés azotés. L'amidation des huiles végétales permet d'obtenir des amides grasses en faisant réagir l'amine avec le triglycéride en catalyse basique<sup>27,28</sup>. Des réactions d'azidation sont aussi décrites sur les acides gras menant à la formation de groupes acyle azyde<sup>29</sup>. Ces derniers, après chauffage, peuvent se réarranger en groupements isocyanate<sup>30</sup> selon un réarrangement de Curtius qui est favorisé par la présence d'un acide de Lewis<sup>31</sup>.

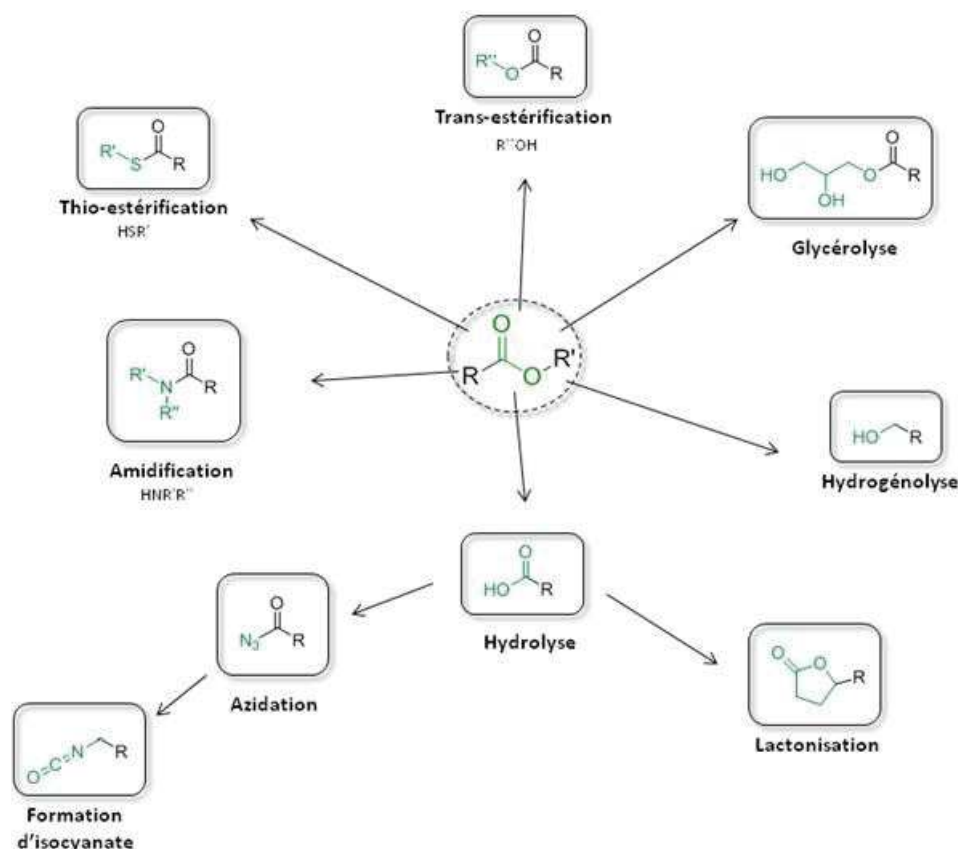


Figure I-8: Schéma récapitulatif des réactions chimiques possibles sur les groupements ester

## b- Par modification des doubles liaisons

Les insaturations présentes sur les huiles végétales et le cardanol donnent accès à de nombreuses réactions chimiques (**Figure I-9**).

En premier lieu, les insaturations des chaînes grasses peuvent réagir avec d'autres doubles liaisons, provenant d'alcènes ou même d'autres chaînes grasses. Des dimérisations sont observées comme celle du linoléate de méthyle aux alentours de 300 °C<sup>32</sup>. Des réactions de Diels-Alder sont aussi décrites entre l'huile de lin et le cyclopentadiène<sup>33</sup>, allant même jusqu'au cas d'homo-polymérisation<sup>34</sup>. A l'aide d'un catalyseur de Grubbs de génération 2, la métathèse des insaturations est, elle aussi, possible<sup>35</sup>. D'autres complexes de métaux sont efficaces comme catalyseurs de métathèse des oléfines comme les complexes de molybdène dit de Schrock<sup>36</sup>. Enfin, l'isomérisation *cis-trans* des insaturations des chaînes grasses peut aussi avoir lieu en présence de lumière, de chaleur permettant une réactivité accrue des insaturations en position *cis*<sup>37</sup> ce qui est à l'origine de la plus grande réactivité des doubles liaisons dites « conjuguées » (linoléique et linoléinique) dans des processus radicalaires.

Les doubles liaisons peuvent faire l'objet de réactions d'oxydation. Des cas d'homopolymérisation par siccation ont été observés. Il s'agit d'un phénomène d'auto-oxydation des insaturations initié par une réaction d'hydroperoxydation de carbones allyliques. Ce phénomène est à l'origine de la fabrication du linoléum, inventé et breveté par Frederick Walton en 1863. La réaction, a lieu sous UV <sup>38</sup> ou en présence de catalyseur <sup>39,40</sup>. La peroxydation des chaînes grasses a aussi été décrite <sup>41</sup>.

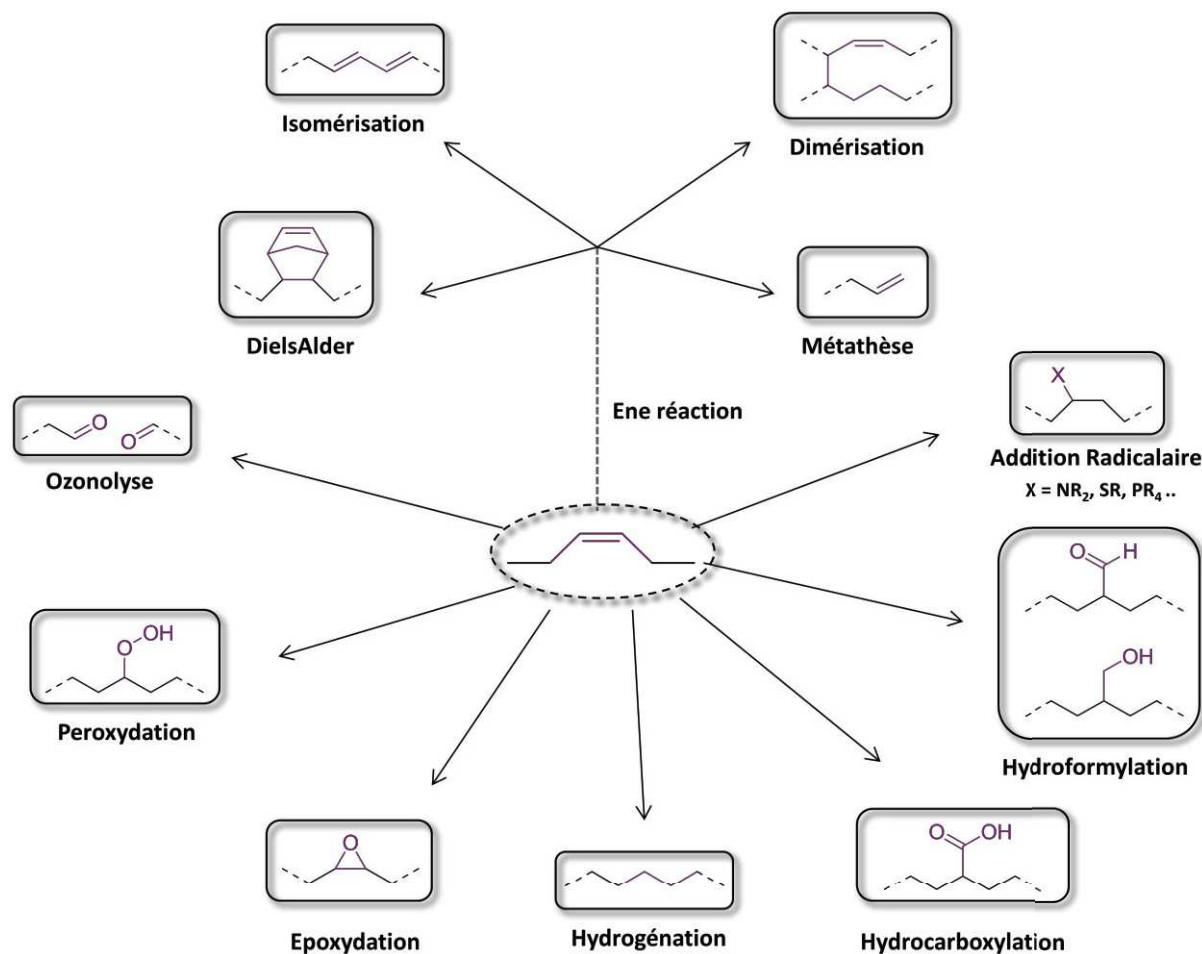
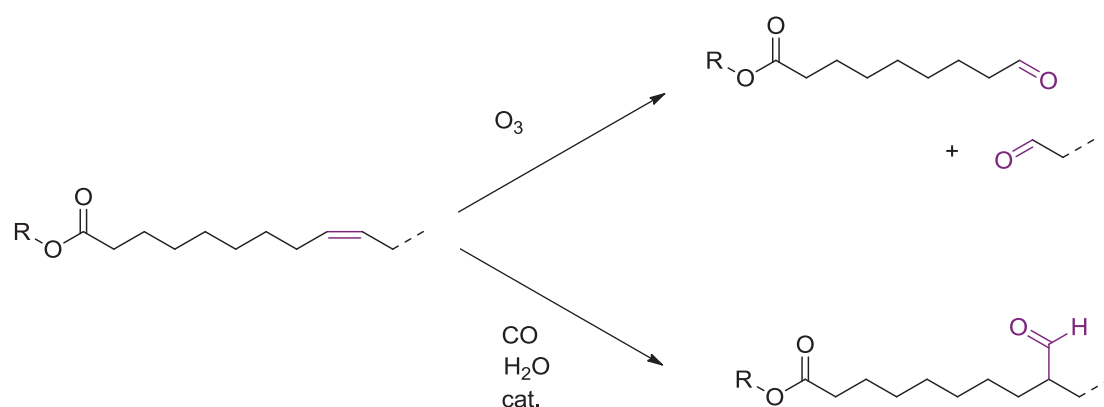


Figure I-9: Schéma récapitulatif des réactions chimiques possibles sur les insaturations

Il est possible d'obtenir des fonctions **aldéhyde** (Figure I-10) à partir de réactions d'oxydation comme l'ozonolyse qui permettent de cliver la molécule au niveau de l'insaturation. Ces réactions donnent alors accès à deux molécules fonctionnalisées en extrémité de chaîne par un **aldéhyde**<sup>42</sup>. L'ozone étant toxique et conduisant parfois à des produits hautement explosifs, des méthodes plus douces et plus « vertes » ont été entreprises avec succès <sup>43</sup>. Pour ajouter des groupements **aldéhyde** sur une chaîne grasse, il est possible

de réaliser des réactions d'hydroformylation à l'aide d'un catalyseur <sup>44</sup>. Ces **aldéhydes lipidiques** peuvent alors servir à l'élaboration de polymères ou être utilisés en tant que tels en formulation, en particulier pour leur pouvoir olfactif. Pour aller plus loin dans l'oxydation, il est possible d'obtenir des fonctions  $\alpha$ -hydroxycétone (**Chapitre 4**) ou acide carboxylique à la place d'aldéhydes *via* une réaction d'hydrocarboxylation en présence d'eau, de CO et de catalyseur <sup>45</sup>.



**Figure 10 : Méthodes d'obtention d'aldéhydes lipidiques**

Une autre réaction d'oxydation très utilisée avec les insaturations est la réaction d'époxydation. Elle peut être réalisée en présence d'un peroxyde, souvent de l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) en présence d'un catalyseur acide <sup>46</sup> ou d'acide chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) <sup>47</sup> mais aussi de lipase et dans des conditions sans solvant <sup>48</sup>. Dans le dernier cas, les conditions douces ouvrent la possibilité de nombreuses autres fonctionnalisations des chaînes lipidiques (**Figure I-11**). Il est à noter que sans modification supplémentaire, les groupements oxiranes permettent d'augmenter la polarité, la stabilité thermique et la compatibilité des chaînes grasses avec les polymères et permettent ainsi d'envisager ces molécules comme additifs dans de nombreux domaines d'application (plastification de polymères...) <sup>49</sup>.

Les insaturations permettent aussi d'obtenir des lipides fonctionnalisés par des atomes halogène, des groupements phosphorés, azotés ou thiols.

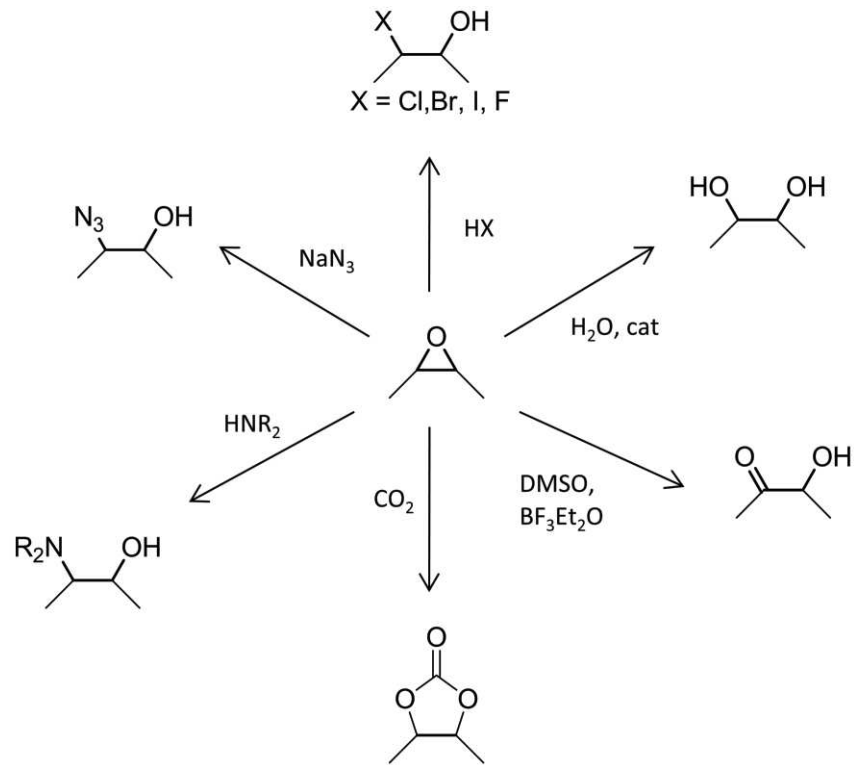


Figure I-11: Schéma des réactions possibles sur un groupement époxyde

Les huiles halogénées sont obtenues de différentes façons. L'halogénéation par addition radicalaire sur des huiles végétales a été décrite, par exemple la chloration de l'huile de tournesol à l'aide d'HCl et du peroxyde de benzoyle (BPO) <sup>50</sup> (**Figure I-12**). Des polyols lipidiques halogénés ont aussi été synthétisés en deux étapes par époxydation de la double liaison suivie de l'ouverture des cycles oxiranes en présence d'acide chlorhydrique ou bromhydrique <sup>51</sup>.

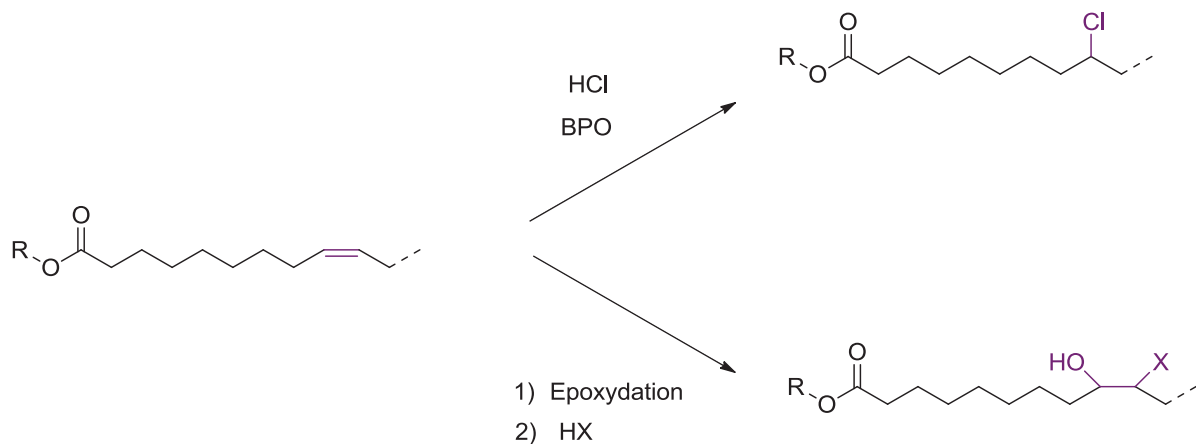
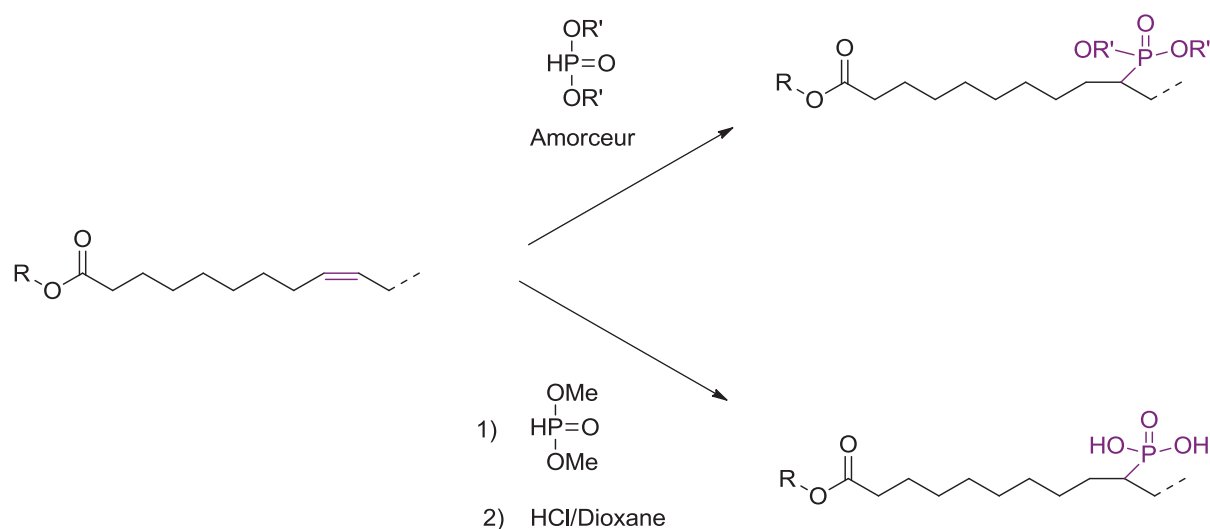


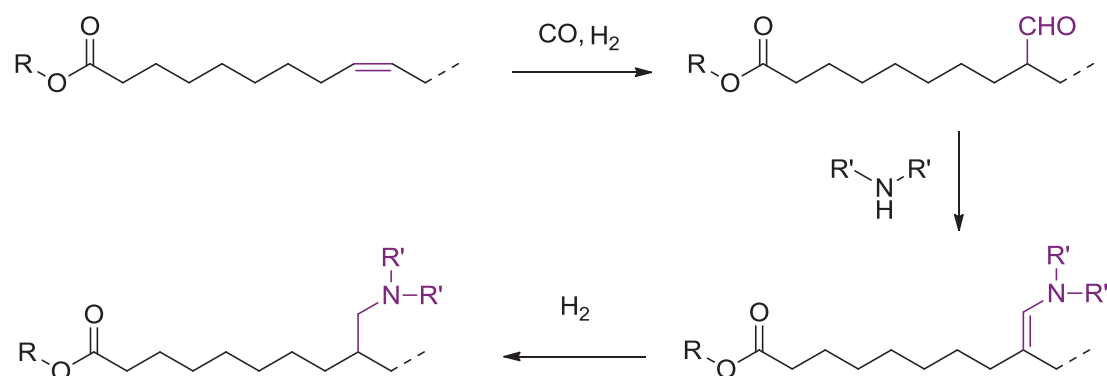
Figure I-12: Halogénéation des insaturations de chaînes lipidiques

La phosphorylation d'une oléfine peut être réalisée par addition de dialkylphosphonate par voie radicalaire. Cette synthèse a été décrite par Knight et Swern<sup>52</sup> et par Sasin<sup>53</sup>. Cette méthode, suivie d'une hydrolyse permet d'ajouter un groupe acide phosphorique sur une chaîne lipidique<sup>54</sup> (**Figure I-13**).



**Figure I-13: Phosphorylation des insaturations de chaînes lipidiques**

Il existe de nombreuses méthodes pour fonctionnaliser les chaînes grasses insaturées par des groupements azotés. Nous avons pris le parti de ne pas toutes les décrire. La fonctionnalisation par des amines secondaires ou tertiaires peut se faire, après époxydation de la double liaison, à l'aide de liquides ioniques en quantité catalytique<sup>55</sup> ou par hydroaminométhylation. Cette synthèse, proposée par Behr *et al.* se déroule en trois étapes. L'hydroformylation en présence d'un catalyseur à base de rhodium conduit à une fonction aldéhyde qui dans un second temps, par ajout d'une amine permet la formation d'une fonction énamine, hydrogénée par la suite en fonction amine<sup>56</sup> (**Figure I-14**).



**Figure I-14: Etapes de l'hydroaminométhylation d'une chaîne lipidique**

La fonctionnalisation par des amines primaires est également possible par addition catalysée d'azote suivie d'une réduction<sup>57</sup>, à la suite d'époxydation et d'une aminolyse<sup>58</sup> ou bien en position terminale après une réaction de métathèse en présence d'éthylène suivie d'une amination<sup>59</sup>.

D'autres groupements azotés peuvent être ajoutés aux lipides comme un groupement isocyanate par bromation de la double liaison suivie d'une réaction avec AgNCO<sup>60</sup> ou encore par addition d'un groupement azote après époxydation de l'insaturation et réaction avec NaN<sub>3</sub><sup>61</sup> ou enfin encore par greffage de greffons alkylamide *via* la réaction de Ritter<sup>62</sup> (**Figure I-15**).

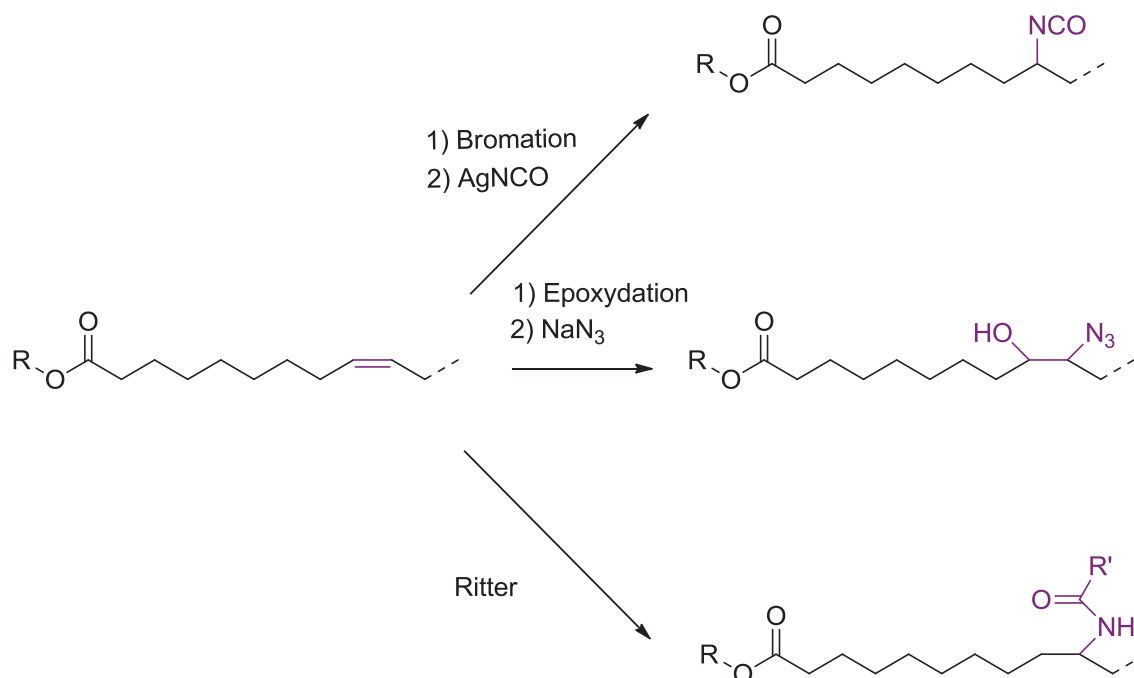


Figure I-15: Voies d'addition de groupements azotés sur une chaîne lipidique

Les insaturations des chaînes lipidiques peuvent être le siège de réactions thiol-ène. Par exemple en utilisant le mercaptoéthanol<sup>63</sup>, cette réaction permet d'obtenir une fonction hydroxy latérale, très utile lors de la synthèse de polyuréthanes. Des fonctions amine pendantes peuvent aussi être obtenues en faisant réagir le chlorure de cystéamine sur les doubles liaisons par activation UV pour la synthèse de résine époxy<sup>64</sup>. Des groupements silylés peuvent aussi être apportés par une addition catalysée de silane sur les doubles liaisons lipidiques<sup>65,66</sup>. Enfin, on peut décider d'hydrogéner les insaturations pour obtenir des chaînes saturées<sup>67</sup>.



### c- Cas particulier de la modification de la fonction hydroxy du phénol

Le cardanol, en plus de sa chaîne grasse insaturée possède un groupement phénol qui permet certaines réactions comme illustré sur la **Figure I-16**.

Une des premières réactions sur le groupement hydroxy est la réaction d'estérification, que ce soit à l'aide d'un chlorure d'acyle <sup>68</sup>, d'un anhydride d'acide <sup>46</sup> ou d'un acide carboxylique (**Chapitre 2**). L'estérification permet d'ajouter une seconde chaîne grasse si l'acide est de nature lipidique. Réalisée avec un acide acrylique, cela peut permettre une réaction de polymérisation radicalaire du cardanol<sup>69</sup>.

Une autre réaction est l'éthérisation de Williamson <sup>70</sup> permettant d'attacher une autre chaîne sur la position OH phénolique. En faisant l'éthérisation du cardanol avec une molécule difonctionnelle, il est possible de fonctionnaliser la molécule avec un époxyde <sup>71</sup>, démultipliant ainsi la gamme de fonctionnalisations possibles comme décrit sur la **Figure I-11**.

Enfin, la phosphorylation de phénol en présence d'acide phosphorique<sup>72</sup> ou de  $\text{POCl}_3$ <sup>73</sup> est elle aussi envisageable. Un cas intéressant de phosphorylation du cardanol en présence de KOH permettant l'obtention de tri-cardanol-phosphate a, par exemple, été décrit par Mazetto *et al.* <sup>74</sup>. Ces molécules ont démontré de bonnes performances en tant qu'additifs antioxydants et comme lubrifiants pour le diesel.

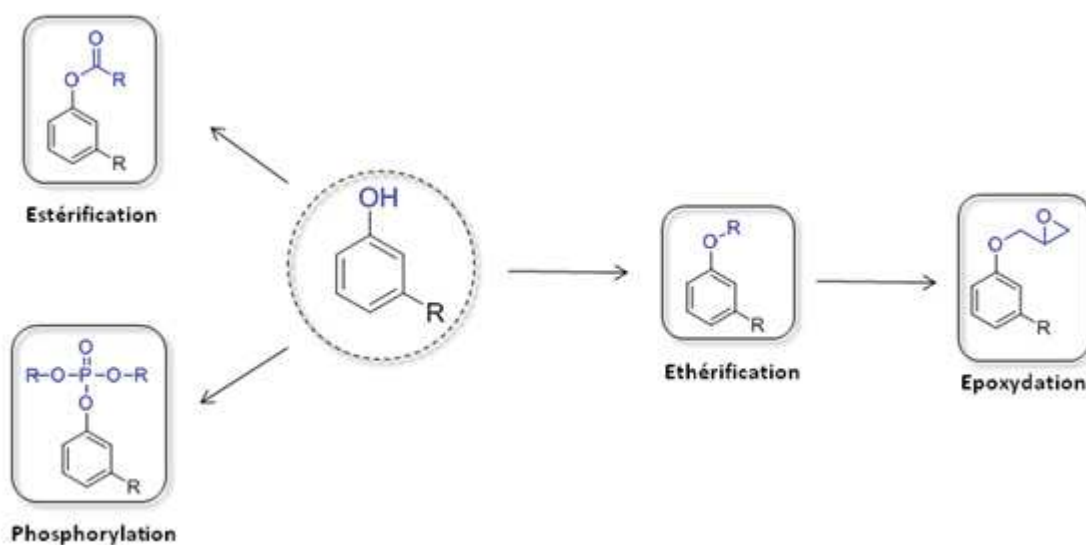


Figure I-16: Schéma récapitulatif des réactions chimiques sur la fonction hydroxy du phénol

### d- Par modification du cycle aromatique du phénol

Le cycle aromatique du phénol peut également subir un bon nombre de réactions comme résumé sur la **Figure I-17**.

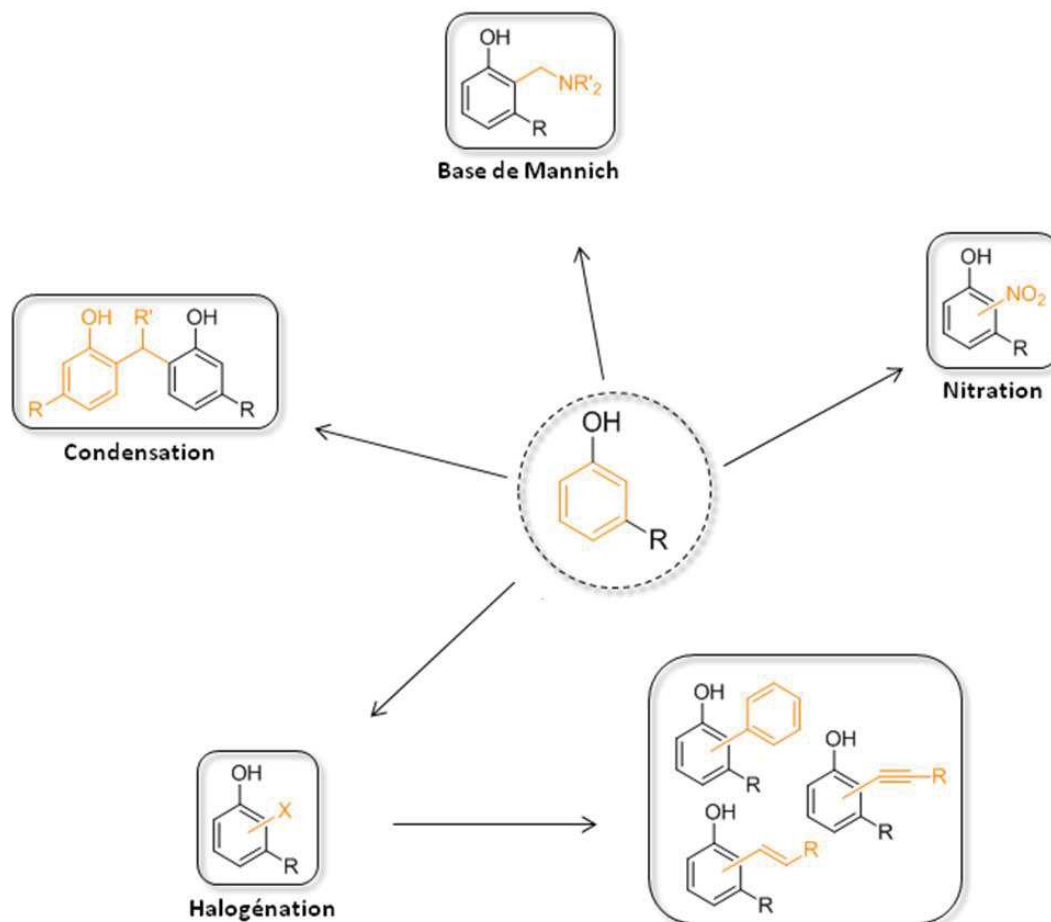


Figure I-17: Schéma récapitulatif des réactions chimiques sur le cycle aromatique du phénol

Le cycle aromatique du cardanol peut être fonctionnalisé par diverses substitutions électrophiles aromatiques ( $SE_{Ar}$ ). Grâce à la réactivité du cycle aromatique, il est possible d'apporter une fonction nitro par nitration directe<sup>75</sup>.

Un groupement halogène, obtenu par exemple par bromination<sup>76</sup> ou iodation<sup>77,78</sup> peut être ajouté au cycle aromatique. Celui-ci permet, par un couplage de Sonogashira catalysé au palladium, l'obtention d'un alcyne ou bien par la réaction de Heck d'obtenir un groupement vinyloxy ou encore par un couplage de Suzuki d'ajouter un groupement aryle<sup>79</sup> (**Figure I-18**).

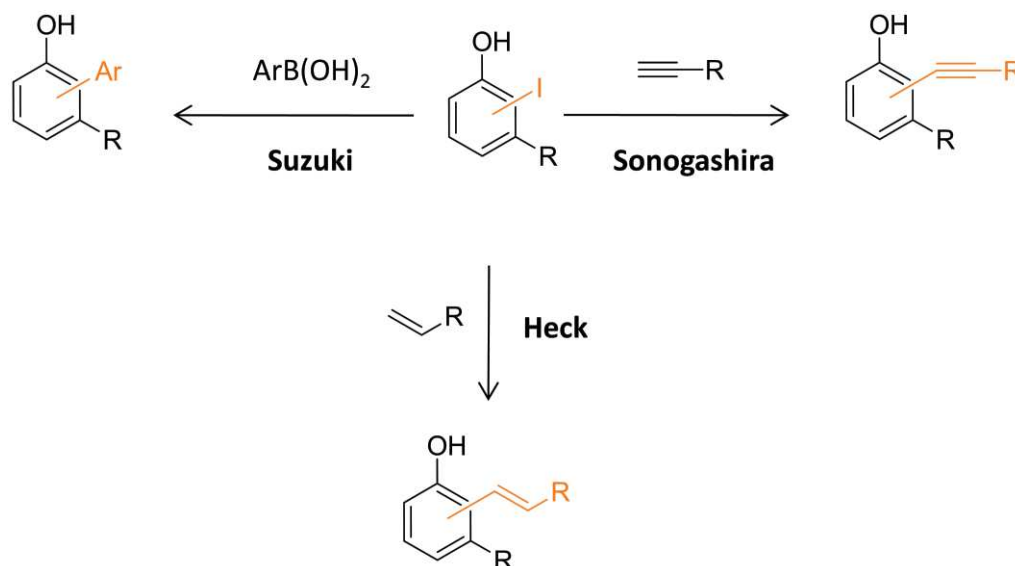


Figure I-18: Différents couplages catalysés au palladium sur le dérivé iodé du cardanol

La synthèse de Mannich est, elle aussi, possible à partir du cycle aromatique du cardanol. Cette réaction, en deux étapes, consiste en la condensation du formaldéhyde ou d'un autre aldéhyde sur une position libre du cycle aromatique suivie d'une réaction avec une amine <sup>80</sup>. La réaction de condensation avec un aldéhyde permet aussi de conduire à la formation d'un dimère ayant une forte ressemblance avec le bisphénol A. La réaction peut se poursuivre, comme avec les phénols, pour donner par polycondensation des résines phénoliques à base de cardanol <sup>81,82</sup> (**Chapitre 3**).

Les nombreuses fonctionnalisations des huiles végétales et du cardanol accroissent l'intérêt et l'utilisation pour ces molécules dans le domaine des polymères.

## 2-Huiles végétales et cardanol, synthons de choix pour les polymères

### A) Utilisation des huiles végétales dans le domaine des polymères

Les huiles végétales possèdent plusieurs caractéristiques singulières, faisant d'elles un choix particulièrement attractif pour la conception de matériaux polymères. Les huiles végétales peuvent être utilisées comme précurseurs pour la synthèse de monomères. En effet, les huiles végétales donnent accès à de nombreuses fonctionnalisations et grâce à diverses réactions chimiques, il est possible d'en trouver dans la conception de nombreuses familles de polymères déjà existantes. La structure des huiles végétales, composées de chaînes grasses, permet l'élaboration de matériaux hydrophobes, complétant ainsi la gamme des bio-ressources comme les sucres et les protéines, eux plutôt hydrophiles. De plus, leurs similarités

structurales avec les monomères pétro-sourcés, permettent aux huiles végétales d'être de bons candidats pour la substitution de ces derniers dans la synthèse de polymères. On retrouve alors, très logiquement, l'utilisation des huiles végétales et leurs dérivés dans la synthèse de polyuréthanes, de polyesters, de polyéthers et tant d'autres.

### a) Polyuréthanes à base d'huiles végétales

Les polyuréthanes (PU)s sont parmi les polymères les plus utilisés (classé au sixième rang mondial de la consommation de polymères) grâce à leurs vastes propriétés mécaniques allant de matériaux rigides à souples, monolithiques à matériaux alvéolaires. La synthèse des polyuréthanes se fait généralement en faisant réagir des polyols avec des réactifs polyisocyanate.

On peut utiliser les huiles végétales comme synthons par la conception de polyols bio-sourcés. Le glycérol, obtenu après hydrolyse, est largement utilisé à cet effet<sup>83,84</sup>. L'huile de ricin, possédant naturellement des fonctions hydroxy sur ses chaînes grasses est elle aussi utilisée pour l'élaboration de matériaux et de mousses polyuréthane<sup>85,86</sup>. D'autres huiles comme celle de colza ou de tournesol, peuvent - après fonctionnalisation par réaction thiol-ène ou époxydation suivie d'une ouverture de l'époxyde<sup>15,87</sup> - donner accès à de nombreux polyols bio-sourcés (**Figure I-9**).

On peut aussi se servir des huiles végétales pour la synthèse de polyisocyanates. Actuellement, la méthode industrielle la plus simple et la moins coûteuse pour la production d'isocyanates est d'utiliser la réaction du phosgène, un gaz très toxique, avec des amines. Motivé pour trouver d'autres méthodes sans phosgène et/ou réduisant la toxicité des réactifs, des travaux de synthèse d'isocyanates ont été réalisés à partir de triglycérides ou de dérivés lipidiques. Des polyisocyanates ont par exemple été synthétisés par réaction de l'iodo-isocyanate avec les doubles liaisons de l'huile de soja, permettant ainsi d'obtenir un triisocyanate<sup>88</sup>. Il est aussi possible de réaliser des diisocyanates à partir d'acides gras. Hojabri *et al.* ont d'abord converti l'acide oléique en diacides puis modifié les fonctions acide terminales en isocyanates à l'aide d'éthylchloroformiate et de  $\text{NaN}_3$ <sup>89</sup> (**Figure I-19**).

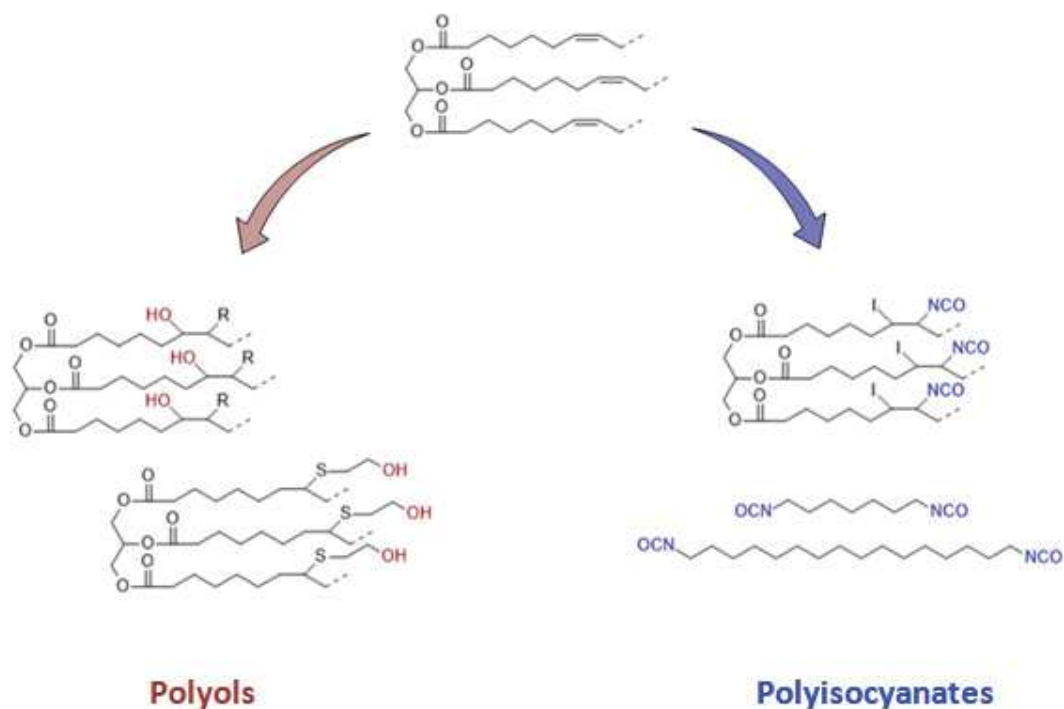


Figure I-19: Exemple de polyols et de polyisocyanates à partir d'huiles végétales

### b) Les huiles végétales dans la synthèse de polyesters

Une autre famille de polymères largement utilisée est celle des polyesters. Faciles à synthétiser, parfois biodégradables et biocompatibles comme l'acide polylactique (PLA) et le polycaprolactone (PCL), ou recyclable comme le polytéréphtalate d'éthylène (PET), on retrouve les polyesters dans de nombreux domaines d'application et notamment dans l'ingénierie tissulaire, le *drug release*<sup>90,91</sup> ou dans les emballages. Les monomères à base d'huiles végétales, allant du triglycéride à l'acide gras, permettent la synthèse de polyesters possédant une grande variété de propriétés.

Les acides gras, provenant de l'hydrolyse de l'huile végétale, peuvent être directement utilisés comme monomères. C'est le cas par exemple de l'acide ricinoléique qui peut réagir par catalyse avec des lipases, avec un polyol pour former un polyester<sup>92</sup>. Cet acide peut aussi homopolymériser et atteindre des masses molaires de plusieurs milliers de gramme/mol<sup>93</sup>. L'utilisation de l'acide ricinoléique, par exemple, en copolymérisation permet d'induire de nouvelles propriétés aux matériaux comme par exemple avec le PLA. Le copolymère obtenu présente par rapport au PLA une plus grande hydrophobicité, souplesse et flexibilité<sup>94,95</sup>. On peut aussi, à partir d'acides gras, synthétiser des diacides<sup>96</sup> ou modifier les insaturations en fonctions hydroxy pour former des polyols<sup>15</sup>.

Les huiles végétales peuvent intervenir dans la synthèse de polyesters en tant que monomères mais aussi qu'agents réticulants. C'est le cas des huiles époxydées qui permettent, après réaction avec des dianhydrides, d'obtenir des thermodurcissables dont la Tg augmente logiquement avec la densité de réticulation lié au nombre de groupements époxyde par huile<sup>97</sup>.

### c) Polyéthers à base d'huiles végétales

La polymérisation cationique d'huiles végétales époxydées permet d'obtenir des polyéthers bio-sourcés. Des polymérisations photo-initiées ont été décrites pour l'huile de ricin, de lin et de colza<sup>98</sup> permettant des applications dans les revêtements et les films fins. Cependant, l'utilisation de photo-amorceur a tendance à réduire les propriétés mécaniques des films obtenus et l'emploi de copolymères est alors nécessaire<sup>98</sup>.

Il est possible de synthétiser des polymères biodégradables fortement réticulés à partir de bio-ressources, en utilisant par exemple, l'huile de colza époxydée dans du CO<sub>2</sub> liquide en présence de BF<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>O<sup>99</sup>. L'intérêt de ces réseaux biodégradables est la possibilité de les utiliser comme surfactants. En effet, après hydrolyse en présence de soude, les groupements carboxyliques libérés jouent alors le rôle de partie hydrophile du tensio-actif et ces polymères réticulés deviennent alors des "poly-savons"<sup>100</sup>. L'activité de surface de ces liposurfactants est parfois supérieure à l'activité des surfactants synthétisés par méthode conventionnelle. On retrouve alors ces tensioactifs à base d'huile dans l'alimentaire, la pharmacie et dans le domaine cosmétique.

Pour obtenir des polyéthers, on peut aussi synthétiser des polyols à partir d'huiles végétales<sup>15</sup> ou d'acides gras<sup>101</sup> qui réagiront avec d'autres monomères époxydés. Le glycérol peut lui aussi, être utilisé pour synthétiser des polyéthers. En effet, on peut obtenir des polyglycérols (PG)s linéaires ou dendritiques (**Figure I-20**). Les PGs sont notamment très intéressants par leur architecture cœur-coquille, contrôlable lors de la synthèse<sup>102</sup>, faisant d'eux de bons candidats pour le *drug delivery* ou pour les revêtements anti-*fouling*.

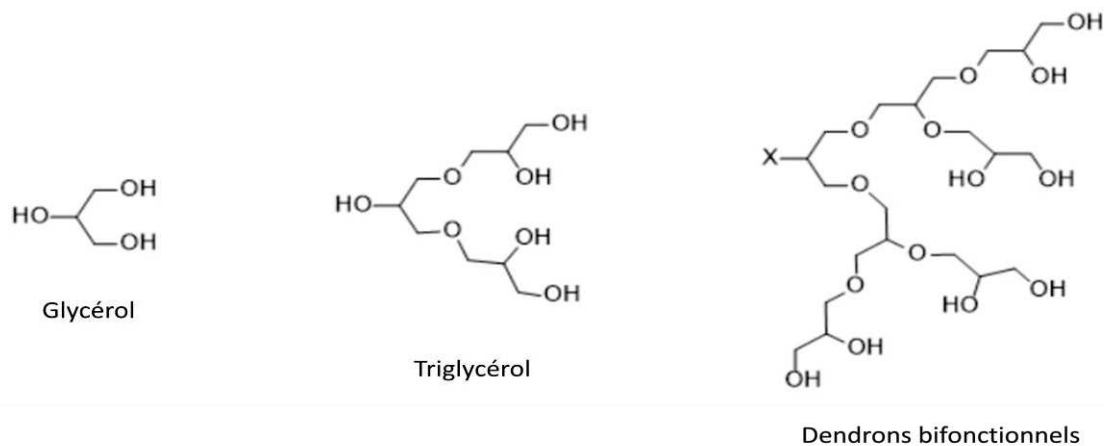


Figure I-20 : Différentes étapes de la formation de polyglycérols dendritiques

#### d) Synthèse de polyoléfines et d'oligomères d'huiles végétales

Grâce à leur forte stabilité chimique, leurs propriétés mécaniques et leur bonne biocompatibilité, les polyoléfines comme le polyéthylène ou le polypropylène sont utilisées en chirurgie depuis les années 50. Les doubles liaisons présentes sur les huiles végétales permettent différentes voies de synthèse pour obtenir des matériaux aux comportements amorphes proches de celles des polyoléfines. Par exemple, par voie cationique en présence de  $\text{BF}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , l'huile de colza a été polymérisée en milieu  $\text{CO}_2$  supercritique<sup>103</sup>. Le polymère résultant a des applications potentielles comme lubrifiants médicaux. Récemment, la catalyse par le  $\text{Ni}(\text{carboxylate})_2$ , moins toxique, a été décrite pour la polymérisation d'huiles végétales pour obtenir des résines utilisables comme liants dans les encres<sup>104</sup>.

Une autre approche, permettant d'obtenir des polymères de hautes masses molaires à partir d'huiles végétales est la réaction de métathèse de diènes acycliques (ADMET)<sup>105</sup> comme décrit sur la **Figure I-21-a**. Des thermodurcissables peuvent aussi être obtenus à partir d'huiles végétales par polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP) comme c'est le cas avec l'huile de ricin et l'huile de lin fonctionnalisées par du norbornène<sup>106,107</sup> (**Figure I-21-b**). Ces deux types de métathèse sont réalisées à l'aide de catalyseurs à base de métaux comme le ruthénium ou le tungstène.

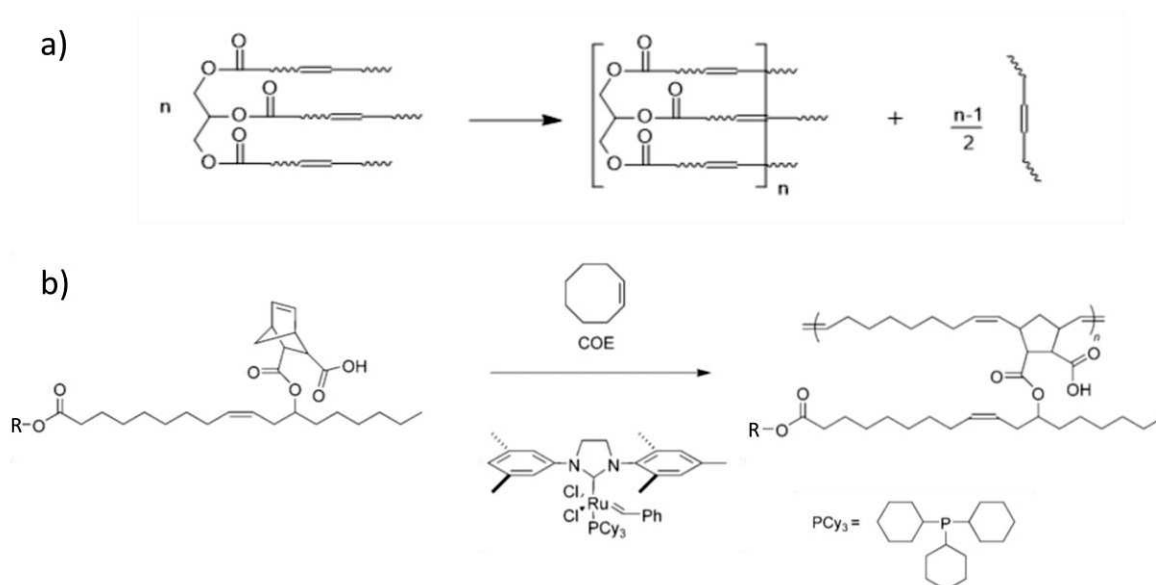


Figure I-21 : a) Synthèse d'un triglycéride oligomérisé par polymérisation ADMET des insaturations d'un triglycéride, b) Synthèse d'un thermodurcissable par ROMP d'un triglycéride

La copolymérisation de monomères très réactifs comme le styrène ou l'acide méthacrylique est un bon moyen d'incorporer des huiles végétales dans un squelette polymère même si souvent cette incorporation est limitée à 20%. Au-delà, une séparation de phases est observée<sup>108,109</sup>. Comme les huiles végétales ont une température de transition vitreuse faible, la copolymérisation avec le styrène permet d'augmenter leur Tg jusqu'à environ 90 °C<sup>110</sup>.

Un autre bon moyen de faire des polyoléfines à partir d'acides gras est d'introduire des doubles liaisons très réactives comme les (méth)acrylates au niveau des fonctions alcool des alcools gras par estérification<sup>111,112</sup>. La structure des chaînes grasses a des effets importants sur les propriétés du polymère. L'augmentation de la longueur des chaînes permet d'augmenter la viscosité du polymère grâce aux interactions intermoléculaires alors que l'ajout de doubles liaisons produit en général l'effet inverse. Ces monomères peuvent être synthétisés par catalyse enzymatique à partir du 2-hydroxyéthyl acrylate par exemple avec l'oléate de méthyle en présence de la lipase Novozyme 435<sup>113</sup> (**Figure I-22**). D'autres monomères époxydés peuvent être synthétisés afin d'améliorer la stabilité à l'oxydation des polymères et permettre une éventuelle réticulation<sup>114</sup>.



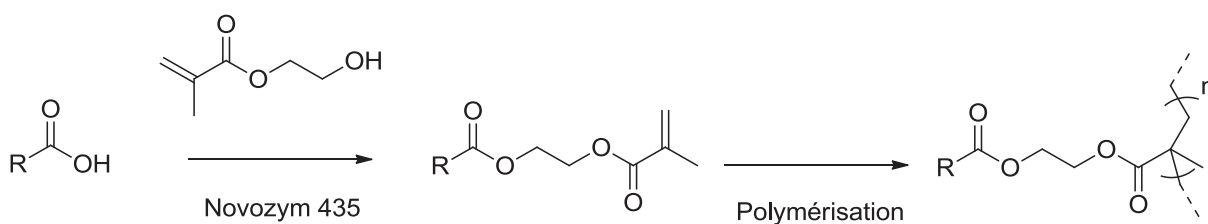


Figure I-22 : Synthèse de polymère lipidique à partir d'un monomère acrylate

### e) Synthèse de résines époxy à partir d'huiles végétales

Il est possible de modifier les huiles végétales avec des fonctions amine pour obtenir des polyamines (voir page 31) et par la suite synthétiser des résines époxy bio-sourcées<sup>115</sup>. Des polyamines sont présentes à l'état naturel comme la putrescine, la spermine et la spermidine<sup>116</sup>. Afin d'obtenir un important nombre de fonctions amine, il est possible de modifier les doubles liaisons présentes sur les triglycérides par époxydation des insaturations suivie de l'ouverture des oxiranes en diols qui sont finalement oxydées en fonctions cétone, nécessaires avant l'amination finale de l'huile végétale<sup>117</sup>. Il est possible aussi de faire réagir les groupements oxirane avec une amine en présence de ZnCl<sub>2</sub> pour générer des groupements hydroxyamine<sup>118</sup> (Figure I-23). Par cette synthèse, on obtient des triglycérides possédant à la fois des fonctions amine et hydroxy, qui peuvent être, par la suite, utilisées pour la synthèse de polyaminoesters. On peut aussi obtenir des amines après une réaction thiol-ène sur les insaturations de l'huile végétale à l'aide d'un thiol aminé - la cystéamine - comme cela a précédemment été réalisé au sein du laboratoire<sup>64</sup>.

Des polyamines peuvent aussi être synthétisées à partir du glycérol donnant lieu ainsi à des poly(amino glycérol) hyper-branchés, polymères d'intérêt pour des applications biomédicales<sup>119</sup>.

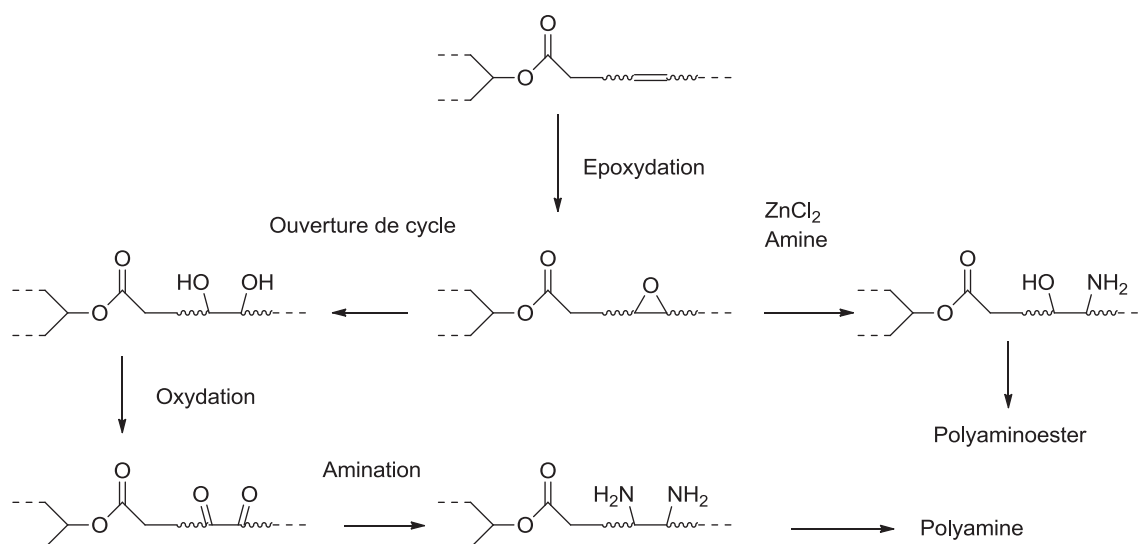


Figure I-23: Synthèse d'huiles végétales polyaminées

### f) Les huiles végétales comme additifs de formulation

Les huiles végétales ne sont pas uniquement présentes dans le monde des polymères sous la forme de monomères mais également d'additifs de formulations polymères. Les huiles végétales époxydées sont connues pour être de bons **stabilisants**, non métalliques, du poly(chlorure de vinyle) (PVC) (**Chapitre 2**). Le premier effet induit par les groupements époxy est de jouer le rôle d'accepteurs d'HCl libéré par le PVC lors de sa dégradation. Dans ce cas, le dérivé époxydés limite et ralentit la dégradation thermique du polymère. Des effets de co-stabilisant en combinaison avec des carboxylates métalliques ont été étudiés par Anderson et McKenzie<sup>120</sup> et par Benaniba<sup>121</sup>.

Les huiles végétales peuvent aussi jouer le rôle de **lubrifiants** car elles ont un indice de viscosité élevé, une faible volatilité et peuvent servir de bons solvants pour certaines matrices. Cependant, la présence d'insaturations sur les chaînes grasses a tendance à induire une faible stabilité thermique face à l'oxydation<sup>122</sup>. Il est possible d'améliorer la stabilité des huiles et de leurs dérivés en les fonctionnalisant, par exemple, par des fonctions époxy<sup>123</sup>.

On retrouve l'utilisation des huiles végétales dans le domaine des **plastifiants**. En effet, un intérêt grandissant pour des plastifiants bio-sourcés et moins toxiques que les phtalates qui sont les leaders actuellement du marché, pousse les industriels à se tourner vers les huiles végétales et les esters d'acides gras<sup>124</sup> (**Chapitre 2**). La présence de fonctions ester et de leurs longues chaînes grasses est garant de propriétés plastifiantes (diminution de la T<sub>g</sub>, du module de Young...) <sup>125</sup>. Ainsi, combinant ces propriétés au caractère stabilisant des groupements

époxy par fonctionnalisation des insaturations, les dérivés lipidiques époxydés sont, de nos jours, très utilisés industriellement pour la plastification du PVC <sup>125,126</sup>.

Il est également possible d'élaborer des **surfactants** efficaces à partir des huiles végétales. En effet, avec une tête hydrophile facilement fonctionnalisable et leurs chaînes grasses en guise de queues hydrophobes, les huiles végétales et leurs dérivés permettent d'obtenir une vaste gamme de tensioactifs anioniques <sup>127</sup>, cationiques ou non ioniques <sup>128</sup>. La longueur des chaînes grasses de la partie hydrophobe influence les applications potentielles : avec une longueur de chaîne en C8-C10, les tensioactifs sont utilisés comme agents mouillants ; avec une taille C12-C16, c'est le domaine de la détergence qui est visé ; avec des chaînes plus longues de C18 à C22, c'est le secteur des émulsifiants et adoucissants qui est concerné. De plus, leur caractère biodégradable, bio-sourcé et leur non toxicité en font des candidats de choix pour les domaines de la cosmétique et de l'alimentation humaine et animale.

## B) Le cardanol

Il est possible d'extraire de la coque de noix de cajou après divers traitements <sup>129-132</sup>, une huile appelée CNSL (*Cashew nutshell Liquid*) qui n'est pas comestible. A la différence des autres huiles végétales, la CNSL n'est pas composée de triglycérides mais de l'acide anacardique, de 2-méthylcardol, de cardol et de cardanol. C'est le cardanol qui nous intéresse particulièrement dans cette étude. Parmi ces composés, seul le cardanol est non toxique et possède une longue chaîne grasse en C15 présentant des insaturations. La composition moyenne en insaturations est de 48% de monoène, 16% de diène, 29% de triène et 7% de chaînes saturées (**Figure I-5**). Cette chaîne grasse pouvant être fonctionnalisée, apporte une certaine hydrophobicité à la molécule. La particularité du cardanol est d'être un phénol bio-sourcé. Le cycle aromatique, en plus d'apporter la possibilité de réaliser diverses réactions (**comme décrit page 34**), confère une stabilité thermique. C'est son rôle à la fois d'huile et de phénol qui explique pourquoi le cardanol est actuellement si convoité par les polyméristes pour la synthèse de monomères et d'additifs bio-sourcés.

### a) Le cardanol, précurseur de polyols pour polyuréthanes

On retrouve l'emploi du cardanol dans la synthèse de polyols, notamment pour la production de polyuréthanes. En effet, il est possible de synthétiser des polyols en époxydant

les insaturations de la chaîne grasse du cardanol suivi d'une ouverture des oxiranes formés<sup>133</sup> ou en réalisant, sur ces insaturations, une réaction thiol-ène avec du 2-mercaptoéthanol<sup>134</sup>. Il est aussi possible d'obtenir des polyols en utilisant la fonction OH du phénol. Dans un premier temps, des diols et triols ont été préparés par ouverture de cycle du monoglycidyl éther du cardanol alors que d'autres triols ont été préparés après réaction de la monochlorhydrine de glycérol avec le cardanol<sup>135</sup>. On obtient après réaction avec des isocyanates, des polyuréthanes de très bonnes stabilités thermiques<sup>136-138</sup>.

### b) Cardanol et résines thermodurcissables

Il est possible de réaliser des **résines phénoliques** avec le cardanol comme illustré sur la **Figure I-24-a**. En effet, comme le phénol, le cardanol peut polycondenser en présence de formaldéhyde et donner une résine du type novolaque dans des conditions de catalyse acide ou du type résine résole dans des conditions basiques. L'avantage du cardanol vis-à-vis du phénol est sa non toxicité, le phénol étant classé CMR (Cancérogène Mutagène Reprotoxique), tout comme le formaldéhyde d'ailleurs. Des résines phénoliques à partir du cardanol et du formaldéhyde ont déjà été élaborées, démontrant plus de flexibilité que les résines à base de phénol. Ce phénomène est dû à la plastification interne du matériau induite par la chaîne grasse du cardanol<sup>82</sup>. Cependant, ces résines montrent parfois des faiblesses au niveau de la résistance mécanique en traction, c'est pourquoi des fibres naturelles sont alors ajoutées dans leur formulation<sup>139</sup>. Des résines phénoliques peuvent aussi être synthétisées par un mélange de différents phénols comme le crésol ou le phénol lui-même et du cardanol, permettant ainsi un certain compromis vis-à-vis des propriétés finales des résines obtenues<sup>140</sup>. Cependant, dans ces formulations la toxicité du formaldéhyde perdure.

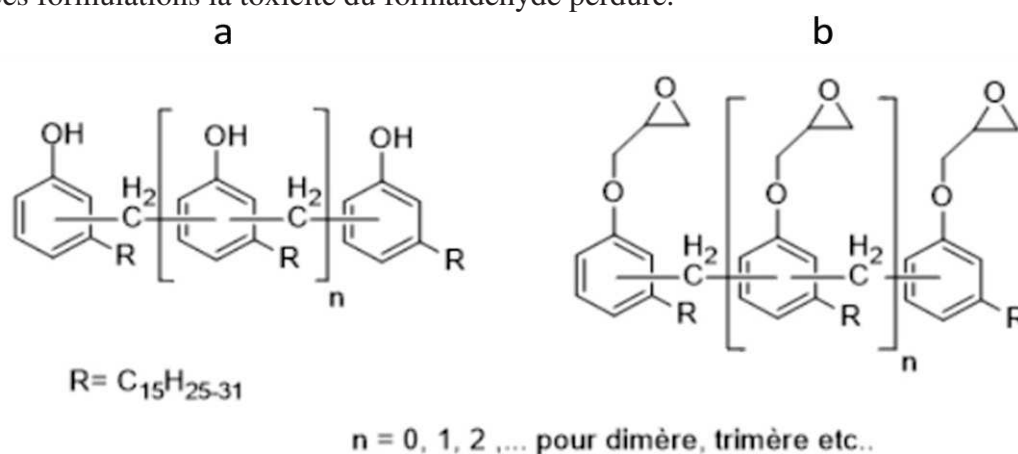


Figure I-24: a) Résines phénoliques à base de cardanol b) résines époxy à base de cardanol

De nombreuses **résines époxy** ont été préparées à partir du CNSL et du cardanol (**Figure I-24-b**)<sup>141-144</sup>. Le produit de la réaction du mélange (cardanol + phénol) avec l'épichlorhydrine produit une résine époxy de qualité supérieure aux résines conventionnelles. Les résines époxy à base de cardanol sont utilisées pour des revêtements de protection ou pour l'empotage et l'encapsulation de matériels électriques et de composants électroniques. Le cardanol peut aussi être utilisé comme agent réticulant dans les résines époxy<sup>145</sup>. Shukla *et al.*<sup>146</sup> ont même développé une résine époxy auto-réticulable à partir du cardanol pour des applications de revêtement de surface.

On retrouve aussi l'utilisation du cardanol dans d'autres formulations de résines comme celles des vinylesters<sup>147-149</sup>, des cyanates esters<sup>150</sup> et des benzoxazines<sup>151,152</sup> dont nous avons fait le choix ici de ne pas détailler les résultats.

### c) Autres polymères à partir du cardanol

Il est possible d'homopolymériser le cardanol par catalyse enzymatique avec la *Horse Radish Peroxidase* (HRP)<sup>153,154</sup> ou avec la *Soy Bean Peroxidase* (SBP)<sup>154</sup>. Des polycardanols contenant des fonctions époxy ont aussi été obtenus par voie enzymatique<sup>141</sup>. Deux routes ont été étudiées : i) polymériser le cardanol avec une peroxydase puis époxyder le polymère, ii) époxyder le cardanol avec une lipase puis le polymériser avec la peroxydase. La deuxième voie s'est avérée plus facile et plus efficace.

En faisant réagir du chlorure d'acryloyle avec du cardanol, on obtient l'acrylate de cardanyle<sup>155</sup>. Ce monomère est polymérisable par *Atom Transfer Radical Polymerisation* (ATRP). Des copolymères ont, par exemple, été synthétisés en émulsion avec du MMA<sup>156</sup>. Rekha a décrit aussi des agents réticulants téléchéliques à base de cardanol de type uréthane-méthacrylate réactifs sous UV<sup>157</sup>.

Enfin, le cardanol est utilisé pour la synthèse de nombreux monomères difonctionnels comme des diamines, des diacides, des dialdéhydes, des diols etc..<sup>137,158-171</sup>.

### d) Le cardanol comme additif de formulation

L'un des premiers rôles du cardanol comme additif pour formulation de polymères est celui de **plastifiant** comme discuté précédemment. Il a été établi que les plastifiants pour PVC à base de cardanol apportent des propriétés mécaniques similaires à celles des phtalates avec

en plus un meilleur comportement vis-à-vis du vieillissement du matériau. Par ailleurs, l'estérification du groupement phénolique du cardanol et l'époxydation de ses insaturations permettent d'améliorer la miscibilité et la stabilité du PVC souple formulé comme dans le cas de l'acétate de cardanol époxydé décrit par Greco <sup>47,172</sup>. Il a aussi été montré que le cardanol phosphorylé apporte de meilleures propriétés au caoutchouc naturel que le phtalate de 2-bis(2-éthylhexyl) (DEHP) <sup>173</sup> mais aussi avec le terpolymère éthylène-propène-diène <sup>174</sup>, le polychloropropène et le polybutadiène <sup>175</sup>.

Dans le domaine des **surfactants**, le cardanol a prouvé qu'il pouvait être efficace. Avec sa queue hydrophobe en C15 et sa tête hydroxy hydrophile fonctionnalisable, on peut obtenir de nombreux surfactants de tout type, que ce soit des composés anioniques <sup>176</sup>, cationiques <sup>177</sup>, zwitterioniques <sup>178</sup> ou même non ioniques <sup>179,180</sup>. On peut aussi ajouter sur son cycle aromatique des fonctions sulfonate <sup>181</sup> (**Figure I-25**).

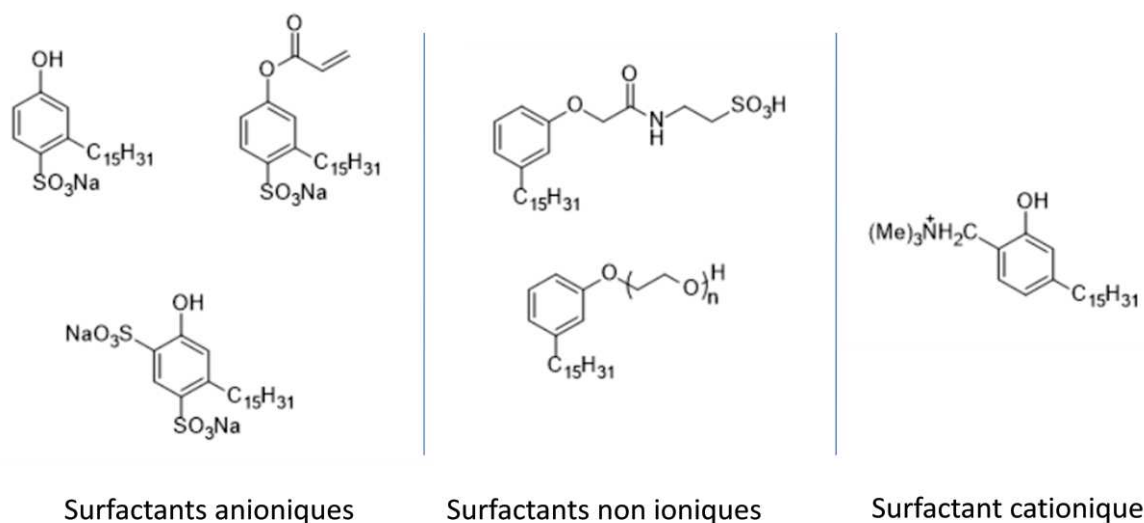


Figure I-25: Exemples de surfactants dérivés du cardanol

Les **agents dopants** à base de cardanol ont un comportement typique des amphiphiles avec une queue hydrophobe provenant de la longue chaîne alkyle en C15 et une tête polaire acide sulfonique. Plusieurs composés ont été synthétisés avec des têtes acide phosphorique comme l'acide pentadécylphényl(bis)phosphorique, l'acide monocardanyle phosphorique ou l'acide dicardanyle phosphorique <sup>182</sup> (**Figure I-26-ab**). Ils sont très solubles dans l'eau avec un fort pouvoir moussant. Ils sont particulièrement utilisés pour doper les polyanilines. D'autres agents dopants ont été synthétisés par ouverture de cycle de sulfones <sup>183</sup> (**Figure I-26-c**).

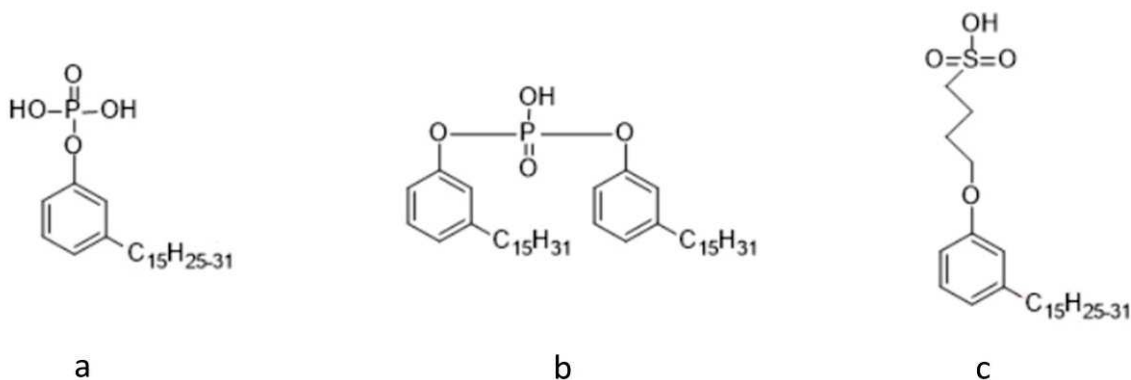


Figure I-26: Exemples d'agents dopants dérivés du cardanol a) acide monocardanyle phosphorique, b) acide dicardanyle phosphorique, c) dérivé à tête acide sulfonique

Le cardanol est également utilisé dans l'industrie alimentaire et la cosmétique en tant qu'**antioxydant**<sup>184</sup>. Des esters de thiophosphates à base de cardanol ont démontré être très utiles pour les produits pétroliers, améliorant leurs résistances à la corrosion et à l'oxydation<sup>185</sup>. De nombreux autres exemples d'utilisation de dérivés du cardanol en tant qu'antioxydants existent comme des alkyléthers de cardanol, des dérivés nitrés ou aminés<sup>186</sup> comme rappelé sur la **Figure I-27**.

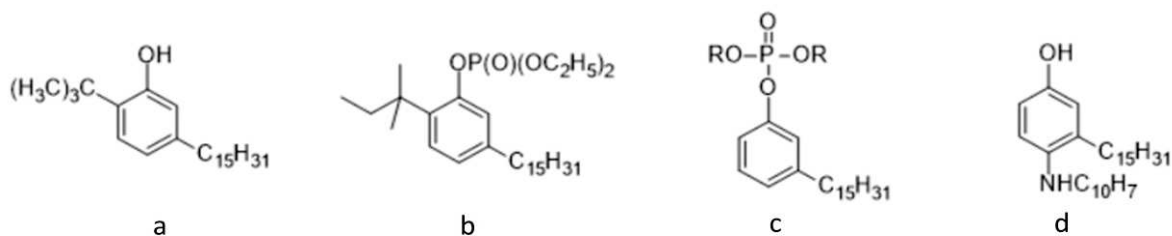


Figure I-27: Exemples d'antioxydants dérivés du cardanol a) alkyl cardanol hydrogéné, b) organophosphate de cardanol, c) ester de thiophosphate de cardanol d) dérivé aminé du cardanol

Enfin, les dérivés du cardanol sont aussi utilisés comme **stabilisants** pour polymères dans le domaine alimentaire<sup>187</sup>. Ils peuvent être utilisés comme herbicides, fongicides et larvicides<sup>188</sup>, absorbeurs UV<sup>189</sup>, colorants<sup>190,191</sup>, agents antistatiques pour polycarbonates<sup>192</sup> etc.

Les huiles végétales et le cardanol apparaissent donc comme de véritables *building blocks* bio-sourcés pour les polymères. Non toxiques et fonctionnalisables à l'aide de chimies maîtrisées et efficaces, ils ont rapidement été étudiés dans de nombreux domaines d'application. Ils constituent un *pool* de produits bio-sourcés réels pour la substitution et l'élaboration plus verte des polymères de demain.

## Références

- 1 P. Anastas and J. C. Warner, *Oxford University Press*, Oxford, 1998.
- 2 C. G. Brundtland, O. C. F., The World Commission on Environmental Development, *Oxford University Press*, Oxford, 1987.
- 3 S. K. Sikdar, A. J., 2003, **49** (8), 1928-1932.
- 4 B.M. Trost, The atom economy - A Search for synthetic efficiency. *Science* **254**, 1471-1477, (1991).
- 5 M. Eissen., J.O. Metzger, Environmental Performance Metrics for Daily Use in Synthetic Chemistry. *Chemistry - A European Journal* **8**, 3580-3585, (2002).
- 6 K.Van Aken, L.Strekowski, L.Patiny, EcoScale, a semi-quantitative tool to select an organic preparation based on economical and ecological parameters. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2**, 3,(2006).
- 7 R.L.Smith, G.J.Ruiz-Mercado, M.A. Gonzalez, Using GREENSCOPE indicators for sustainable computer-aided process evaluation and design. *Computers & Chemical Engineering* **81**, 272-277 (2015).
- 8 M. Niaounakis, *Biopolymers: Processing and Products*, William Andrew, 2014.
- 9 ASTM 6866 *Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, L., and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis*.
- 10 United States Department of Agriculture: Oilseeds: World Markets and Trade, accessed August 2016.
- 11 S.L.Kristufek, K.T. Wacker, Y.Y.T. Tsao, L. Su, K.L.Wooley, *Monomer design strategies to create natural product-based polymer materials*. *Natural Product Reports* **34**, 433-459, (2017).
- 12 C. Voirin, S.Caillol, N.V. Sadavarte, B.V. Tawade, B. Boutevin, P.P.Wadgaonkar Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives. *Polymer Chemistry* **5** (2014).
- 13 V.Mills, H.K McClain, Fat hydrolysis. *Industrial and Engineering Chemistry* **41**, 1982-1985 (1949).
- 14 A.Godard, P. de Caro, E. Vedrenne, Z. Mouloungui, S.Thiebaud-Roux, From crops to products for crops: preserving the ecosystem through the use of bio-based molecules. *OCL* **23**, D510 (2016).
- 15 M.Desroches, M. Escouvois, R. Auvergne, S. Caillol, B. Boutevin, From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products. *Polymer Reviews* **52**, 38-79,(2012).
- 16 E.A. Cepeda, U. Iriarte-Velasco, B. Calvo, I. Sierra, Hydrogenation of Sunflower Oil over M/SiO<sub>2</sub> and M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ni, Pd, Pt, Co, Cu) Catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **93**, 731-741, (2016).
- 17 A. Acosta-Ramirez, M. Bertoli, D.G. Gusev, M. Schlaf, Homogeneous catalytic hydrogenation of long-chain esters by an osmium pincer complex and its potential application in the direct conversion of triglycerides into fatty alcohols. *Green Chemistry* **14**, 1178-1188,(2012).
- 18 N. Zhong, X. Deng, J.Huang, L. Xu, K.Hu, Y. Gao, Low-temperature chemical glycerolysis to produce diacylglycerols by heterogeneous base catalyst. *Eur J Lipid Sci Tech* **116**, 470-476, 8 (2014).
- 19 T. S. Y.Choong, C.M. Yeoh, E.T. Phuah, W.L. Siew, Y.Y.Lee, T.K.Tang, L. Chuah Abdullah, Kinetic study of lipase-catalyzed glycerolysis of palm olein using Lipozyme TLIM in solvent-free system. *PLOS ONE* **13**, e0192375,(2018).
- 20 L.Freitas, T. Bueno, V.H. Perez, H.F. Castro, Monoglicerídeos: produção por via enzimática e algumas aplicações. *Química Nova* **31**, 1514-1521 (2008).
- 21 T. P.Thomas, D.M. Birney, D.L. Auld, Optimizing esterification of safflower, cottonseed, castor and used cottonseed oils. *Industrial Crops and Products* **41**, 102-106, (2013).



- 22 Y.Endo, T.Hatanaka, K.Maeda, K.Arafune, T.Yamamoto, K. Itoh, H.Kuramochi, Y.Kashimo, K.Ifuku, Use of ethanol with triolein for fatty acid ethyl ester as biodiesel fuel in a Novozym® 435 fixed-bed reactor. *Biomass and Bioenergy* **108**, 433-438, (2018).
- 23 C. Stavarache, M. Vinatoru, Y.Maeda, Ultrasonic versus silent methylation of vegetable oils. *Ultrasonics Sonochemistry* **13**, 401-407, (2006).
- 24 A. Azad, Biodiesel from Mandarin Seed Oil: A Surprising Source of Alternative Fuel. *Energies* **10**, 1689 (2017).
- 25 E. Li, V. Rudolph, Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel over MgO-Functionalized Mesoporous Catalysts. *Energy & Fuels* **22**, 145-149,(2008).
- 26 F.D. Gunstone, Chemical reactions of fatty acids with special reference to the carboxyl group. *Eur J Lipid Sci Tech* **103**, 307-314, d (2001).
- 27 L. Yuan, Z. Wang, N.M. Trenor, C. Tang, Robust Amidation Transformation of Plant Oils into Fatty Derivatives for Sustainable Monomers and Polymers. *Macromolecules* **48**, 1320-1328, (2015).
- 28 Z. Chu, Y. Feng, Vegetable-Derived Long-Chain Surfactants Synthesized via a "Green" Route. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **1**, 75-79, (2013).
- 29 D.V. Palaskar, A. Boyer, E. Cloutet, C. Alfos, H. Cramail, Synthesis of Biobased Polyurethane from Oleic and Ricinoleic Acids as the Renewable Resources via the AB-Type Self-Condensation Approach. *Biomacromolecules* **11**, 1202-1211,(2010).
- 30 K.Yoshimura, K.Okano, R; Ishikawa, H. Yamamoto, M. Sumimoto, K.Hori, Predicting experimental yields as an index to rank synthesis routes II: application to the Curtius rearrangement. *Journal of Physical Organic Chemistry* **25**, 394-399,.
- 31 M.V. Zabalov, R.P. Tiger, Why Lewis acids accelerate the thermal Curtius rearrangement of benzoyl azide into phenyl isocyanate. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **962**, 15-22, (2010).
- 32 D.F. Rushman, E.M.G Simpson, The thermal polymerization of methyl linoleate. Part 1.-The uncatalyzed reaction. *Transactions of the Faraday Society* **51**, 230-236, (1955).
- 33 Y. Xia, R.C. Larock, Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. *Green Chemistry* **12**, 1893-1909, (2010).
- 34 O. Zovi, L.Lecamp, C. Loutelier-Bourhis, C.M.Lange, C. Bunel, Stand reaction of linseed oil. *Eur J Lipid Sci Tech* **113**, 616-626, (2011).
- 35 S. Chikkali, S. Mecking, Refining of Plant Oils to Chemicals by Olefin Metathesis. *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 5802-5808, (2012).
- 36 S.C. Marinescu, R.R. Schrock, P.Müller, A.H. Hoveyda, Ethenolysis Reactions Catalyzed by Imido Alkylidene Monoaryloxide Monopyrrolide (MAP) Complexes of Molybdenum. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 10840-10841,(2009).
- 37 U. Biermann, U. Bornscheuer, M.A.R. Meier, J.O. Metzger, H.J. Schäfer, Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 3854-3871, (2011).
- 38 S. Boyatzis, E. Ioakimoglou, P. Argitis, UV exposure and temperature effects on curing mechanisms in thin linseed oil films: Spectroscopic and chromatographic studies. *J Appl Polym Sci* **84**, 936-949, (2002).
- 39 A.C. Elm, A century of progress in driers. *Industrial and Engineering Chemistry* **26**, 386-388, (1934).
- 40 J. Mallégol, J. Lemaire, J-L Gardette, Drier influence on the curing of linseed oil. *Progress in Organic Coatings* **39**, 107-113,(2000).
- 41 L.M.d Espinosa, J.C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz, A new enone-containing triglyceride derivative as precursor of thermosets from renewable resources. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **46**, 6843-6850, (2008).
- 42 J. Sun, K.I. Aly, D. Kuckling, Synthesis of hyperbranched polymers from vegetable oil based monomers via ozonolysis pathway. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **55**, (2017).

- 43 K.Louis, L.Vivier, J-M.Clacens, M.Brandhorst, J-L.Dubois, K.D.O, Vigier, Y.Pouilloux, Sustainable route to methyl-9-hydroxononanoate (polymer precursor) by oxidative cleavage of fatty acid methyl ester from rapeseed oil. *Green Chemistry* **16**, 96-101, (2014).
- 44 E.H.Pryde, Hydrofomylation of unsaturated fatty-acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **61**, 419-425, (1984).
- 45 E.N. Frankel, E.H. Pryde, Catalytic hydroformylation and hydrocarboxylation of unsaturated fatty compounds. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **54**, A873-A881, (1977).
- 46 P.Yang, J.Yan, H.Z.Sun, H.J.Fan, Y.Chen, F.Wang, B.Shi, Novel environmentally sustainable cardanol-based plasticizer covalently bound to PVC via click chemistry: synthesis and properties. *RSC Advances* **5**, 16980-16985, (2015).
- 47 A. Greco, D.Brunetti, G.Renna, G. Mele, A. Maffezzoli, Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material. *Polym Degrad Stabil* **95**, 2169-2174, (2010).
- 48 J.N. Chen, J. F. Zhou, W. Liu, Y.L Bi, D. Peng, Enzymatic epoxidation of soybean oil in the presence of perbutyric acid. *Chem. Pap.* **71**, 2139-2144,(2017).
- 49 P.K Gamage, M.O'Brien, L. Karunanayake, Epoxidation of some vegetable oils and their hydrolysed products with peroxyformic acid - optimised to industrial scale. *J. Natl. Sci. Found. Sri Lanka* **37**, 229-240 (2009).
- 50 S. Moqadam, M. Salami-Kalajahi, Halogenated sunflower oil as a precursor for synthesis of polysulfide polymer. *e-Polymers* **16**, 33-39, (2016).
- 51 A. Guo, Y.Cho, Z.S. Petrović,. Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **38**, 3900-3910, (2000).
- 52 H. Knight, D. Swern, Phosphonated oils and phosphonated esters U.S patent (1965).
- 53 R. Sasin, W.F. Olszewski, J.R. Russell, D. Swern,. Phosphorus derivatives of fatty acid.7. Addition of dialkyl phosphonates to unsaturated compounds. *Journal of the American Chemical Society* **81**, 6275-6277, (1959).
- 54 F.Millet, R. Auvergne, S. Caillol, G. David, A. Manseri, N. Pébère, Improvement of corrosion protection of steel by incorporation of a new phosphonated fatty acid in a phosphorus-containing polymer coating obtained by UV curing. *Progress in Organic Coatings* **77**, 285-291, (2014).
- 55 A. Biswas, B.K.Sharma, K.M.Doll, S.Z.Erhan, J.L.Willett, H.N.Cheng Synthesis of an Amine-Oleate Derivative Using an Ionic Liquid Catalyst. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **57**, 8136-8141, (2009).
- 56 A. Behr, R. Roll, Hydroaminomethylation in thermomorphic solvent systems. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **239**, 180-184, (2005).
- 57 U. Biermann, S.Fürmeier, J. Metzger, Some carbon, nitrogen- and carbon, oxygen-bond forming additions to unsaturated fatty compounds. *Lipid / Fett* **100**, 236-246, (1998).
- 58 G.L.Tellez, E. Viguera-Santiago, S. Hernandez-Lopez, B. Bilyeu, Synthesis and Thermal Cross-Linking Study of Partially-Aminated Epoxidized Linseed Oil. *Des. Monomers Polym.* **11**, 435-445, (2008).
- 59 A.Behr, A. Westfechtel, J.P Gomes, Catalytic Processes for the Technical Use of Natural Fats and Oils. *Chemical Engineering & Technology* **31**, 700-714, (2008).
- 60 G. Çaylı, S. Küsefoğlu, Biobased polyisocyanates from plant oil triglycerides: Synthesis, polymerization, and characterization. *J Appl Polym Sci* **109**, 2948-2955, (2008).
- 61 J. Hong, Q. Luo, B.K. Shah, Catalyst- and Solvent-Free "Click" Chemistry: A Facile Approach to Obtain Cross-Linked Biopolymers from Soybean Oil. *Biomacromolecules* **11**, 2960-2965, (2010).
- 62 T. Eren, S.H. Kusefoğlu, Synthesis and polymerization of the acrylamide derivatives of fatty compounds. *J Appl Polym Sci* **97**, 2264-2272,(2005).
- 63 P.D. Pham, V. Lapinte, Y. Raoul, J.J Robin, Lipidic polyols using thiol-ene/yne strategy for crosslinked polyurethanes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **52**, 1597- (2014).

- 64 M. Stemmelen, F.Pessel, V. Lapinte, S.Caillol, J-P. Habas, J.J. Robin, A fully biobased epoxy resin from vegetable oils: From the synthesis of the precursors by thiol-ene reaction to the study of the final material. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **49**, 2434-2444, (2011).
- 65 A. Behr, F. Naendrup, D. Obst, Platinum-Catalysed Hydrosilylation of Unsaturated Fatty Acid Esters. *Advanced Synthesis & Catalysis* **344**, 1142-1145, (2002).
- 66 A. Behr, F.Naendrup, D. Obst, The synthesis of silicon oleochemicals by hydrosilylation of unsaturated fatty acid derivatives. *Eur J Lipid Sci Tech* **104**, 161-166, (2002).
- 67 Y.T. Wang, X. Yang, Y. Chen, S.P. Nie, M.Y. Xie, Characteristics and catalytic behavior of different platinum supported catalysts in the selective hydrogenation of soybean oil. *React. Kinet. Mech. Catal.* **122**, 915-930, (2017).
- 68 G. John, C.K.S. Pillai, Self-crosslinkable monomer from cardanol: crosslinked beads of poly(cardanyl acrylate) by suspension polymerization. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **13**, 255-259, (1992).
- 69 G. John, S.K.Thomas, C.K.S Pillai, Cardanyl acrylate/methacrylate based cross-linked copolymers as novel supports: Synthesis and characterization. *J Appl Polym Sci* **53**, 1415-1423, (1994).
- 70 N. Moorthy, S.C. Murugavel, Synthesis, characterization and photo - switching properties of azobenzene mesogen containing poly (ether - ester) s from cashew nut shell liquid. *J. Polym. Res.* **25**, (2018).
- 71 J. Chen, X. Nie, J. Jiang, Synthesis and application of a novel cardanol-based plasticizer as secondary or main plasticizer for poly(vinyl chloride). *Polym Int* **67**, 269-275, (2018).
- 72 C.K.S. Pillai, V.S. Prasad, J.D. Sudha, S.C. Bera, A.R.R. Menon, Polymeric resins from renewable resources. II. Synthesis and characterization of flame-retardant prepolymers from cardanol. *J Appl Polym Sci* **41**, 2487-2501, (1990).
- 73 R. Antony, Synthesis, characterization, and thermal studies of cardanol-based polyphosphate esters. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **31**, 3187-3191, (1993).
- 74 S.E. Mazzetto, L.D.M Oliveira, D. Lomonaco, P.A.Veloso, Antiwear and antioxydant studies of cardanol phosphate ester additives. *Braz. J. Chem. Eng.* **29**, 519-524, (2012).
- 75 O.A. Attanasi, S.Berretta, C.Fiani, P.Filipone, G.Mele, R.Saladino, Synthesis and reactions of nitro derivatives of hydrogenated cardanol. *Tetrahedron* **62**, 6113-6120, (2006).
- 76 O.A. Attanasi, S.Buratti, P.Filippone, Regioselective bromination of cardanol derivatives. *Org. Prep. Proced. Int.* **27**, 645-650, (1995).
- 77 G.H. Woollett, *Aristol. Journal of the American Chemical Society* **43**, 553-561, (1921).
- 78 N.S. Radulovic, M.R. Dordevic, P.D. Blagojevic, Structural revision of aristol: a fresh look at the oxidative coupling of thymol under iodination conditions. *RSC Advances* **6**, 69067-69082, (2016).
- 79 A. Arcadi, O.A. Attanasi, S. Berretta, G.Bianchi, P. Filippone, Synthesis of new cardanol derivatives through combined iodination/palladium-catalysed cross-coupling reactions. *Synthesis*, 2523-2530,(2006).
- 80 S.K. Pathak, B.S. Rao, Structural effect of phenalkamines on adhesive viscoelastic and thermal properties of epoxy networks. *J Appl Polym Sci* **102**, 4741-4748,(2006).
- 81 P. Campaner, D. D'Amico, L. Longo, C.Stifani, A.Tarzia, Cardanol-Based Novolac Resins as Curing Agents of Epoxy Resins. *J Appl Polym Sci* **114**, 3585-3591,(2009).
- 82 F. Cardona, A.L.Kin-Tak, J. Fedrigo, J. Novel phenolic resins with improved mechanical and toughness properties. *J Appl Polym Sci* **123**, 2131-2139, (2012).
- 83 V. Somisetti, S.Allauddin, R.Narayan, K. Raju, Flexible, hard, and tough biobased polyurethane thermosets from renewable materials: glycerol and 10-undecenoic acid. *J Coat Technol Res* **15**, 199-210, (2018).
- 84 S.Cui, X.Luo, Y.Li, Synthesis and properties of polyurethane wood adhesives derived from crude glycerol-based polyols. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **79**, 67-72, (2017).

- 85 S. Zhang, A.M. Xiang, H.F. Tian, A.V. Rajulu, Water-Blown Castor Oil-Based Polyurethane Foams with Soy Protein as a Reactive Reinforcing Filler. *J. Polym. Environ.* **26**, 15-22, (2018).
- 86 H.Ding, K. Huang, S. Li, L. Xu, J. Xia, M. Li, Synthesis of a novel phosphorus and nitrogen-containing bio-based polyol and its application in flame retardant polyurethane foam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **128**, 102-113, (2017).
- 87 P.Alagi, R; Ghorpade, J.H. Jang, C. Patil, H.Jirimali, V.Gite, S.C. Hong, Functional soybean oil-based polyols as sustainable feedstocks for polyurethane coatings. *Industrial Crops and Products* **113**, 249-258,(2018).
- 88 G. Cayli, S.Kusefoglu, A Simple One-Step Synthesis and Polymerization of Plant Oil Triglyceride Iodo Isocyanates. *J Appl Polym Sci* **116**, 2433-2440,(2010).
- 89 L. Hojabri, X.H. Kong, S.S. Narine, Fatty Acid-Derived Dilsocyanate and Biobased Polyurethane Produced from Vegetable Oil: Synthesis, Polymerization, and Characterization. *Biomacromolecules* **10**, 884-891, (2009).
- 90 D.J. Price, M.Khuphe, R.P.W. Davies, J.R. McLaughlan, N. Ingram, P.D.Thornton Poly(amino acid)-polyester graft copolymer nanoparticles for the acid-mediated release of doxorubicin. *Chemical Communications* **53**, 8687-8690, (2017).
- 91 Q.Dasgupta, S.Movva, K.Chatterjee, G.Madras, Controlled release from aspirin based linear biodegradable poly(anhydride esters) for anti-inflammatory activity. *International Journal of Pharmaceutics* **528**, 732-740,(2017).
- 92 A.R. Kelly, D.G. Hayes, Lipase-catalyzed synthesis of polyhydric alcohol-poly(ricinoleic acid) ester star polymers. *J Appl Polym Sci* **101**, 1646-1656, (2006).
- 93 H. Ebata, K.Toshima, S. Matsumura, Lipase-Catalyzed Synthesis and Curing of High-Molecular-Weight Polyricinoleate. *Macromolecular Bioscience* **7**, 798-803,(2007).
- 94 R.Slivniak, A.J. Domb, Macrolactones and Polyesters from Ricinoleic Acid. *Biomacromolecules* **6**, 1679-1688,(2005).
- 95 R. Slivniak, A.J.Domb, Lactic Acid and Ricinoleic Acid Based Copolyesters. *Macromolecules* **38**, 5545-5553, (2005).
- 96 D.Teomim, A.Nyska, A.J Domb, Ricinoleic acid-based biopolymers. *J. Biomed. Mater. Res.* **45**, 258-267, (1999).
- 97 N. Boquillon, C. Fringant, Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners. *Polymer* **41**, 8603-8613, (2000).
- 98 S.Chakrapani, J.V. Crivello, Synthesis and photoinitiated cationic polymerization of epoxidized castor oil and its derivatives (vol 35, pg 1, 1998). *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **A35**, 691-710, (1998).
- 99 Z.Liu, K.Doll, R.A. Holser, Boron trifluoride catalyzed ring-opening polymerization of epoxidized soybean oil in liquid carbon dioxide. *Green Chemistry* **11**, 1774-1780, (2009).
- 100 Z.Liu, G. Biresaw, Synthesis of Soybean Oil-Based Polymeric Surfactants in Supercritical Carbon Dioxide and Investigation of Their Surface Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **59**, 1909-1917, (2011).
- 101 E.D. Rio, M.Galià, V.Cádiz,G. Lligadas, J.C. Ronda, Polymerization of epoxidized vegetable oil derivatives: Ionic-coordinative polymerization of methylepoxyoleate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **48**, 4995-5008, (2010).
- 102 M. Calderon, M.A. Quadir, S.K. Sharma, R. Haag, Dendritic Polyglycerols for Biomedical Applications. *Adv. Mater.* **22**, 190-218, (2010).
- 103 Z. Liu, B.K. Sharma, S.Z. Erhan, From Oligomers to Molecular Giants of Soybean Oil in Supercritical Carbon Dioxide Medium: 1. Preparation of Polymers with Lower Molecular Weight from Soybean Oil. *Biomacromolecules* **8**, 233-239, (2007).
- 104 V.M.Mello, G.V.Oliveira, J.M.G Mandarino, M.C. Carrão-Panizzi, P.A.Z. Suarez, New metal catalysts active for thermal polymerization of vegetable oils. *Industrial Crops and Products* **43**, 56-60, (2013).
- 105 Q.P. Tian, R.C. Larock, Model studies and the ADMET polymerization of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **79**, 479-488, (2002).

- 106 Y. S. Lu, R. C. Larock, Novel Polymeric Materials from Vegetable Oils and Vinyl Monomers: Preparation, Properties, and Applications. *ChemSusChem* **2**, 136-147, (2009).
- 107 T. C. Mauldin, K. Haman, X. Sheng, P. Henna, R. C. Larock, M. R. Kessler Ring-Opening Metathesis Polymerization of a Modified Linseed Oil with Varying Levels of Crosslinking. *J Polym Sci Pol Chem* **46**, 6851-6860, (2008).
- 108 P. P. Kundu, R. C. Larock, Novel Conjugated Linseed Oil–Styrene–Divinylbenzene Copolymers Prepared by Thermal Polymerization. 1. Effect of Monomer Concentration on the Structure and Properties. *Biomacromolecules* **6**, 797-806, (2005).
- 109 D. D. Andjelkovic, M. Valverde, P. Henna, F. Li, R. C. Larock, Novel thermosets prepared by cationic copolymerization of various vegetable oils—synthesis and their structure–property relationships. *Polymer* **46**, 9674-9685, (2005).
- 110 J. La Scala, R. P. Wool, Property analysis of triglyceride-based thermosets. *Polymer* **46**, 61-69, (2005).
- 111 B. Vazquez, S. Deb, W. Bonfield, J. San Roman, Characterization of new acrylic bone cements prepared with oleic acid derivatives. *J. Biomed. Mater. Res.* **63**, 88-97, (2002).
- 112 J. J. La Scala, J. M. Sands, J. A. Orlicki, E. J. Robinette, G. R. Palmese, Fatty acid-based monomers as styrene replacements for liquid molding resins. *Polymer* **45**, 7729-7737, (2004).
- 113 H. G. Cho, S. Y. Park, J. Jegal, B. K. Song, H. J. Kim, Preparation and Characterization of Acrylic Polymers Based on a Novel Acrylic Monomer Produced from Vegetable Oil. *J Appl Polym Sci* **116**, 736-742, (2010).
- 114 S. D. Miao, N. Callow, S. P. Zhang, Z. G. Su, P. Wang, Y. Y. Liu, Enzymatic synthesis of oleic acid-based epoxy monomer for the production of value added polymers. *Biotechnol. Lett.* **35**, 887-890, (2013).
- 115 M. Stemmelen, V. Lapinte, J. P. Habas, J. J. Robin, Plant oil-based epoxy resins from fatty diamines and epoxidized vegetable oil. *Eur Polym J* **68**, 536-545, (2015).
- 116 P. Kalač, P. A. Krausová, review of dietary polyamines: Formation, implications for growth and health and occurrence in foods. *Food Chemistry* **90**, 219-230, (2005).
- 117 R. E. Harry-O'kuru, G. Biresaw, R. E. Murray, Polyamine Triglycerides: Synthesis and Study of Their Potential in Lubrication, Neutralization, and Sequestration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **63**, 6422-6429, (2015).
- 118 R. E. Harry-O'kuru, S. H. Gordon, A. Biswas, A. A facile synthesis of aminohydroxy triglycerides from new crop oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **82**, 207-212, (2005).
- 119 G. Ahn, S. Kweon, C. Yang, J. E. Hwang, K. Kim, B. S. Kim, One-pot synthesis of hyperbranched polyamines based on novel amino glycidyl ether. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **55**, 4013-4019, (2017).
- 120 D. F. Anderson, D. A. McKenzie, Mechanism of thermal stabilization of polyvinyl chloride with metal carboxylates and epoxy plasticizers ORPL. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 52-& (1970).
- 121 M. T. Benaniba, N. Belhaneche-Bensemra, G. Gelbard, Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Polym Degrad Stabil* **74**, 501-505, (2001).
- 122 R. Becker, A. Knorr, An evaluation of antioxidants for vegetable oils at elevated temperatures. *Lubrication Science* **8**, 95-117, (2006).
- 123 X. Wu, X. Zhang, S. Yang, H. Chen, D. Wang, The study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricant. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **77**, 561-563, (2000).
- 124 H. Baltacıoğlu, D. Balköse, Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on gelation and thermal stability of PVC-DOP plastigels. *J Appl Polym Sci* **74**, 2488-2498, (1999).
- 125 M. Bocque, C. Voirin, V. Lapinte, S. Caillol, J. J. Robin, Petro-Based and Bio-Based Plasticizers: Chemical Structures to Plasticizing Properties. *J Polym Sci Pol Chem* **54**, 11-33, (2016).
- 126 U. S. Ishiaku, A. Shaharum, H. Ismail, Z. A. M. Ishak, The effect of an epoxidized plasticizer on the thermo-oxidative ageing of poly(vinyl chloride)/epoxidized natural rubber thermoplastic elastomers. *Polym Int* **45**, 83-91, (1998).

- 127 M.I. Jeraal, K.J. Roberts, I. McRobbie, D. Harbottle, Process-Focused Synthesis, Crystallization, and Physicochemical Characterization of Sodium Lauroyl Isethionate. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **6**, 2667-2675, (2018).
- 128 *Surfactants in Consumer Products: theory, Technology, Applications*. (1987).
- 129 S. Manjula, C.K.S. Pillai, V.G. Kumar, Thermal characterization of cardanol-formaldehyde resins and cardanol-formaldehyde/poly(methyl methacrylate) semi-interpenetrating polymer networks. *Thermochimica Acta* **159**, 255-266, d (1990).
- 130 J. H. P. Tyman, R. A. Johnson, M. Muir, R. Rokhgar, The extraction of natural cashew nut-shell liquid from the cashew nut (*Anacardium occidentale*). *Journal of the American Oil Chemists' Society* **66**, 553-557, (1989).
- 131 J.H.P Tyman, Synthetic and Natural Phenols, E., Amsterdam, 2008, ch. 13.
- 132 T.S. Gandhi, M. Patel, B. Dholakiya, (2012). Studies on effect of various solvents on extraction of cashew nut shell liquid (CNSL) and isolation of major phenolic constituents from extracted CNSL, *J. Nat. Prod. Plant. Resour.*, vol. 2 (1), pp. 135-142..
- 133 K. I. Suresh, Rigid Polyurethane Foams from Cardanol: Synthesis, Structural Characterization, and Evaluation of Polyol and Foam Properties. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **1**, 232-242, (2013).
- 134 C. Q. Fu, J.C. Liu, H.Y. Xia, L. Shen, Effect of structure on the properties of polyurethanes based on aromatic cardanol-based polyols prepared by thiol-ene coupling. *Progress in Organic Coatings* **83**, 19-25, (2015).
- 135 K. I. Suresh, V. S. Kishanprasad, Synthesis, Structure, and Properties of Novel Polyols from Cardanol and Developed Polyurethanes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**, 4504-4512, (2005).
- 136 C. V. Mythili, A. M. Retna, S. Gopalakrishnan, Synthesis, mechanical, thermal and chemical properties of polyurethanes based on cardanol. *Bull. Mat. Sci.* **27**, 235-241, (2004).
- 137 H. P. Bhunia, G.B. Nando, A. Basak, S. Lenka, P.L. Nayak, Synthesis and characterization of polymers from cashewnut shell liquid (CNSL), a renewable resource III. Synthesis of a polyether. *Eur Polym J* **35**, 1713-1722, (1999).
- 138 K. Sathiyalekshmi, S. Gopalakrishnan, Evaluation of performance of polyurethanes based on hydroxy alkylated cardanol formaldehyde resins under aging conditions. *Adv. Polym. Technol.* **23**, 91-102, (2004).
- 139 A. Maffezzoli, E. Calo, S. Zurlo, G. Mele, A. Tarzia, C. Stifani, Cardanol based matrix biocomposites reinforced with natural fibres. *Compos. Sci. Technol.* **64**, 839-845, (2004).
- 140 H.L. Huong, N.H. Nieu, T.T.M. Tan, U.J. Griesser, Cardanol-phenol-formaldehyde resins - Thermal analysis and characterization. *Angew. Makromol. Chem.* **243**, 77-85, (1996).
- 141 Y.H. Kim, E.S. An, S.Y. Park, B.K. Song, Enzymatic epoxidation and polymerization of cardanol obtained from a renewable resource and curing of epoxide-containing polycardanol. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **45**, 39-44, (2007).
- 142 R. Yadav, D. Srivastava, Synthesis and Properties of Cardanol-Based Epoxidized Novolac Resins Modified with Carboxyl-Terminated Butadiene-Acrylonitrile Copolymer. *J Appl Polym Sci* **114**, 1670-1681, (2009).
- 143 L.K. Aggarwal, Thapliyal, P. C. & Karade, S. R. Anticorrosive properties of the epoxy-cardanol resin based paints. *Progress in Organic Coatings* **59**, 76-80, (2007).
- 144 P. Raju P. Kumar, Cathodic electrodeposition of self-curable polyepoxide resins based on cardanol. *J Coat Technol Res* **8**, 563-575, (2011).
- 145 M.C. Lubi, E.T. Thachil, Cashew nut shell liquid (CNSL) - a versatile monomer for polymer synthesis. *Des. Monomers Polym.* **3**, 123-153, (2000).
- 146 R. Shukla, P. Kumar, Self-curable epoxide resins based on cardanol for use in surface coatings. *Pigm. Resin. Technol.* **40**, 311-333, (2011).
- 147 M. Sultania, J.S.P. Rai, D. Srivastava, Kinetic Modeling of Esterification of Cardanol-Based Epoxy Resin in the Presence of Triphenylphosphine for Producing Vinyl Ester Resin: Mechanistic Rate Equation. *J Appl Polym Sci* **118**, 1979-1989, (2010).

- 148 M. Sultania, J.S.P. Rai, D. Srivastava, Process modeling, optimization and analysis of esterification reaction of cashew nut shell liquid (CNSL)-derived epoxy resin using response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* **185**, 1198-1204, (2011).
- 149 F. Jaillet, H. Nouailhas, B. Boutevin, S. Caillol, Synthesis of novel bio-based vinyl ester from dicyclopentadiene prepolymer, cashew nut shell liquid, and soybean oil. *Eur J Lipid Sci Tech* **118**, 1336-1349, (2016).
- 150 C.P.R. Nair, R.L. Bindu, V.C. Joseph, Cyanate esters based on cardanol modified-phenol-formaldehyde resins: Syntheses and thermal characteristics. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **33**, 621-627, (1995).
- 151 E. Calo, A. Maffezzoli, G. Mele, F. Martina, S.E.Mazzetto, A.Tarzia, C.Stifani, Synthesis of a novel cardanol-based benzoxazine monomer and environmentally sustainable production of polymers and bio-composites. *Green Chemistry* **9**, 754-759, (2007).
- 152 B.S. Rao, A. Palanisamy, Monofunctional benzoxazine from cardanol for bio-composite applications. *React. Funct. Polym.* **71**, 148-154, (2011).
- 153 K.S. Alva, P.L. Nayak, J. Kumar, s.K.Tripathy, Enzymatic polymerization of phenolic biomonomers derived from cashew nut shell liquid. *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **A34**, (1997).
- 154 Y.H. Kim, E.S. An, B.K.Song, D.S.Kim, R. Chelikani, Polymerization of cardanol using soybean peroxidase and its potential application as anti-biofilm coating material. *Biotechnol. Lett.* **25**, 1521-1524 (2003).
- 155 K.I. Suresh, M. Jaikrishna, Synthesis of novel crosslinkable polymers by atom transfer radical polymerization of cardanyl acrylate. *J Polym Sci Pol Chem* **43**, 5953-5961, (2005).
- 156 V. Ladmiral, R.Jeannin, K.F.Lizarazu, J.Lai-Kee-Him, P.Bron, P.Lacroix-Desmazes, S.Caillol, Aromatic biobased polymer latex from cardanol. *Eur Polym J* **93**, 785-794, (2017).
- 157 N. Rekha, S.K. Asha, Synthesis and FTIR spectroscopic investigation of the UV curing kinetics of telechelic urethane methacrylate crosslinkers based on the renewable resource-cardanol. *J Appl Polym Sci* **109**, 2781-2790, (2008).
- 158 A.S. More, S.K. Menon, P.P. Wadgaonkar, New poly(1,3,4-oxadiazole)s bearing pentadecyl side chains: Synthesis and characterization. *J Appl Polym Sci* **124**, 1281-1289,(2012).
- 159 A.S.More, P.V.Naik, K.P. Kumbhar, P.P. Wadgaonkar, Synthesis and characterization of polyesters based on 1,1,1- bis(4-hydroxyphenyl)-4 '-pentadecylphenyl ethane. *Polym Int* **59**, 1408-1414, (2010).
- 160 A.S. More, S.K. Pasale, P.N. Honkhambe, P.P. Wadgaonkar, Synthesis and Characterization of Organo-Soluble Poly(ether ether ketone)s and Poly(ether ether ketone ketone)s Containing Pendant Pentadecyl Chains. *J Appl Polym Sci* **121**, 3689-3695, (2011).
- 161 A.S.More, S.K. Pasale,P.P. Wadgaonkar, Synthesis and characterization of polyamides containing pendant pentadecyl chains. *Eur Polym J* **46**, 557-567, d (2010).
- 162 A.S.More, A.S. Patil, P.P. Wadgaonkar, Poly(amideimide)s containing pendant pentadecyl chains: Synthesis and characterization. *Polym Degrad Stabil* **95**, 837-844, (2010).
- 163 A.S.More, A.S. Patil, P.P. Wadgaonkar, Synthesis and characterization of aromatic polyazomethines bearing pendant pentadecyl chains. *Polym Degrad Stabil* **95**, 1727-1735, (2010).
- 164 N.V. Sadavarte, C.V. Avadhani, P.V. Naik, P. P. Wadgaonkar, Regularly alternating poly(amideimide)s containing pendent pentadecyl chains: Synthesis and characterization. *Eur Polym J* **46**, 1307-1315, (2010).
- 165 N.V. Sadavarte, C. V. Avadhani, P.P. Wadgaonkar, Synthesis and characterization of new organosoluble aromatic polyamides and polyazomethines containing pendent pentadecyl chains. *High Perform. Polym.* **23**, 494-505,.
- 166 N.V. Sadavarte, M.R. Halhalli, C.V. Avadhani, P.P. Wadgaonkar, Synthesis and characterization of new polyimides containing pendent pentadecyl chains. *Eur Polym J* **45**, 582-589, (2009).

- 167 N.V. Sadavarte, S.S.Patil, C.V. Avadhani, P.P. Wadgaonkar, New organosoluble aromatic poly(esterimide)s containing pendent pentadecyl chains: Synthesis and characterization. *High Perform. Polym.* **25**, 735-743, (2013).
- 168 N. D.Ghatge, N. N. Maldar, Polyimides from dianhydride and diamine: structure property relations by thermogravimetric analysis (t.g.a.). *Polymer* **25**, 1353-1356, (1984).
- 169 H.P. Bhunia, R.N. Jana, A. Basak, S. Lenka, G.B. Nando, Synthesis of polyurethane from cashew nut shell liquid (CNSL), a renewable resource. *J Polym Sci Pol Chem* **36**, 391-400, (1998).
- 170 C. K. S.Pillai, D. C. Sherrington, A. Sneddon, Thermotropic liquid crystalline copolyester based on 8-(3-hydroxyphenyl) octanoic acid and p-hydroxybenzoic acid. *Polymer* **33**, 3968-3970, d (1992).
- 171 S. Jadhav Arun, P. Vernekar Subhash, N. Maldar Noormahmad, N. Synthesis and characterization of new aromatic sulfone ether polyamides containing pendant pentadecyl groups. *Polym Int* **32**, 5-11, (2007).
- 172 A. Greco, F. Ferrari, A. Maffezzoli, Effect of the epoxidation yield of a cardanol derivative on the plasticization and durability of soft PVC. *Polym Degrad Stabil* **134**, 220-226, (2016).
- 173 A. R. R.Menon, C.K.S. Pillai, G.B.Nando, Modification of natural rubber with phosphatic plasticizers: A comparison of phosphorylated cashew nut shell liquid prepolymer with 2-ethyl hexyl diphenyl phosphate. *Eur Polym J* **34**, 923-929, (1998).
- 174 A. R. R.Menon, Melt rheology of ethylene propylene diene rubber modified with phosphorylated cashew nut shell liquid prepolymer. *Iran. Polym. J.* **12**, 305-313 (2003).
- 175 A. R. R.Menon, L.L.Y. Visconte, Studies on blends of polychloroprene and polybutadiene rubber containing phosphorylated cardanol prepolymer: Melt rheology, cure characteristics, and mechanical properties. *J Appl Polym Sci* **102**, 3195-3200, (2006).
- 176 C.J. Cheng, X.X. Bai, S.J.Liu, Q.H. Huang, Y.M. Tu, H.M. Wu, X.Wang, JUV cured polymer based on a renewable cardanol derived RAFT agent. *J. Polym. Res.* **20**, (2013).
- 177 J.H.P.Tyman, M. Patel, Phenolic structure and colour in Mannich reaction products. *J. Chem. Res.-S*, 34-37 (2007).
- 178 I Faye, V. Besse, G. David, S. Caillol, S. Sustainable cardanol-based ionic surfactants. *Green Mater.* **5**, 144-152, (2017).
- 179 Synthesis and characterization of polyethoxylate surfactants derived from phenolic lipids. *J. Surfactants Deterg.* **6**, 291-297, (2003).
- 180 J. H. P. Tyman, I. E.Bruce, Surfactant properties and biodegradation of polyethoxylates from phenolic lipids. *J. Surfactants Deterg.* **7**, 169-173, (2004).
- 181 P. Peungjitton, P. Sangvanich, S. Pornpakakul, A. Petsom, S. Roengsumran, Sodium Cardanol Sulfonate Surfactant from Cashew Nut Shell Liquid. *J. Surfactants Deterg.* **12**, 85-89, (2009).
- 182 R.K. Paul, C.K.S. Pillai, Melt/solution processable polyaniline with functionalized phosphate ester dopants and its thermoplastic blends. *J Appl Polym Sci* **80**, 1354-1367, (2001).
- 183 P. Anilkumar, M. Jayakannan, Self-Assembled Cylindrical and Vesicular Molecular Templates for Polyaniline Nanofibers and Nanotapes. *J. Phys. Chem. B* **113**, 11614-11624, (2009).
- 184 T. Andrade, B. Araujo, A. Q.Cito, J. da Silva, J. Saffi, M.F. Richter, A.D.F. Ferraz, Antioxidant properties and chemical composition of technical Cashew Nut Shell Liquid (tCNSL). *Food Chemistry* **126**, 1044-1048, (2011).
- 185 M.G.Rodrigues, A.G. Souza, I.M.G. Santos, T.C. Bicudo, M.C.D. Silva, F.S.M. Sinfronio, A.F.F. Vasconcelos, Antioxidative properties of hydrogenated cardanol for cotton biodiesel by PDSC and UV/VIS. *J. Therm. Anal. Calorim.* **97**, 605-609, (2009).
- 186 P.H. Gedam, P.S. Sampathkumaran, Cashew nut shell liquid: Extraction, chemistry and applications. *Progress in Organic Coatings* **14**, 115-157,(1986).
- 187 K. Prabhakaran, A. Narayanan, C. Pavithran, Cardanol as a dispersant plasticizer for an alumina/toluene tape casting slip. *J. European Ceram. Soc.* **21**, 2873-2878, (2001).



- 188 D. Lomonaco, G.M.P.Santiago, Y.S. Ferreira, A.M.C. Arriaga, S.E.Mazzetto, G.Mele, G. Vasapollo, Study of technical CNSL and its main components as new green larvicides. *Green Chemistry* **11**, 31-33, (2009).
- 189 N.D. Ghatge, S.P. Vernekar, S. P. Evaluation of ultraviolet light absorbers in polyvinylchloride (PVC). Part II. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **20**, 175-180, (1971).
- 190 S. Biswal, J.R. Satapathy, P.G.R. Achary, N.C. Pal, The Synthesis and FTIR, Kinetics and TG/DTG/DTA Study of Inter Penetrating Polymer Networks (IPNs) Derived from Polyurethanes of Glycerol Modified Castor Oil and Cardanol Based Dyes. *J. Polym. Environ.* **20**, 788-793, (2012).
- 191 E.G.O. Grance, F.G.Souza, A.Varela, E.D.Pereira, G.E.Oliveira, C.H.M.Rodrigues New petroleum absorbers based on lignin-CNSL-formol magnetic nanocomposites. *J Appl Polym Sci* **126**, E304-E311, (2012).
- 192 S.K.Chowdhury, P. P. W., T.L.Hoeks, A.B. Scholten, S.K. Rajaraman, B.D.Sarwade and C.avadhani, US 68411598, 2005.

# Chapitre 2

Plastifiants bio-sourcés à base de cardanol et  
d'acides gras pour PVC



## Chapitre 2 : Plastifiants bio-sourcés à base de cardanol et d'acides gras pour PVC

---

Les domaines d'application des matières plastiques sont très vastes (jouets, électroménager, câblerie, textiles, emballages alimentaires, équipements médicaux,...). Cette multi-utilisation des matières plastiques s'explique par leur compétitivité économique par rapport aux autres matériaux, leur large disponibilité et leurs multiples propriétés (caractère isolant, légèreté, facilité de mise en œuvre). Pour renforcer certaines propriétés ou en apporter d'autres (thermique, chimique ou mécanique), l'utilisation d'additifs dans les formulations polymères est largement répandue. Ils correspondent généralement à des composés de faible masse molaire de divers types (lubrifiant, antioxydant, stabilisant, plastifiant,...). Dans ce chapitre, nous focaliserons notre attention sur les plastifiants.

### I) Généralités sur les plastifiants

Un plastifiant est défini par la IUPAC comme « une substance ou un matériau incorporé dans une matière plastique pour améliorer sa flexibilité, sa maniabilité et son élasticité »<sup>1</sup>. En général, ce sont des molécules de faible masse molaire, non volatiles, ayant une certaine affinité avec le polymère, miscibles avec ce dernier en formulation et stables dans le temps. Il existe deux types de plastifiants. Les plastifiants primaires, utilisés seuls en formulation, possèdent une bonne affinité avec le polymère alors que les plastifiants secondaires nécessitent la présence d'un plastifiant primaire. Ces derniers ont en général moins d'affinité avec le polymère, augmentant les phénomènes de migration vers la surface du matériau. On utilise en général un plastifiant secondaire pour renforcer les propriétés du plastifiant primaire.

Le rôle premier du plastifiant est d'améliorer la flexibilité et la maniabilité du polymère. Cela se traduit par une diminution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) lors de l'ajout du plastifiant<sup>2</sup>. Cette grandeur est mesurée par analyse thermique (DSC) ou thermomécanique ( $T\alpha$  à 1 Hz en DMA). Le module d'élasticité dit module d'Young ( $E$ ) du matériau, qui traduit sa souplesse, est un autre paramètre classiquement évalué car il traduit la déformabilité du matériau aux faibles contraintes. Cette grandeur est également déduite de mesures DMA ou bien d'analyses mécaniques comme la traction. On peut aussi considérer

l'allongement à la rupture du matériau comme la déformation totale du matériau lors de sa rupture ou enfin évaluer sa dureté, qui décroît par ajout de plastifiant. La viscosité, la densité et la constante diélectrique sont aussi impactées par la flexibilité des chaînes polymère<sup>3</sup>. D'autres propriétés peuvent aussi être affectées par l'ajout de plastifiant comme les températures de cristallisation, de fusion, de temps de gel, la résistance au feu, la perméabilité à l'eau ou aux gaz, la dégradation thermique...

Comme susmentionné, les plastifiants peuvent être sujets au phénomène de migration traduisant une incompatibilité de l'additif au sein de la matrice polymère provoquant sa migration à la surface du matériau par phénomène de diffusion puis jusqu'à l'exsudation (**Figure II-1**)<sup>4</sup>. On note que la masse molaire du plastifiant, en plus de sa nature, semble avoir un impact sur ce phénomène<sup>5</sup>.

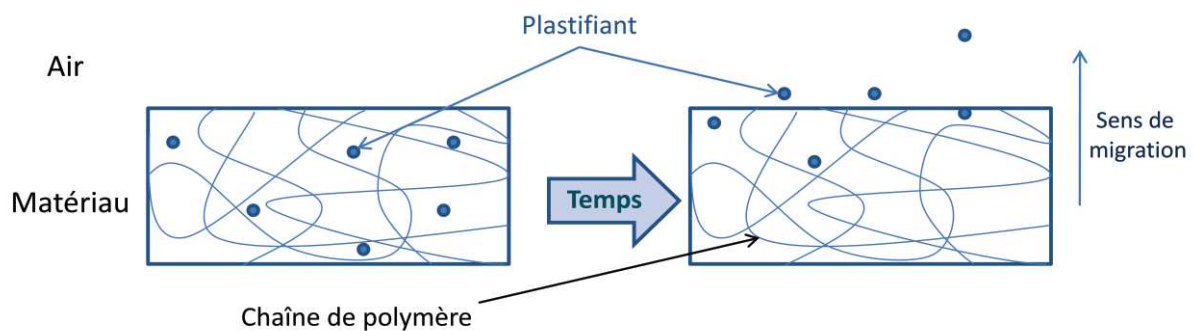


Figure II-1: Schéma représentant la migration d'un plastifiant dans un matériau en fonction du temps

Au regard des nombreuses applications concernées, ces matériaux sont très souvent au contact d'autres composés (liquides, fluides biologiques, aliments, etc...). Il peut s'en suivre des problèmes de transfert de matière, principalement dans le cas de contact alimentaire et plus généralement avec l'environnement. Ces additifs peuvent alors être directement ingérés par les organismes vivants *via* la consommation d'aliments contaminés ou par simple contact buccal, comme dans le cas du nourrisson avec ses jouets. Il se pose alors la question de la dangerosité et de la toxicité de ces plastifiants pour l'être humain et pour l'environnement.

Actuellement, il existe plus de 1200 plastifiants sur le marché. En 1800, les premiers plastifiants furent l'huile de ricin et le camphre, utilisées pour la plastification des celluloides<sup>6</sup>. Dans les années 1900, le phosphate de trisphényle les a substitués avant d'être lui-même remplacé, dans les années 1920, par une famille de molécules encore très largement utilisée de nos jours, et particulièrement pour la plastification du PVC. Il s'agit de la famille des phtalates<sup>7</sup>.

## II) Les différents types de plastifiants

### a) Phtalates et problématique associée

Les phtalates représentent environ 80% des plastifiants produits dans le monde <sup>8</sup>. Parmi ces phtalates, le di-(2-éthylhexyl) phtalate (DEHP) représente 50% de la production et les autres phtalates les plus couramment utilisés sont le di-(2-éthylhexyl) téréphtalate (DEHT), le diisononyl phtalate (DINP), le didocyl phtalate (DIDP) et le di-n-octyl phtalate (DNOP) dont les structures chimiques sont représentées sur la **Figure II-2**.

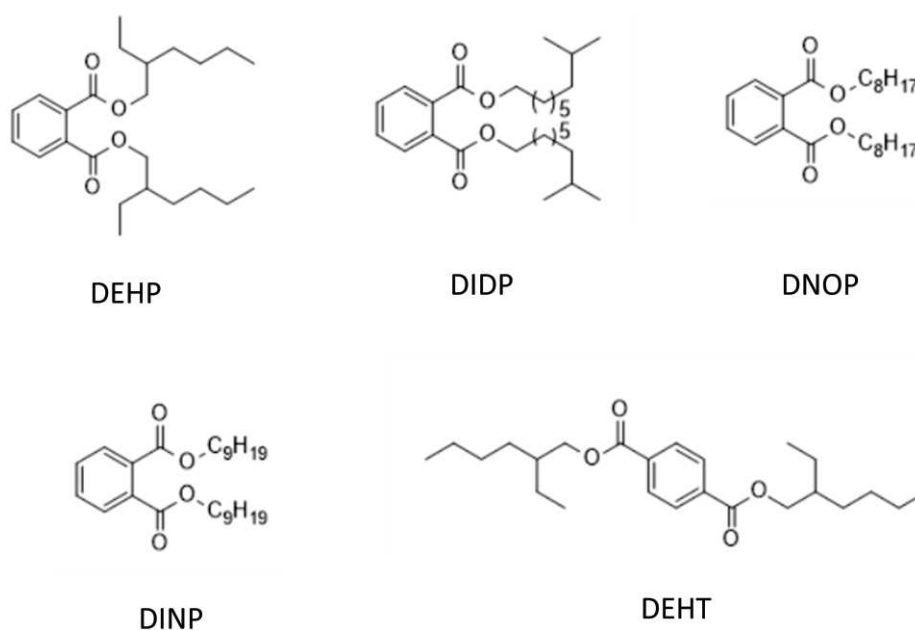


Figure II-2: Plastifiants de la famille des phtalates

Le succès des phtalates vient à la fois de leur excellente compatibilité avec le PVC, de leur faible volatilité et leur résistance à l'eau. Produits à partir du pétrole, les phtalates sont compétitifs et donc utilisés dans de nombreux domaines d'application comme la confection de jouets, de câbles, dans l'emballage alimentaire et médical, la confection de parquets... S'inscrivant dans notre quotidien à une échelle impressionnante, il faudra attendre plus de 50 ans d'utilisation pour se rendre compte de leur nocivité. En effet, la DEHP <sup>9,10</sup>, puis petit à petit, les autres membres de cette famille sont à leur tour suspectés puis classés perturbateurs endocriniens et responsables de bioaccumulation dans l'environnement. Certains plastifiants du type phtalate apparaissent dans la Directive 2000/60/CE qui limite et interdit une quarantaine de substances dans les eaux de surface. Le phénomène de migration de ces plastifiants couplé à leur éventuelle toxicité et leur présence dans des objets destinés aux

enfants, au monde médical et à l'alimentation humaine inquiètent. Les organisations et les programmes de protection de santé publique ne tardent pas à bannir ou à restreindre leurs utilisations. La directive 2005/84/CE interdit l'utilisation de phtalate dans la conception des articles pour bébés et la directive 2007/19/CE, quant à elle, restreint l'utilisation et limite le taux de phtalate dans les plastiques alimentaires. Cependant, leur apport industriel est tel que leur interdiction est compliquée à organiser et depuis le 21/02/2005, les phtalates sont présents dans l'annexe XIV du règlement REACH 1907/2006/CE, ce qui a pour effet d'avoir une autorisation pour pouvoir être mis sur le marché. Leur substitution est alors une problématique majeure pour les acteurs industriels de la plasturgie. Différentes alternatives existent, qu'elles soient pétro-sourcées ou bio-sourcées.

## b) Les plastifiants pétro-sourcés

Parmi les plastifiants issus du pétrole, les **trimellitates** possèdent une structure très proche de celles des phtalates avec un groupement acide carboxylique supplémentaire sur le cycle aromatique (**Figure II-3**). Le plus utilisé est le tris-2-éthylhexyl trimellitate (TOTM). Comme les phtalates, les trimellitates ont une faible volatilité, une bonne résistance à l'eau et une bonne résistance thermique. Cependant, leur coût relativement élevé limite leur utilisation aux niches où de fortes valeurs ajoutées sont recherchées comme le domaine médical <sup>11</sup>.

Les **benzoates** sont des plastifiants du PVC mais aussi du poly(acétate de vinyle) (PVAc), des polyamides et des polyuréthanes. Ils ont montré, en particulier le dibenzoate de glycol, une très bonne résistance aux rayonnements UV et à l'eau <sup>12</sup> même si leur viscosité élevée pose problème au niveau maniabilité et formulation.

Les **adipates**, **azélates** et **sébaçates** sont des plastifiants aliphatiques linéaires. Leur coût et leur faible compatibilité avec les polymères les classent au rang de bons plastifiants secondaires, classiquement utilisés en mélange avec des phtalates <sup>13</sup>.

Un autre plastifiant pétro-sourcé, le di-(isononyl) cyclohexane-1,2-dicarboxylate, commercialisé sous le nom d'**Hexamoll DINCH**<sup>®</sup> <sup>14</sup> est peu toxique et biodégradable. Il a fait preuve de propriétés plastifiantes satisfaisantes même si son prix reste peu compétitif. Des plastifiants hétérofonctionnels comme les phosphates <sup>15</sup> démontrent aussi une bonne résistance thermique et de bonnes propriétés d'ignifugation.

Cependant, malgré les alternatives pétro-sourcées ci-dessus, certains inconvénients persistent à long terme. De plus, ces plastifiants sont généralement onéreux même s'ils offrent plutôt une bonne résistance thermique aux matériaux. Ils sont alors utilisés pour des

applications spécifiques pouvant supporter leurs coûts (cas du secteur biomédical, par exemple). Enfin, avec la tendance actuelle de la substitution des produits chimiques issus de l'industrie pétrolière - considérée comme polluante - on leur préférera des alternatives issues des agro-ressources.

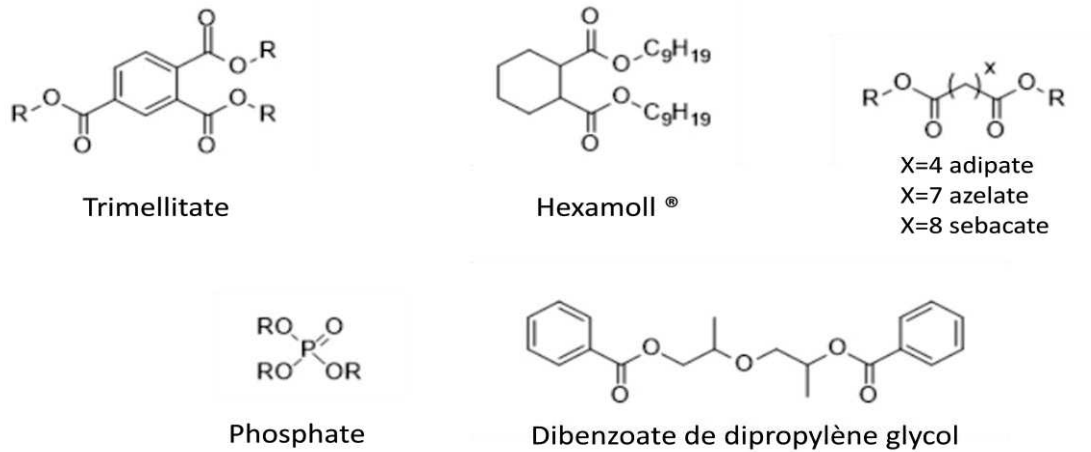


Figure II-3: Familles de plastifiants pétro-sourcés

### c) Les plastifiants bio-sourcés

Pour remplacer les plastifiants pétro-sourcés actuellement sur le marché, les plastifiants bio-sourcés doivent assurer une bonne miscibilité avec le polymère à plastifier pour éviter les phénomènes de migration, doivent assurer de bonnes propriétés mécaniques et, si possible, de bonnes propriétés thermiques. Ils doivent bien évidemment être facilement produits, à faible coût, de façon respectueuse de l'environnement et ne pas présenter de caractère toxique. Il existe de nombreux plastifiants provenant de diverses agro-ressources. Nous avons choisi de succinctement détailler ceux provenant de l'acide citrique, des sucres et des huiles végétales, ressources potentiellement valorisables à partir d'une bio-raffinerie (**Figure II-4**).



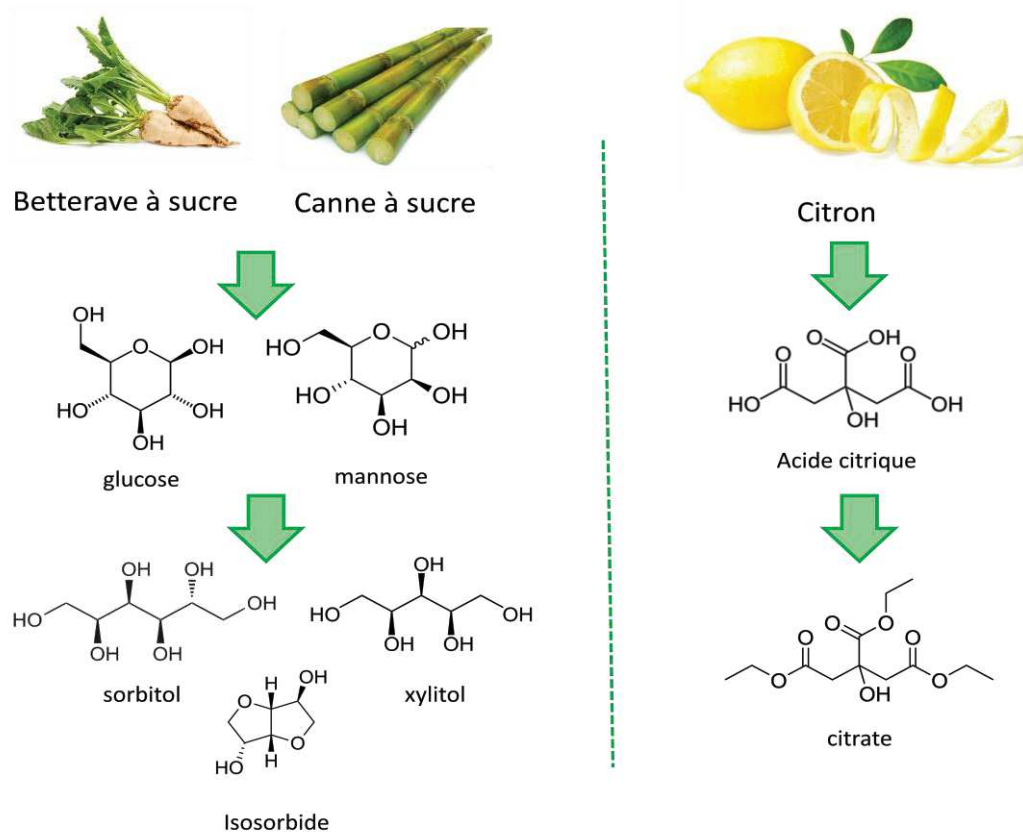


Figure II-4: Source et origine de plastifiants bio-sourcés

### c-1) Les plastifiants dérivés de l'acide citrique

L'acide citrique est un bio-synthone provenant des agrumes, des betteraves et du sucre de canne. Les plastifiants, que l'on nomme citrates, sont des tri- ou tétraesters produits par l'estérification de l'acide citrique. Ils sont approuvés par la *Food and Drug Administration* (FDA) <sup>16</sup> en tant qu'additifs alimentaires et ne présentent aucune toxicité à l'exception du citrate d'acétyl tributyle <sup>17</sup>. Grâce à leurs trois ou quatre fonctions estérifiables, il est possible d'obtenir une large gamme de plastifiants efficaces. Cependant, malgré tout, ils sont toujours deux à trois fois plus chers que les phtalates et sont donc actuellement utilisés uniquement sur les marchés sensibles vis-à-vis de la toxicité comme l'agro-alimentaire et le domaine médical <sup>1</sup>.

## c-2) Les plastifiants provenant des sucres

A partir des sucres comme le glucose et le fructose, il est possible d'obtenir des polyols bio-sourcés linéaires tels que le xylitol et le sorbitol <sup>18</sup>. Le xylitol possède un grand nombre de fonctions hydroxy estérifiables. Il a fait ses preuves, après estérification, comme plastifiant. Il se trouve même être plus efficace que le glycérol, un autre polyol agro-sourcé dérivé des huiles végétales, grâce à ses deux fonctions hydroxy supplémentaires. Il peut aussi être utilisé en combinaison stœchiométrique. Cependant, la présence d'eau et d'humidité a tendance à accélérer et favoriser le phénomène de migration du plastifiant au sein du matériau <sup>19</sup>. Le sorbitol possède lui aussi un large nombre de fonctions hydroxy mais les plastifiants résultant semblent apporter de moins bonnes propriétés mécaniques que ceux dérivés du glycérol <sup>20</sup>.

On peut aussi obtenir des plastifiants à partir des sucres. L'isosorbide est un diol hétérocyclique thermiquement stable, non toxique et biodégradable. Il existe trois isomères dus à la chiralité des fonctions hydroxy de cette molécule : l'isosorbide, l'isomannide et l'isoidide. Les esters d'isosorbide possèdent une structure proche de celle des phtalates. Ce sont des plastifiants efficaces présentant une bonne miscibilité avec le PVC. Il existe plusieurs esters d'isosorbide connus pour leur efficacité dans la plastification du PVC : l'oligo (isosorbide adipate) (OSA), l'oligo (isosorbide subérate) (SOS) et l'isosorbide dihexanoate (SDH) <sup>21</sup>.

Estérifiés avec des acides gras, les plastifiants à base d'isosorbide sont encore plus efficaces. C'est le cas du Polysorb<sup>®</sup> ID 37 produit par la société Roquette, 100% bio-sourcé, biodégradable, non toxique et permettant de bonnes performances mécaniques, il semble être un très bon candidat pour la substitution des phtalates dans les formulations de PVC. Néanmoins, les plastifiants à base d'isosorbide sont relativement sensibles à l'humidité, ce qui peut présenter un frein pour certaines applications.

## c-3) Les plastifiants dérivés d'huiles végétales

Leurs longues chaînes alkyle pouvant s'insérer entre les chaînes polymères et la présence de fonctions ester font des huiles végétales de bons candidats pour la plastification du PVC. Après époxydation, les huiles végétales montrent une certaine efficacité pour la

plastification du PVC. C'est le cas, par exemple, de l'huile de soja époxydée (ESBO) dont les groupements époxy permettent, en piégeant les molécules d'HCl générées lors de la dégradation thermique du PVC, de ralentir et retarder ce phénomène de dégradation <sup>22</sup>. Cependant, quelle que soit l'huile végétale, les huiles époxydées ont tendance à présenter une faible affinité avec le PVC et sont donc utilisées majoritairement en tant que plastifiants secondaires couplés avec le DEHP <sup>23</sup>. L'huile de soja époxydée peut néanmoins être utilisée comme plastifiant primaire même si le phénomène de migration, accéléré par l'exposition aux UV, finit par donner des surfaces collantes lors du vieillissement du matériau <sup>24</sup>.

Une fois époxydées, on peut aussi acétyler par ouverture de cycle les huiles afin d'obtenir une autre génération de plastifiants <sup>25</sup>. Ces plastifiants semblent permettre d'obtenir des propriétés mécaniques aussi bonnes que celles obtenues avec les phtalates.

Un autre dérivé lipidique est actuellement étudié pour la plastification du PVC. Il s'agit du cardanol, provenant de la coque de la noix de cajou. Seul, il semble démontrer une activité de plastification induite par sa longue chaîne alkyle en C15 mais son utilisation est limitée en tant que plastifiant secondaire. Les insaturations présentes sur sa chaîne alkyle, une fois époxydées, permettent d'améliorer l'affinité du cardanol avec le PVC et assurent des propriétés proches de celles obtenues avec les phtalates <sup>26-28</sup>.

Les huiles végétales et le cardanol semblent ainsi constituer de bonnes alternatives aux phtalates pour la plastification du PVC. Cependant, même si les propriétés obtenues se rapprochent de celles des phtalates, leur prix est encore peu compétitif. Les dérivés d'huiles végétales et le cardanol possèdent des caractéristiques proches, d'un point de vue structural et vis-à-vis de la chimie qu'il est possible d'utiliser pour les fonctionnaliser (**Chapitre 1**). Il est possible d'imaginer une combinaison du cardanol et des esters gras provenant des huiles végétales par l'estérification de la fonction hydroxy du cardanol.

L'idée proposée dans ce chapitre est de combiner ces deux molécules afin d'obtenir un candidat plus efficace que les plastifiants bio-sourcés actuels et de déterminer sa toxicité pour l'Homme et l'environnement, caractéristique essentielle pour permettre la substitution des phtalates dans la plastification du PVC. La synthèse et la caractérisation de ces candidats sont présentées dans la publication intitulée *Cardanol based plasticizer with non endocrine disruptor effect for phthalate substitution in soft PVC formulation*, soumis dans le journal *Industrial Crops and Products*.

### **III) Synthèse et caractérisation de plastifiants non perturbateurs endocriniens à base de cardanol pour la substitution des phtalates dans la formulation de PVC souple**

#### **Résumé**

Une série de plastifiants bio-sourcés époxydés (CExEp) pour PVC a été synthétisée à partir de différents acides gras et du cardanol par estérification puis époxydation des insaturations présentes sur la chaîne alkyle du cardanol et de l'acide gras. Les propriétés mécaniques et thermiques de ces additifs ont été évaluées et mettent en valeur le rôle plastifiant des CExEp en tant que plastifiants primaires du PVC. Ils semblent être une alternative bio-sourcée aux phtalates et particulièrement en comparaison avec le diisononyl phthalate (DINP), en étant plus stable et en améliorant même la souplesse du PVC plastifié. De plus, des tests d'écotoxicité sur les daphnés et les algues ainsi que des tests de perturbation endocrinienne (YES/YAS) ont été réalisés sur le meilleur candidat. Ces tests révèlent une faible toxicité du plastifiant en comparaison du DINP, avec un caractère inoffensif vis-à-vis de l'environnement et aucun effet reprotoxique.

# A cardanol based plasticizer with non endocrine disruptor effect for phthalate substitution in soft PVC formulation

*Benoit Briou<sup>1</sup>, Sylvain Caillol<sup>1</sup>, Jean-Jacques Robin<sup>1</sup>, Vincent Lapinte<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup>: Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR-5253, CNRS, UM, ENSCM, Equipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires, Université Montpellier cc1702, Place Eugène Bataillon 34095 Montpellier Cedex 5, France.

Keywords: plasticizer, no-toxic, cardanol, fatty acid

## **Abstract**

A series of bio-based epoxidized plasticizers (CExEp) for soft PVC was synthesized from cardanol and various fatty acids by esterification and epoxidation of the fatty and cardanol unsaturations. The plasticizing properties of these additives for PVC films were proved considering thermal and mechanical data. They seem to be a good bio-based alternative plasticizer to diisononyl phthalate (DINP), one of the most widespread phthalate plasticizers, with more flexible and stable films. Epoxidized plasticizers (CExEp) give satisfying results as primary plasticizers. The synergy between epoxy groups and cardanol ring to elaborate efficient primary plasticizers was demonstrated. Moreover, the eco-toxicity using daphnies, algae, and plants as model organisms and endocrinal disruptor tests (YES/YAS) were realized on the best candidate. Our results revealed that the fatty cardanol plasticizer causes a global decrease in toxicity compared to DINP and no harm for environment and human health were detected without endocrine perturbation effect.

## Introduction

Poly(vinyl chloride) (PVC) is one of the most used polymers in the world due to its high versatility, its accommodation with many additives, its good mechanical properties and its low cost production. It is expected that PVC annual production reaches 59 million tons in 2020<sup>28-30</sup>. The applications extend from highly rigid PVC (window profiles, computer housings, outdoor products, containers, blister packages) to flexible PVC using some additives like plasticizers with a mass ratio ranging from 30 to 50%. Soft PVC formulations can be employed in the medical field, for packaging materials, artificial leather and toys...<sup>31-34</sup> In the last decade, the worldwide production of plasticizers has been about 6.4 million tons per year<sup>35</sup>. More than 80% of these additives are phthalates bearing long alkyl chains like diisononyl phthalate (DINP) or bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP). Thanks to their low cost and good performances with PVC, these additives are produced in large quantities. However, reprotoxicity of phthalates on both animals and humans is reported<sup>10,36-41</sup> and some of them were recently banned by European regulation 2000/60/CE and European Regulation 1907/2006/CE regulations. Moreover, the development of polymers from renewable resources is of paramount importance in a sustainable development approach. In this context, the current trend shifts toward non endocrine disruptor and renewable plasticizers.<sup>42,43</sup> Numerous bio-based plasticizers have already been investigated including epoxidized sunflower oil, epoxidized safflower oil, low-molecular-weight glycerol esters or cardanol based plasticizers.<sup>35,44,45</sup> Cardanol, obtained by vacuum distillation of cashew nut shell liquid (CNSL), is a promising non-edible and non-toxic renewable resource. CNSL is directly extracted from the shell of the cashew nut, fruit from cashew tree, *Anacardium occidentale*. This tree is mainly grown in India, Vietnam and also in East Africa, Nigeria and Brazil and the total production of cardanol approaches an annual output of around 500,000 tons.<sup>46</sup> Cardanol is constituted of a mixture of at least four constituents differing in the unsaturated side chain, namely saturated (5–8%), monoene (48–49%), diene (16–17%) and triene (29–30%) as illustrated in **Figure II-5**. Its phenolic group can be functionalized by etherification, esterification<sup>47-50</sup>... whereas various additions and epoxidations can be performed on the double bond of the alkyl side chain<sup>51,52</sup>. Cardanol and its derivatives found a lot of applications in the field of material<sup>46</sup> as additives (antioxidants<sup>53</sup>, surfactants or plasticizers) or as building blocks for polymers<sup>54</sup>, (epoxy curing agents<sup>55</sup>), coatings<sup>56</sup> and composites.<sup>57-60</sup> In the last ten years, many studies have been focused on the synthesis of cardanol-based PVC plasticizers. Indeed, due to its aromatic groups bringing thermal stability and its C15 alkyl chain that could confer a plasticizing effect, cardanol can be considered as a promising substituent to phthalates.

Esterified cardanols by short alkyl chains have already shown good results as secondary plasticizers in presence of DEHP.<sup>26,45</sup> Epoxidation of double bonds improves the plasticizing properties and the thermal stability of PVC as previously demonstrated on esterified cardanol bearing short alkyl chain (i.e. acetate) and used as an efficient primary plasticizer.<sup>27</sup> Knowing the efficiency of plasticizers bearing long alkyl chains, the modification of epoxidized cardanol by various fatty acids seems relevant.

Herein, we report the two-step synthesis of a series of fully bio-based plasticizers from epoxidized and esterified cardanol using fatty esters. The influence of the epoxidation of the cardanol and fatty chains on the plasticizing properties was performed from mechanical and thermal studies. These plasticizers were also compared to DINP, one of the most widespread phthalate plasticizers. Finally, the eco-toxicity and endocrinal disruptor tests were performed on the best candidate to phthalate substitution on PVC formulations.

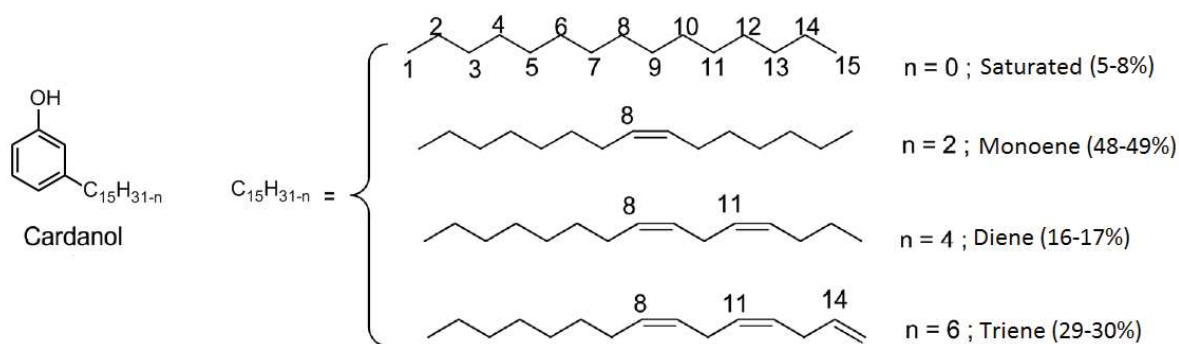


Figure II-5. The global chemical structure of cardanol with its various fatty chains

## Experimental

### Materials

Cardanol (NX 2026) was provided by Cardolite. PVC P70 was purchased from Vinnolit in powder form. DINP, myristic acid, acetic acid, oleic acid, 4-dimethylaminopyridine (DMAP), sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Silica and hydrogen peroxide were purchased from Sigma-Aldrich. 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide was purchased from TCI and, cyclohexane and ethyl acetate were purchased from analytic lab.

### Synthesis of cardanol-esters (CE<sub>x</sub>)

Several acids (acetic acid, myristic acid and oleic acid) were used according the same procedure. To a mixture of cardanol (49.83 mmol, 1 eq), acid (49.83 mmol, 1 eq) and DMAP (24.91 mmol, 0.5 eq), EDC (99.66 mmol, 2eq) was added. The mixture was stirred at room temperature for four hours. The reaction was monitored by Thin Layer Chromatography. After the completion of the reaction, the solvent was removed by vacuum evaporation. The residue was dissolved in ethyl acetate and washed three times with water. The crude product was purified by chromatography on a silica column (cyclohexane/ethyl acetate 95:5).

**CE2:** Isolated yield 64%, liquid, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm) 0.82-0.91 (m, (CH<sub>3</sub>), 1.2-1.35 (m, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.64 (m, CH<sub>2</sub>), 1.93-2.05 (m, CH<sub>2</sub>), 2.30 (s, CH<sub>3</sub>), 2.53-2.60 (t, CH<sub>2</sub>), 2.71-2.82 (m, CH<sub>2</sub>), 4.92-5.06 (m, CH<sub>2</sub>=), 5.24-5.42 (m, CH), 5.71-5.86 (m, CH), 6.84-6.88 (m, aromatic CH), 6.98-7.03 (d, aromatic CH), 7.20-7.23 (dd, aromatic CH)).

**CE14:** Isolated yield 66%, liquid, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm) 0.86-0.91 (m, (2 CH<sub>3</sub>), 1.27-1.31 (m, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.67 (m, CH<sub>2</sub>), 1.69-1.80 (t, CH<sub>2</sub>), 1.97-2.09 (m, CH<sub>2</sub>), 2.50-2.57 (t, CH<sub>2</sub>) 2.57-2.63 (t, CH<sub>2</sub>), 2.76-2.86 (m, CH<sub>2</sub>), 4.95-5.09 (m, CH<sub>2</sub>=), 5.30-5.46 (m, CH), 5.75-5.88 (m, CH), 6.85-6.91 (m, aromatic CH), 7.00-7.05 (d, aromatic CH), 7.22-7.27 (dd, aromatic CH). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm) 14.2 (CH<sub>3</sub>), 22.8 (CH<sub>2</sub>), 25 (CH<sub>2</sub>), 25.6 (CH<sub>2</sub>), 27 (CH<sub>2</sub>), 27.3 (CH<sub>2</sub>), 29.3-29.7(CH<sub>2</sub>), 31.3 (CH<sub>2</sub>), 32 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (CH<sub>2</sub>), 35.8 (CH<sub>2</sub>), 114.8 (CH<sub>2</sub>=), 118.8 (aromatic CH), 121.5 (aromatic CH), 125 (aromatic CH), 129 (aromatic CH), 126-136.9 (CH of side alkyl chain), 144.7 (C-alkyl chain), 150.9 (C-O), 172.4 (O-C=O ester).

**CE18:1:** Isolated yield 86%, liquid, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm) 0.81-0.91 (m, (2 CH<sub>3</sub>), 1.2-1.36 (m, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.62 (m, CH<sub>2</sub>), 1.64-1.75 (t, CH<sub>2</sub>), 1.93-2.07 (m, CH<sub>2</sub>), 2.45-2.53 (t,



CH<sub>2</sub>) 2.53-2.61 (t, CH<sub>2</sub>), 2.71-2.82 (m, CH<sub>2</sub>), 4.90-5.05 (m, CH<sub>2</sub>=), 5.24-5.42(m, CH), 5.72-5.86 (m, CH), 6.80-6.87 (m, aromatic CH), 6.99-7.06 (d, aromatic CH),7.19-7.27 (dd, aromatic CH). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm) 14.3 (CH<sub>3</sub>), 22.8 (CH<sub>2</sub>), 25 (CH<sub>2</sub>), 25.8 (CH<sub>2</sub>), 27 (CH<sub>2</sub>), 27.3 (CH<sub>2</sub>), 29.1-29.9(CH<sub>2</sub>), 31.3 (CH<sub>2</sub>), 32 (CH<sub>2</sub>), 34.6 (CH<sub>2</sub>), 35.9 (CH<sub>2</sub>), 114.8 (CH<sub>2</sub>=), 118.8 (aromatic CH), 121.5 (aromatic CH), 126 (aromatic CH), 129.2 (aromatic CH), 126.9-137(CH of side alkyl chain), 144.7 (C-alkyl chain), 150.9 (C-O), 172.5 (O-C=O ester).

### **Epoxidation of cardanol-ester (CE<sub>x</sub>Ep)**

The epoxidation was realized on different CE<sub>x</sub> (CE<sub>2</sub>, CE<sub>14</sub>, and CE<sub>181</sub>).

CE<sub>x</sub> (88.50 mmol, 1eq), formic acid (265 mmol, 3 eq) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.885 mmol, 0.01eq) were mixed and heated at 50°C. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (177 mmol/double bond, 2 eq/double bond) was drop by drop added to the mixture which was stirred at 65°C for three hours. After the completion of the reaction, water was removed from the mixture by liquid-liquid water-ethyl acetate extraction. The organic phases were washed three times with water and a last dried with MgSO<sub>4</sub>. The solvent of the organic phase was removed by vacuum evaporation.

**CE<sub>2</sub>Ep:** Isolate yield 96%, liquid, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm) 0.85-0.93 (m, (CH<sub>3</sub>), 1.25-1.40 (m, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.56 (m, CH<sub>2</sub>), 1.57-1.68 (m, CH<sub>2</sub>), 1.70-1.85 (m, CH<sub>2</sub>), 2.28 (s, CH<sub>3</sub>), 2.54-2.64 (t, CH<sub>2</sub>), 2.78-2.85 (m, CH<sub>2</sub>), 2.87-2.92 (m, CH<sub>2</sub>), 2.93-3.01 (m, CH), 3.04-3.20 (m, CH), 4.97-5.96 (remnants of unsaturated bonds), 6.87-6.94 (m, aromatic CH), 7.01-7.07 (d, aromatic CH),7.20-7.23 (dd, aromatic CH).

**CE<sub>14</sub>Ep:** Isolated yield 94%, liquid, <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm) 0.84-0.93 (m, (2 CH<sub>3</sub>), 1.22-1.31 (m, CH<sub>2</sub>), 1.32-1.39 (m, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.59 (m, CH<sub>2</sub>),1.56-1.65 (m, CH<sub>2</sub>), 1.68-1.82 (t, CH<sub>2</sub>),2.49-2.57 (t, CH<sub>2</sub>), 2.57-2.64 (t, CH<sub>2</sub>), 2.79-2.85 (m, CH<sub>2</sub>), 2.86-2.94 (m,CH<sub>2</sub>), 2.94-3.01 (m, CH<sub>2</sub>), 3.04-3.20 (m, 2CH), 4.95-5.95 (remaining unsaturated bonds), 6.85-6.91 (m, aromatic CH), 7.00-7.05 (d, aromatic CH),7.22-7.29 (dd, aromatic CH). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm) 14.2 (CH<sub>3</sub>), 22.8 (CH<sub>2</sub>), 25 (CH<sub>2</sub>), 26.2 (CH<sub>2</sub>), 26.7 (CH<sub>2</sub>), 27.2 (CH<sub>2</sub>), 27.9 (CH<sub>2</sub>), 29.2 -29.9 (CH<sub>2</sub>), 31.2 (CH<sub>2</sub>), 32 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (CH<sub>2</sub>), 35.8 (CH<sub>2</sub>), 54.2-57.3 (epoxy group), 115-117.4 (remaining CH<sub>2</sub>=), 118.8 (aromatic CH), 121.5 (aromatic CH), 125.8 (aromatic CH), 129.4 (aromatic CH), 125.4-136.5 (remaining unsaturated bonds), 144.6 (C-alkyl chain), 150.8 (C-O), 172.4 (O-C=O ester).

**CE18:1Ep:** Isolated yield 96%, liquid,  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm) 0.86-0.96 (m, (2  $\text{CH}_3$ ), 1.22-1.45 (m,  $\text{CH}_2$ ), 1.47-1.56 (m,  $\text{CH}_2$ ), 1.57-1.68 (m,  $\text{CH}_2$ ), 1.70-1.82 (t,  $\text{CH}_2$ ), 1.97-2.10 (m,  $\text{CH}_2$ ), 2.51-2.57 (t,  $\text{CH}_2$ ), 2.57-2.64 (t,  $\text{CH}_2$ ), 2.79-2.86 (m,  $\text{CH}_2$ ), 2.97-2.94 (m,  $\text{CH}_2$ ), 2.95-3.00 (m, CH), 3.03-3.18 (CH), 4.97-5.96 (remaining unsaturated bonds), 6.86-6.94 (m, aromatic CH), 7.00-7.07 (d, aromatic CH), 7.14-7.25 (dd, aromatic CH).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm) 14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 22.7 ( $\text{CH}_2$ ), 25 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.7 ( $\text{CH}_2$ ), 27.2 ( $\text{CH}_2$ ), 27.9 ( $\text{CH}_2$ ), 29.1-29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 31.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ), 35.8 ( $\text{CH}_2$ ), 54.3-57.3 (epoxy group), 115-117.4 (remaining  $\text{CH}_2=$ ), 118.8 (aromatic CH), 121.5 (aromatic CH), 125.9 (aromatic CH), 129.4 (aromatic CH), 125.4-136.5 (remaining unsaturated bonds), 144.6 (C-alkyl chain), 150.8 (C-O), 172.3 (O-C=O ester).

### Preparation of plasticized PVC

PVC films were formulated by mixing PVC with different plasticizers, (weight ratio 6/4) for 5 min at room temperature using a mechanical stirrer. The resulting plastisols were spread onto a glass surface with a 0.3 mm thickness and baked in an oven 10 min at  $190^\circ\text{C}$ . PVC films were cooled at room temperature during 1 hour before taking of the surface.

### Characterizations and measurements

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were conducted on a NMR Bruker Avance I 300 MHz in  $\text{CDCl}_3$ . The chemical shifts were in part per million (ppm), where (s) means singlet, (d) doublet, (t) triplet, (m) multiplet and (dd) doublet of doublet. For ( $^1\text{H}$  NMR) chemical shifts were referenced to the peak of residual  $\text{CDCl}_3$  at 7.26 ppm. FTIR spectroscopic studies was recorded with a Perkin-Elmer Spectrum 100 spectrometer equipped with an attenuated total reflectance (ATR) cristal ( $\text{ZnSe}$ ). The wavenumbers range was from 4000 to  $650\text{ cm}^{-1}$ . Dynamic mechanical analysis (DMA) were carried out in order to determine the  $T_\alpha$  temperature of the plasticized PVC films. These experiments were achieved using a DMA 242 E Artemis from NETZCH with a sample holder set for tension, under air atmosphere, from  $-100$  to  $100^\circ\text{C}$  at a heating rate of  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  and were repeated 5 times for each films. The thermal stability of plasticized PVC films was carried out using a Q50 thermogravimetric analyzer (TGA) of TA instruments<sup>®</sup>. The experiments consisted in registering the weight loss of the sample under air flow ( $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) in function of temperature ranging from 25 up to  $500^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  and isothermal at  $200^\circ\text{C}$  for 2 hours. Plasticized PVC film hardness was evaluated with a Shore A durometer (HBA 100-0) from Sauter. Elongation at break and Young modulus of the films were

measured with an Instron 3366L5885 tensile tester according to ISO 527-3:1995 standards. Films were cut into 8 strips of 1.2\*15 cm and mounted between tensile grips with an initial grip spacing of 10 cm. The cross-head speed was 200mm.s<sup>-1</sup> and the elongation at break was expressed as a percentage of the original length.

### **Plasticizer Eco-toxicity**

Toxicity and eco-toxicity tests were performed by EUROFINS Expertises Environnementales N°ZAQ220170076-04.

Toxicity measurements with algae *Pseudokirchneriella subcapitata* (cultivation of tests organisms and preparation of the solid dilution) were performed in fresh water in accordance with OCDE Guideline 201 (OECD, 1984). This medium was composed of deionised water (800 ml) and a mix of solution **1** (10 mL), **2** (1 mL), **3** (1 mL) and **4** (1 mL) where the chemical ingredients are listed in **Annexe 1-1,SI**. *Pseudokirchneriella subcapitata* strain is CCAP278/2 and comes from SAMS Research Service Ltd, Scotland. An algal culture in the exponential growth phase was exposed to a screening of different concentrations from 1 mg/L to 100mg/L of the tested substance under controlled conditions, during 72h to determine the critic concentration of the tested product which inhibits the algal growth until 75% maximum. Another test was conducted at this concentration to determine the ECr<sub>x</sub> at 72h (concentration in mg/L of the tested product for which the algal growth is reduced of x% compared to the control solution). All these tests were performed at 21-25 °C with a daily light (7500 lux) and algae were observed under a microscope Olympus BH-2.

The acute toxicity tests of *Daphnia magna* were conducted following OECD guideline 202 (OECD 202, 2004). *Daphnia magna* strain is D. magna straus clone 5 and comes from EBSE Metz France. Test solution were prepared in reconstituted freshwater where the chemical ingredients are listed in **Annexe 1-2,SI**. The hatching of ephippia of *D.magna* was performed at 20°C for 72h under continuous illumination (6000 lux). The neonates were fed with Spirulina powder. Plasticizer was placed in test plates containing test wells (5 neonates per well). After incubation in the dark at 20°C +/- 2°C for 24h, the immobility was determined every 24h for 48 and compared to the control. The pH was measured at the beginning and at the end of the test. The test was considered valid if the number of immobile organisms in the controls did not exceed 10% after the 48h incubation. For this test, the reference toxicant was potassium dichromate (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

### Estrogenic and androgenic activity characterization

YES-YAS tests were performed by EUROFINs Expertises Environnementales N°ZAQ220170076-04.

The XenoScreen YES/YAS assay kits were obtained from Xenometrix AG (Allschwill, Switzerland). A special care was taken to avoid the contact of solvents and reagents with plastic materials, thus preventing possible interaction between plasticizers while performing the assay. In order to minimize the risk of secondary contamination, glass materials were used in place of plastic materials anywhere it was possible and sterilized. In order to better dissolve samples, prepared solutions were laced 30 min in an ultrasonic bath. The standard solution's endocrine potency was immediately evaluated after the preparation. Each time, after testing, plasticizer's solutions were refrigerated at 4°C.

Test YES-YAS uses yeast cells *Saccharomyces cerevisiae* stably modified by introducing a gene encoding the hormone receptors hER $\alpha$  (YES) or hAR (YAS). Cells were incubated with serially diluted substances and positive control (17- $\beta$  estradiol for YES assay, and 5 $\alpha$ -dihydrotestosterone for YAS) for 48h at 30°C +/- 2°C in the presence of a substrate for  $\beta$ -galactosidase synthesis. Androgens or estrogens, and compound with activity similar to the sex hormones can form complexes with modified yeasts receptors. Thus formed complexes interact with DNA fragments located on the plasmids containing the  $\beta$ -galactosidase gene (lacZ). the activation of the hormone receptors (hER $\alpha$  or hAR) by the binding of an endocrine active substance leads to the expression of  $\beta$ -galactosidase. The lacZ gene expression exclusively depends on concentration of hormones and endocrine-active substances. Expression of  $\beta$ -galactosidase is directly related to the presence of activating (agonist) or inhibiting (antagonist) activity of the tested compound and drives the conversion of a yellow substrate chlorophenol red- $\beta$ -D-galactopyranoside (CPRG) into chlorophenol red. The color change and growth of yeast are quantitatively measured using a microplate spectrophotometer at, respectively, 570 and 690 nm wavelength light. The results are evaluated in terms of agonistic and antagonistic effect of estrogen and androgen. The test also evaluates the cytotoxic effect of the test compound by testing the optical density of each well ( $\lambda = 690$  nm). Assessment of an estrogen-androgen activity was performed for the plasticizer CEC18:1Ep at eight different dilution levels. Each assay was repeated four times. Dose-response curves were fitted using the sigmoid dose-response function in GraphPad Prism software. EC50 and NOEC values were calculated for those compounds which exhibited a complete dose-response curves. A tested compound was considered to have agonistic

endocrine activity if the induction was at least 10% of the difference between the maximum E2 or DHT response and solvent control in agonist assay.

A sample dilution that inhibited negative control activity (medium with agonist) by at least 50% was considered to have antagonistic endocrine activity in antagonist assay.

## Results and discussion

### Synthesis of epoxidized cardanol fatty esters

Based on our previous review on the design of the chemical structure of plasticizers<sup>61</sup>, a carbonyl group was incorporated into the cardanol structure by using a Steglich esterification with fatty carboxylic acid (**Figure II-6, step A**). This functionalization increases the dipolar forces improving the compatibility between the plasticizer and PVC. Otherwise, the addition of dangling long chains enhances the mobility of the polymer chains. A second step consisting in bulk epoxidation of the unsaturations of cardanol and fatty chains with  $H_2O_2$  is performed to enhance miscibility, plasticizing and thermal stability properties (**Figure II-6, step B**). Note that acetylated cardanol derivatives, CE2 and CE2Ep, bearing short alkyl chain, have already been described in literature in different PVC matrices showing good plasticizing effect with PVC.<sup>26</sup>

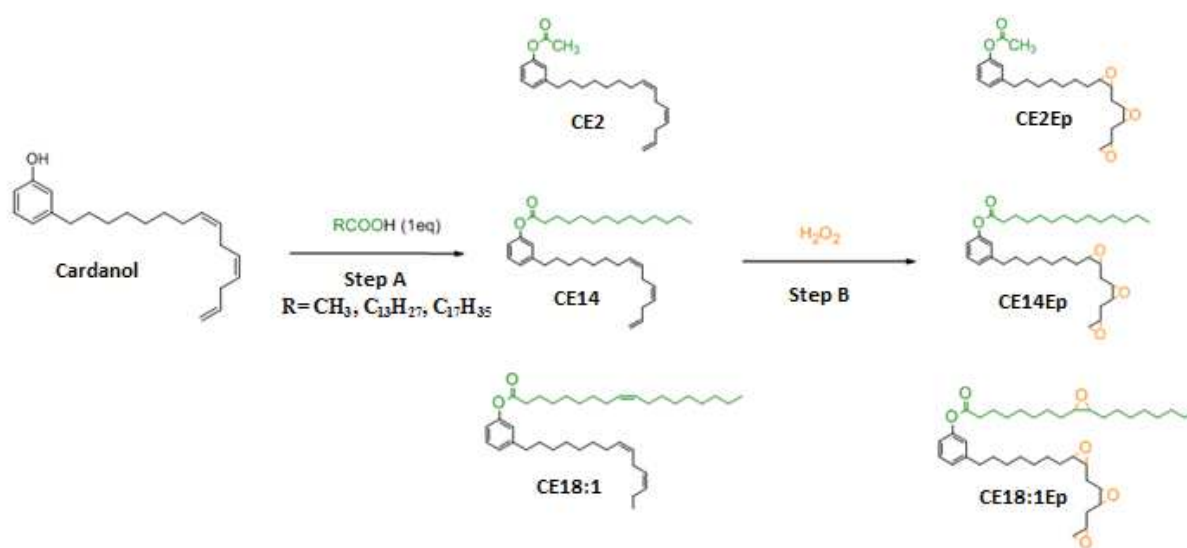


Figure II-6. Synthesis of the non epoxidized (CEX) and epoxidized (CEXEp) plasticizers

The Steglich esterification of the cardanol phenol group was performed with acetic acid (C2), myristic acid (C14) and oleic acid (C18:1) reaching 86% yield after purification. The chemical structure of the cardanol esters CEX were confirmed by <sup>1</sup>H NMR and FTIR spectroscopies. As illustrated in **Figure II-7**, the characteristic <sup>1</sup>H NMR signals of phenolic protons (a, b, c and d) shift from 6.64, 6.75 and 7.1 ppm to 6.85, 7.00 and 7.22 ppm. The double bond signals between 4.95 and 5.88 ppm are not modified by the esterification. Additional aliphatic proton signals corresponding to the grafted alkyl chain are observed at

2.54 ppm (Hf) and at 1.61 ppm (Hm). Moreover, FTIR spectra shows that O-H phenol signal disappeared at  $3333\text{ cm}^{-1}$  whereas a C=O peak of the carbonyl ester group appeared (**Figure II-8**).

Next, the epoxidation of the double bonds was monitored by NMR spectroscopy regarding the presence of epoxidized groups at 2.86-2.94, 2.94-3.01 and 3.04-3.20 ppm attributed to j, k, l protons respectively (**Figure II-7**). Nevertheless, residual ethylenic protons were detected since the epoxidation conversion was close to 85% and was calculated using i, h, g signals between 4.95 and 5.88 ppm. The differentiation of terminal (Hi and Hg) and ethylenic protons along the alkyl and fatty chains demonstrated the lower epoxidation conversion of terminal unsaturations (55%) than internal ones (94%) as previously reported by Jaillet et al.<sup>62</sup>

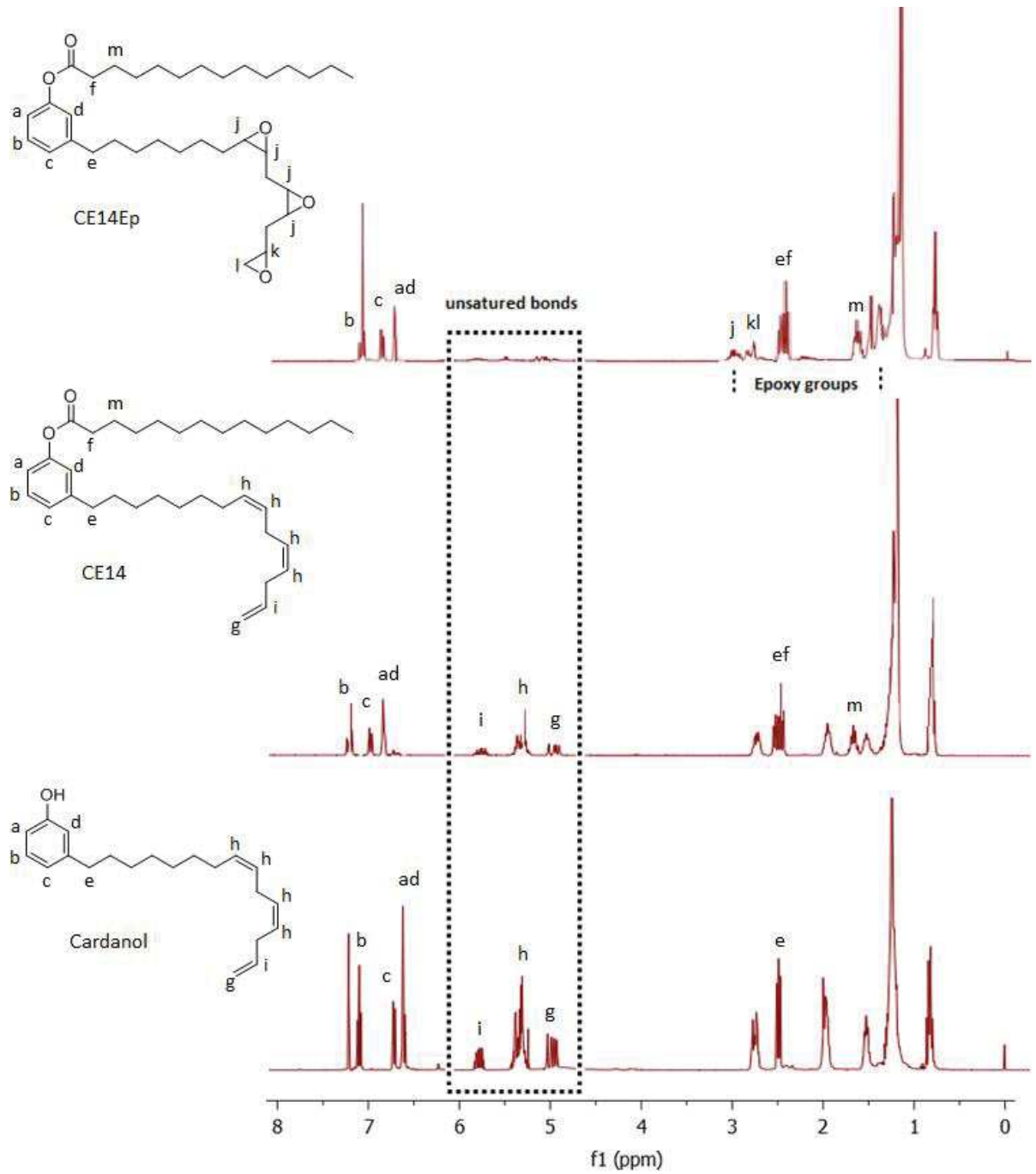


Figure II-7. <sup>1</sup>H NMR spectra of cardanol, CEC14 and CEC14Ep in CDCl<sub>3</sub>



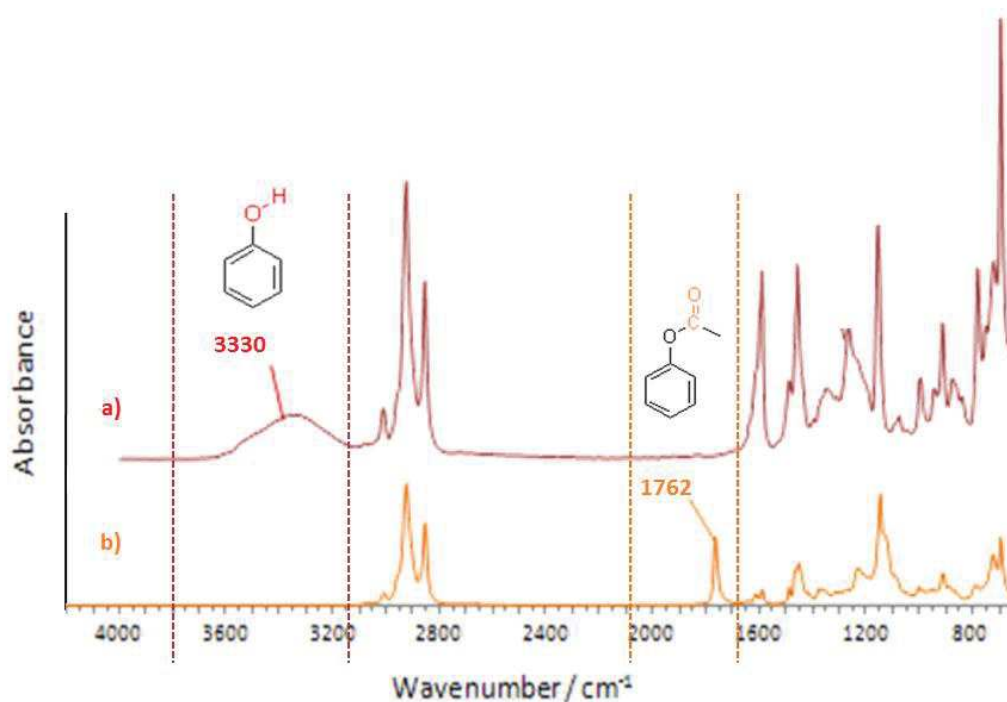


Figure II-8. FTIR spectra of a) cardanol and b) CE18:1

### Study of plasticized PVC

With the aim of establishing structure-plasticizing properties relationship, the presence of ester, fatty chains and epoxy groups has been thoroughly studied. Ester are the most widespread functional group in PVC plasticizers because they allow specific interactions with the polymer (hydrogen bonds, electrostatic, or van der Waals interactions) acting as cohesive blocks.<sup>35</sup> Previous studies<sup>27</sup> reported the positive influence of epoxy groups on thermal stability of PVC or other chlorine-containing polymers, acting as scavenger for HCl and labile chlorine atoms. Furthermore, epoxidation can cause a reduction of the leaching of the plasticizer, due to a decrease of the diffusion coefficient of the plasticizer<sup>27</sup>. We also note the dangling fatty and cardanol chains to create free volume between polymer chains and increase its mobility and finally soften the resulting materials.

Two generations of cardanol based plasticizer were reported. The first generation, cardanol ester plasticizers, CEx (**Figure II-6, step A**), were immiscible with PVC. Hence, they were mixed with DINP (50/50 w/w) and tested as secondary plasticizers, in order to reduce the quantity of DINP in PVC formulation. The second generation, epoxidized cardanol esters, CExEp, (**Figure II-6, step B**) were directly miscible in PVC. Therefore, they were tested as primary plasticizers. The plasticized PVC films were elaborated after 10 min at 190 °C of a

plastisol resulting from the plasticizer-PVC blend (PVC/plasticizer: 60/40 w/w) without any solvent (THF...) as often described. To evaluate the efficiency of the plasticizers, they were compared to DINP, a commercial phthalate plasticizer frequently used with PVC. Glass transition temperature ( $T_g$ ) is commonly accepted as effective index of the plasticizing efficiency knowing that a low  $T_g$  means a good compatibility between the plasticizer and PVC.<sup>38,63</sup>  $T_\alpha$ , which is related to  $T_g$ , can be measured by dynamic mechanical analyses (DMA). The temperature corresponding to loss tangent peak was taken as  $T_\alpha$  as usually performed. The values gathered in **Table II-1** are lower than that of PVC  $T_\alpha$  (80 °C), confirming a plasticizing effect even if CEx plasticizers with fatty chains stay around 44-46 °C (CE14/DINP and CE18:1/DINP) revealing a poor compatibility of the additive with the PVC matrix despite presence of 50% of DINP. On the other hand, CE2 as secondary plasticizer and epoxidized cardanol-ester plasticizers as primary ones lead to  $T_\alpha$  values close to that of PVC-DINP, around room temperature, showing a good compatibility with PVC. Regarding these values, CExEp plasticizers could be considered as interesting alternatives to DINP, and more generally, phthalates, for soft PVC.

### **Thermal properties of the PVC films**

Thermal properties of CEx-PVC And CExEp-PVC films (PVC/plasticizer: 60/40 w/w) were determined by thermogravimetric analysis (TGA) under air flow as shown in **Figure II-9**. All the TGA curves split in three degradation steps. The first weight loss from around 150 to 350 °C corresponds to the a cleavage of hydrogen chloride (HCl) accompanied by polyene formation occur in a process called dehydrochlorination. Then this degradation is followed by a plateau ranging from 350 to 440 °C. Whatever the plasticizer, the last degradation step starts around 440 °C and can be explained by complex mechanisms involving cross-linking of C=C bond and formation of char.<sup>64</sup> During the first step of degradation, 5% weight loss of PVC plasticized with CEx-DINP: CE14-DINP (247 °C) and CE18:1-DINP (243 °C) occurred at similar temperatures than PVC-DINP (242 °C) while that of PVC-CE2 and PVC-CE2-DINP happen earlier, at 222 and 231 °C, respectively. Hence, plasticized PVC with epoxidized cardanol CExEp, exhibits a better thermal stability than with DINP, with respective 5% weight loss at 255, 277 and 283 °C for CE2Ep, CE14Ep and CE181Ep, which demonstrates the importance of epoxy rings for thermal stability of soft PVC.

Moreover, the weight loss is related to the presence of DINP. For PVC-DINP, only 22.6% of the starting material remains after the first decomposition related to PVC-[CEx-DINP] where

30% of the material remains. The more significant result concerns PVC-CExEp without DINP where around 40% of material are still present, meaning a better thermal stability of the materials plasticized without DINP. The differences observed in the first step of degradation could be explained by the fact that cardanol is well-known as good thermal stabilizer.<sup>26,65</sup>

In our case, the epoxide groups trap HCl produced during the degradation of PVC, thanks to the interaction between epoxide groups and labile Cl atoms of the PVC.<sup>66</sup> The epoxy groups impact the thermal stability as it can be seen on the isothermal at 200 °C (**Figure II-10**). Related to DINP, CEC18:1Ep film loss 16% of the weight after 128 min whereas only 30 min were required for DINP to reach the same weight loss amount. Moreover, CE181:1Ep film is more stable than PVC alone, showing that this plasticizer improved the thermal stability of the polymer itself too. Epoxidized Cardanol based esters have shown better thermal properties than DINP and drastically limit the dehydrochlorination step. To conclude CE18:1Ep has shown the best thermal stability, even better than CE2Ep already described in the literature.<sup>26</sup>

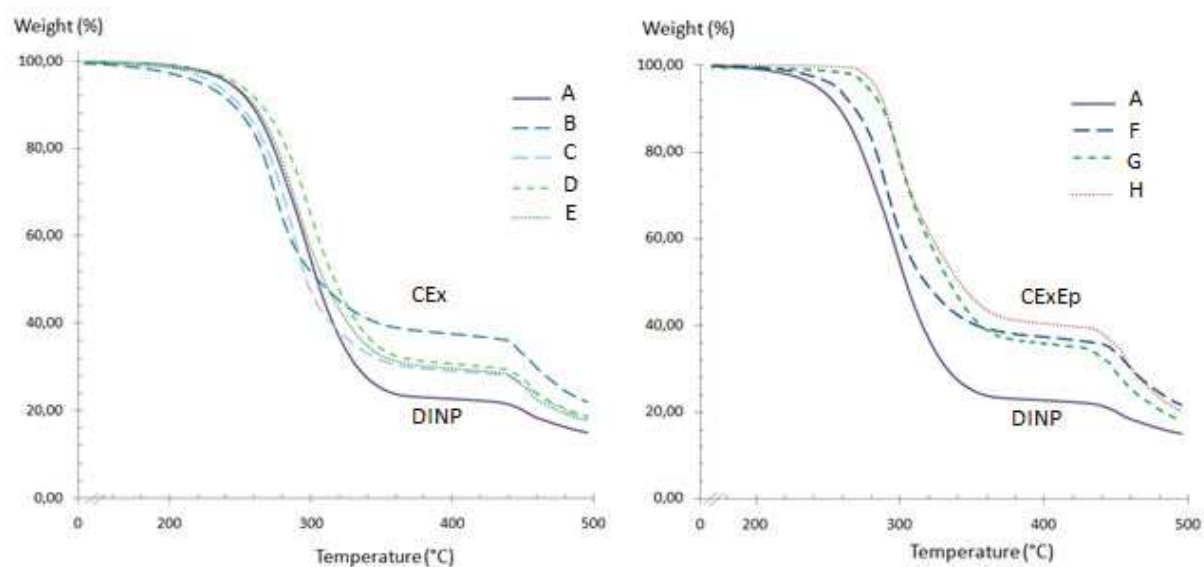


Figure II-9. TGA curves of plasticized PVC films

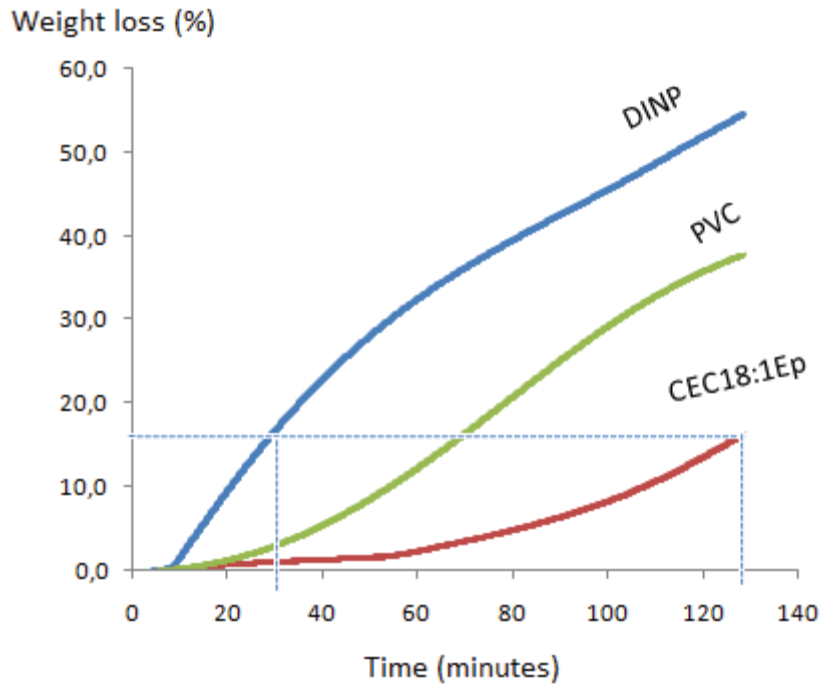


Figure II-10. TGA isothermal at 200 °C of PVC and plasticized PVC films using DINP and CEC18:1Ep

### Mechanical Properties

Mechanical characterizations were also performed on plasticized PVC films since a poor compatibility polymer-additive results in a low elongation at break. The results of the tensile measurements reported in **Figure II-11** show two types of curves. PVC plasticized with the mix of CEx/DINP lead to more brittle films with a decrease of the elongation at break (**A**) (220-250%) in comparison to DINP (325%), and a higher young modulus (**E**) with 21.6 and 30.8 MPa for CE14-DINP and CaeC18:1-DINP, respectively. Only the blend between CE2 and DINP (340% and 7.6 MPa) is close to DINP alone (8.8 MPa). PVC plasticized with CE2 alone exhibits lower **E** (5.5 MPa) but breaks earlier (290%). By contrast, all the films plasticized by CExEp are more flexible than PVC-DINP film, with a Young modulus of 4-6.7 MPa compared to 8.8 MPa. Moreover, PVC-CExEp films exhibit similar or higher elongation at break (320-341%) than PVC-DINP (325%), which indicates that the flexibility is improved and confirms the good compatibility of these additives with PVC. Without DINP, CExEp plasticized PVC films show same or better tensile properties than the reference with DINP, showing that epoxidation have a real impact of the flexibility and elongation of the plasticized PVC films. This behavior can be explained by the interaction between the oxirane and the PVC.

Furthermore, the shore A hardness was measured for soft PVC samples. The results reported in **Table II-1** show that when Young modulus increases, hardness increases as well. Substitution of DINP by CExEp has only a little influence on the hardness of the material, which is in agreement with their close moduli previously discussed.

In this study, CEC18:1Ep seems to be the best candidate for substitute phthalate in soft PVC formulation. To prove the safety of this plasticizer, its eco-toxicity and its endocrinal disruptor impacts were investigated and compared to DINP.

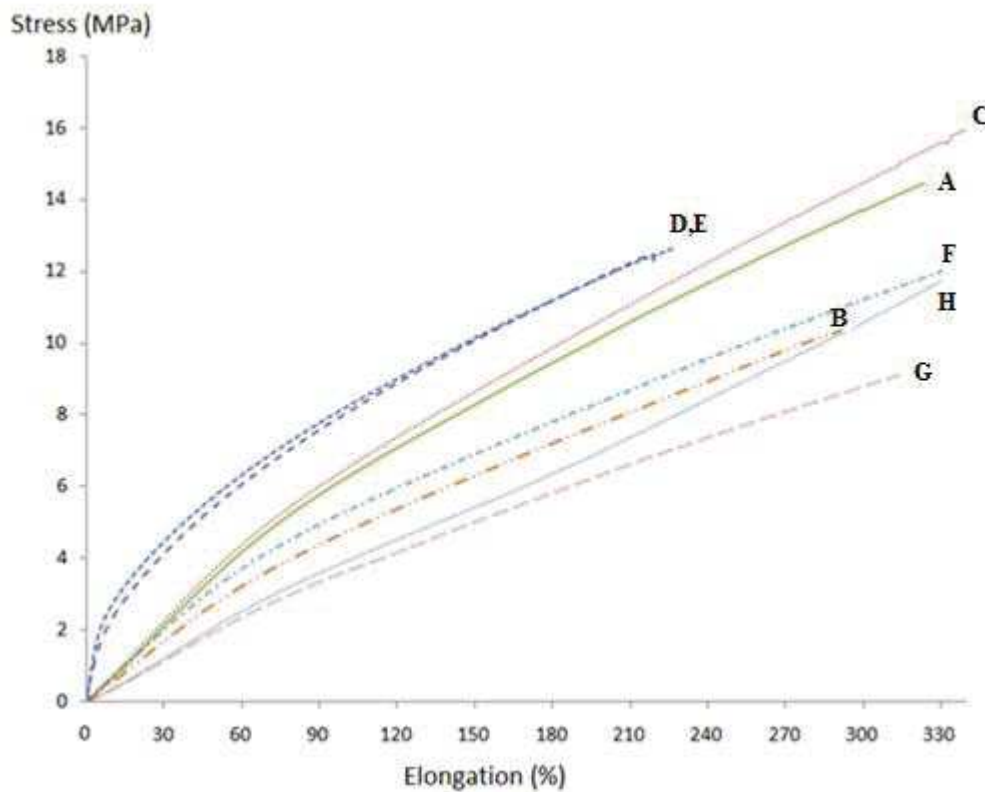


Figure II-11: Stress-strain curves of plasticized PVC

Table II-1: TGA, Tensile, DMA and hardness values of plasticized PVC films

Formulation PVC 60%- Plasticizer 40%	Name	A (%)	E (MPa)	Shore A	T <sub>α</sub> (°C)	T <sub>5%</sub> (°C)	W <sub>400°C</sub> (%)
PVC (100%)	PVC	-	-	-	80 +/-2	262	35.8
PVC-DINP	A	325	8.8	35	12 +/-3	242	22.6
PVC-CE2	B	290	5.5	30	-	222	37.6
PVC- [CE2-DINP] (50/50)	C	340	7.6	43	18 +/-2	231	29.2
PVC- [CE14-DINP] (50/50)	D	220	21.6	47	44 +/-4	247	30.7
PVC- [CE18:1-DINP] (50/50)	E	250	30.8	60	46 +/-3	243	29.7
PVC-CE2Ep	F	330	4.2	39	12 +/-2	255	37.3
PVC-CE14Ep	G	341	6.7	45	20 +/-2	277	35.8
PVC-CE18:1Ep	H	320	4	40	20 +/-3	283	40.2

### Eco-toxicity tests of CEC18:1Ep plasticizer

Eco-toxicity tests of CEC18:1Ep were performed in synthetic freshwater media at neutral pH on algae *Pseudokirchneriella subcapitata* and *Daphnia magna* in comparison to  $K_2Cr_2O_7$  (as reference), and DINP (MSDS Diisononyl phthalates, version 2.0, 07-25-2013, Brenntag according to Regulation 1907/2006/CE) (**Figure II-12**). CEC18:1Ep reveals both no toxicity on *Daphnia* after 48h and no toxicity on algae after 72h showing that the  $EC_{50}$  value exceeds 100 mg/L in both cases. By contrast, for DINP, the  $EC_{50}$  values with *Daphnia* and algae were estimated to 74 and 88, respectively. The lower eco-toxicity than DINP and the safety of CEC18:1Ep plasticizer were unambiguously demonstrated.

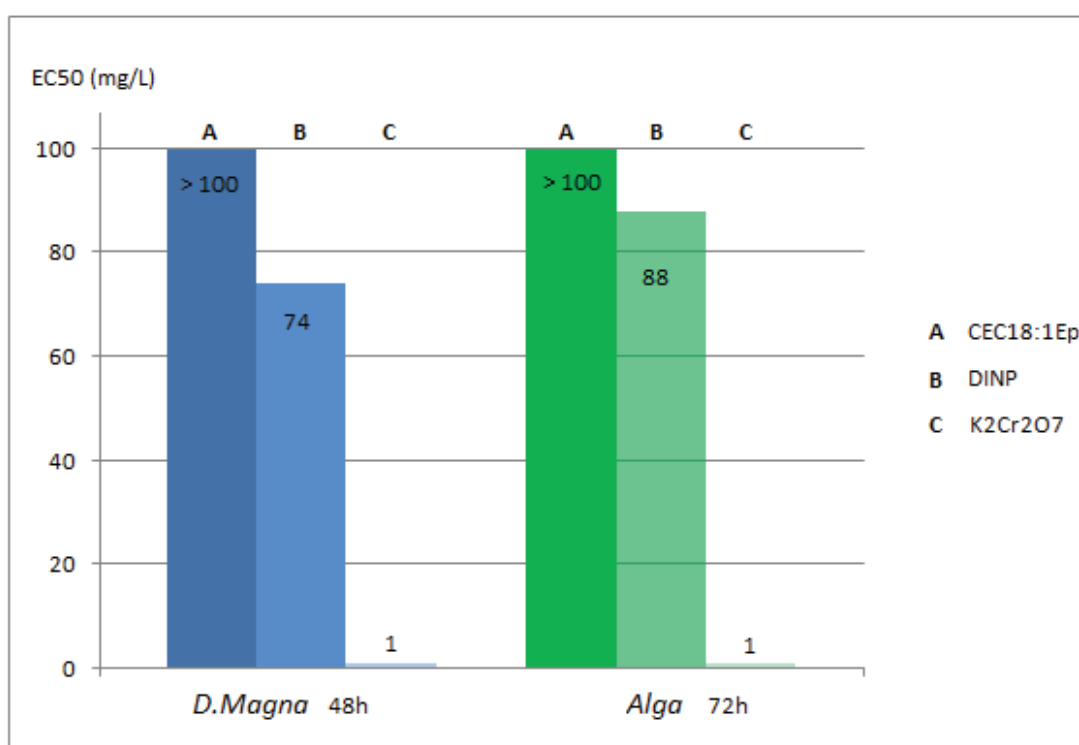


Figure II-12.  $EC_{50}$  to *Daphnia magna* after 48h and to Alga after 72h of CEC18:1Ep, DINP and  $K_2Cr_2O_7$

### Determination of estrogenic and androgenic activities of CEC18:1Ep plasticizer

As already described by Czernych et al <sup>67</sup>, the assessment of an endocrine potential done by using *in vitro* methods has obvious limitations. It's not possible to evaluate the endocrine potency of plasticizer metabolites. Nevertheless, the YES/YAS test helps to reduce the area of uncertainty about the endocrine action of plasticizer. In this part, our plasticizer CE18:1Ep will be compared to the phthalate studied by Czemywh wich are diisononyl phthalate (DINP),

diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP), butyl benzyl phthalate (BBzP) and di (2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)

The tested plasticizer shows no agonistic properties in relation to female (YES) or male (YAS) hormones. The effective concentration values ( $EC_{50}$ ) can't to be calculated and 100 mg/L wasn't enough to have a response. DINP has also no significant agonistic properties but more than CEC18:1. For estrogenic tests, DINP has a 5 order of magnitude higher of  $EC_{50}$  related to  $17\beta$ -estradiol and for androgenic tests, DINP has 2 order higher of  $EC_{50}$  values related to  $5\alpha$ -dihydrotestosterone (**Table II-2**). Moreover, Czernych et al <sup>67</sup> previously shown that the phthalate having the less activity on agonistic endocrine effect (female or male) was DEP with respectively an estrogenic  $EC_{50}$  of 17.10 M and an androgenic  $EC_{50}$  of 35.30 M, far below CEC18:1Ep values.

The CEC18:1Ep plasticizer also shows no antagonist properties in relation to female hormone (YES antagonist) by contrast to DINP revealing a strong antagonist effect (2 order lower than 4-hydroxytamoksifen). Finally, CEC18:1Ep has a little androgenic antagonistic effect (YAS antagonist) even if no assessment of concentration can be done. Consequently, a  $EC_{50}$  value of 140 M was extrapolated - 8 order higher than Flutamid and 10 order higher than DINP which, has a strong antagonist effect on male hormones. The other phthalates of the study, show lower impact on antagonistic properties on female or male hormones. To conclude, in addition to good plasticizing properties, CEC18:1Ep doesn't reveal any significant agonistic or antagonistic properties on female or male hormones.



Table II-2: Endocrine results and comparison with DINP<sup>a</sup>

		EC/IC <sub>50</sub> (M)
<b>Yes agonist</b>	17β-estradiol	5.08E-05
	DINP	0.069
	CEC18:1EP	No activity
<b>Yes agonist</b>	5α-dihydrotestosteron	5.15E-03
	DINP	0.11
	CEC18:1EP	No activity
<b>Yes antagonist</b>	4-hydroxytamoksifen	1.74E-06
	DINP	6.53E-08
	CEC18:1EP	No activity
<b>Yes antagonist</b>	Flutamid	8.52E-06
	DINP	6.79E-08
	CEC18:1EP	140 (extrapolated)

<sup>a</sup>: data coming from Czernych reference<sup>67</sup>

## **Conclusion**

We investigated the synthesis of bio-based and no endocrine disruptor phthalate substituent plasticizers for PVC. A epoxidized cardanol based plasticizers generation (CexEp) were elaborated. The better thermal stability and plasticizing properties (softer PVC films) of the CexEp-PVC films can be explained by the synergy between the epoxy groups (scavenger during the PVC degradation) and the cardanol aromatic ring (thermal stabilizing). The grafting of long fatty chains (carrier of epoxy groups) seems to be the origin of the good results related to previous study with acetyl group on cardanol. Thus, the molecular design of plasticizers bearing epoxy groups, cardanol aromatic ring and fatty chains reaches efficient primary plasticizers, better than phthalates including DINP already used. Additionally, with the very low eco-toxicity (daphnia and algae) and repro-toxicity without significant effect on agonistic or antagonistic properties for both, female and male hormones, CEC18:1Ep plasticizer is a good fully bio-based candidate as phthalate substituent plasticizer for PVC films.

## **Acknowledgments**

This work was funded by the SAS PIVERT, within the frame of the French Institute for the Energy Transition (Institut pour la Transition Énergétique (ITE) P.I.V.E.R.T. ([www.institut-pivert.com](http://www.institut-pivert.com)) selected as an Investment for the Future (“Investissements d’Avenir”). This work was supported, as part of the Investments for the Future, by the French Government under the reference ANR-001-01. The cardanol used in this study was freely given by Cardolite.

## **IV) Etudes complémentaires sur les plastifiants à base de cardanol**

Une fois époxydés, les plastifiants à base de cardanol se sont montrés plutôt efficaces pour la plastification du PVC. Ils ont démontré pouvoir induire des propriétés semblables à celles des phtalates et parfois même, les dépassent, comme c'est le cas pour la stabilité thermique du matériau PVC formulé avec ce plastifiant. Cependant, d'autres facteurs peuvent influencer les propriétés finales du matériau comme le pourcentage en plastifiant.

Dans la publication précédente, un candidat de la seconde génération de plastifiants à base de cardanol, le CEC18 :1Ep, a été sélectionné pour ses propriétés voisines de celles du DINP. Il a fait l'objet d'une étude d'écotoxicité et de toxicité, axée sur la perturbation endocrinienne, principal inconvénient des phtalates. Les résultats montrent qu'il n'a aucune influence sur la sécrétion ou l'inhibition des hormones sexuelles mâles ou femelles chez l'être humain.

Au regard de ces résultats, nous allons, dans l'étude qui suit nous intéresser à l'influence du ratio initial de plastifiant introduit sur les propriétés des films de PVC plastifié ainsi que le vieillissement de ces films. Dans un second temps, l'étude de plastification sera étendue à un autre polymère, cette fois-ci bio-sourcé, l'acide polylactique (PLA).

### **1) Etude de l'influence du ratio PVC-plastifiant sur les propriétés finales du matériau plastifié**

Classiquement, dans le domaine de la plastification du PVC, le ratio massique PVC-plastifiant varie entre 70-30 et 50-50. Au-delà de 50% en plastifiant, les films de mélange plastifiés sont extrêmement souples avec des problèmes d'exsudation massive dans certains cas. Dans la publication précédente, un ratio de 60-40 a été considéré comme un bon compromis. Ici les résultats obtenus pour les films plastifiés par CEC18 :1Ep avec les ratios suivants : 70-30, 60-40 et 50-50 seront présentés et comparés avec ceux plastifiés par le DINP. Une tentative de plastification avec un ratio de 80-20 a été tentée, sans succès et ne sera donc pas décrite dans cette partie.

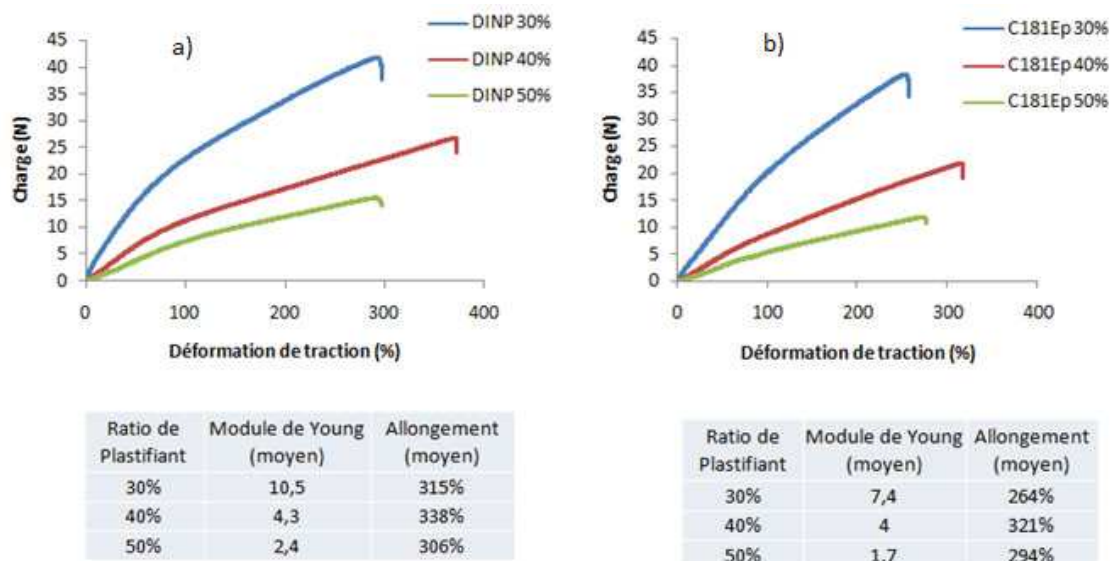
### a) Influence du ratio plastifiant-PVC sur les propriétés mécaniques

L'étude de l'influence de la quantité de plastifiant CEC18 :1Ep sur les propriétés mécaniques (test de traction effectué à température ambiante à 200 mm/min en accord avec la norme ISO 527-3:1995) du PVC plastifié est scindée en deux parties.. Les films de PVC plastifié ont été coupé 8 bandes de 1.2\*15 cm et monté entre deux pinces de traction avec un espacement initial de 10 cm. En premier lieu, les résultats de traction obtenus pour des taux de plastifiant CEC18 :1Ep variables seront comparés et dans un deuxième temps, les valeurs de traction obtenues avec CEC18 :1Ep seront comparées à celles du DINP pour un même taux de plastifiant.

Concernant le DINP, quel que soit le taux de plastifiant, l'allongement à la rupture moyen est voisin des 320% (**Figure II-13**). Toutefois, une évolution logique du module de Young (E) est notable avec une diminution de 10,5 à 2,4 MPa quand on passe de 30 à 50% de plastifiant. Cette évolution traduit le gain important en souplesse du PVC plastifié par la présence de DINP.

Sur les courbes de traction des films de PVC plastifiés par le CEC18 :1Ep, on observe la même tendance générale qu'avec le DINP. L'allongement à la rupture est peu affecté par le pourcentage de plastifiant même si une dispersion de valeurs est à noter et est proche de 300 % d'allongement. Quant au module de Young, il chute avec le taux de plastifiant passant de 7,4 à 1,7 MPa pour un taux en plastifiant passant de 30 à 50%.

Figure II-13 : Courbes de traction et tableau de valeurs des films plastifiés avec a) le DINP, b) le CEC18:1Ep



Si on compare maintenant, les résultats de traction obtenus pour ces deux plastifiants, on constate que les résultats sont très similaires et suivent la même tendance. Il est à noter, cependant, que le DINP permet d'obtenir une meilleure élongation du film de PVC avant rupture, en moyenne 20% de plus alors que le CEC18 :1Ep permet un gain en souplesse plus important que le DINP, avec en moyenne des valeurs de module de Young 30% plus faibles (**Figure II-13**).

### **b) Influence du ratio de plastifiant-PVC sur les propriétés thermiques**

Afin de suivre la stabilité thermique des films de PVC plastifié, chaque échantillon a été caractérisé par analyse thermogravimétrique (ATG). Ces tests permettent d'observer la perte de masse du produit en fonction de la température, dégageant ainsi des profils de dégradation thermique de ces matériaux. On considère une perte de masse de 5% ( $T_{5\%}$ ) comme le début d'un phénomène de dégradation. Le résidu restant à 550 °C est appelé CHAR. Ces tests ont été réalisés de la température ambiante à 550 °C avec une rampe de 10 °C/min.

Sur les thermogrammes des films plastifiés par le DINP, une baisse de la stabilité thermique du matériau est à noter en fonction de la quantité de DINP ajouté (**Figure II-14-a**). En effet, pour 30 et 40 % de DINP, la  $T_{5\%}$  est de 225 °C et descend à 205 pour un ratio de 50 %. De plus, plus on augmente la quantité de plastifiant, moins le CHAR est important. Ce phénomène est dû à l'observation de la dégradation en premier lieu du plastifiant au sein du matériau, et qui réduit par conséquent la masse finale du film PVC plastifié<sup>68</sup>.

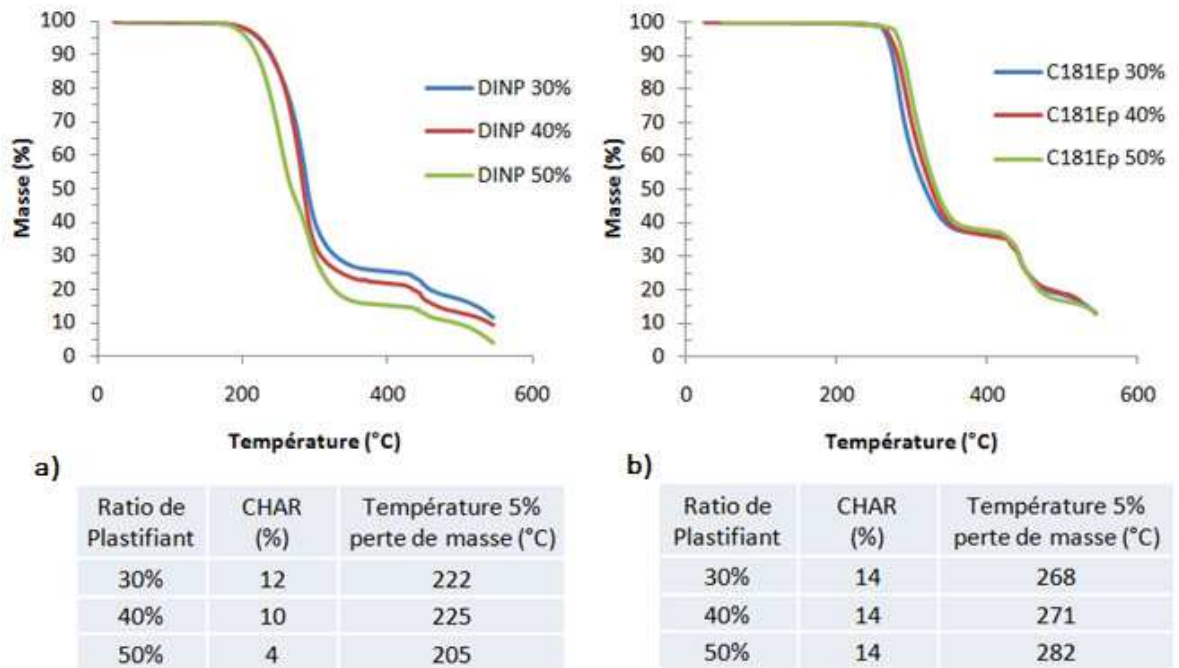


Figure II-14 : Courbes ATG et tableau de valeurs des films plastifiés avec le a) DINP, b) CEC18:1Ep

Sur les courbes ATG des films plastifiés par le CEC18 :1Ep, on observe une tendance inverse à celle décrite pour le DINP (**Figure II-14-b**). Plus on ajoute de CEC18 :1Ep, plus le début de la dégradation thermique est retardé avec 268 °C à 30 % et 282 °C à 50%. De plus, aucune influence du ratio de plastifiant sur la valeur finale du CHAR est à noter. Ces résultats sont en corrélation avec ceux présentés dans la publication précédente et traduisent un gain en stabilité thermique du PVC apporté par le CEC18 :1Ep.

Contrairement au DINP, le CEC18 :1Ep a un effet positif sur les propriétés de stabilité thermique du PVC, les films se dégradant plus de 40 °C au-dessus de ceux plastifiés avec le DINP, effet qui ne fait que croître après augmentation de la quantité de CEC18 :1Ep dans la formulation.

## 2) Etude de la plastification du PLA par CEC18 :1Ep

Le PLA est un polymère de grande diffusion dans des secteurs d'applications variés. Il s'agit d'un matériau semi-cristallin, rigide et fragile. Il est caractérisé par un module de Yong élevé (entre 2 et 20 GPa) et un faible allongement à la rupture compris généralement entre 2 et 10 %.

L'objectif de cette étude est de déterminer si le plastifiant, CEC18:1Ep, (candidat retenu du fait de sa non toxicité pour l'environnement) est également un plastifiant efficace pour le PLA sachant que la problématique, ici, est différente. Ici, le rôle du plastifiant consiste à lutter contre la cristallinité du PLA en plus des propriétés habituellement attendues pour ce type d'additif. Enfin, son ajout dans la formulation ne doit pas perturber la biodégradabilité du PLA final.

### a) Mise en œuvre du PLA

Le PLA étant solide à température ambiante, vendu sous forme de granulés, le plastifiant est incorporé au sein du PLA par mélange à chaud par extrusion (**Figure II-15-1**). A 160 °C, le plastifiant (5% en masse) est ajouté au PLA qui est alors à l'état fondu et mélangé à l'aide d'une extrudeuse équipée d'une bi-vis co-rotative pendant 15 min à une vitesse de rotation de 50 rpm. Le PLA, alors plastifié, est récupéré en sortie de filière sous forme de bandelettes de 10 cm de long, 1 cm de large et 0,6 mm d'épaisseur. Pour réaliser les plaques de PLA nécessaires aux essais mécaniques, le PLA plastifié est pressé à chaud pendant 15 min à 160 °C (**Figure II-15-2**). Dans les mêmes conditions, une plaque de PLA non plastifiée, a aussi été réalisée comme référence.

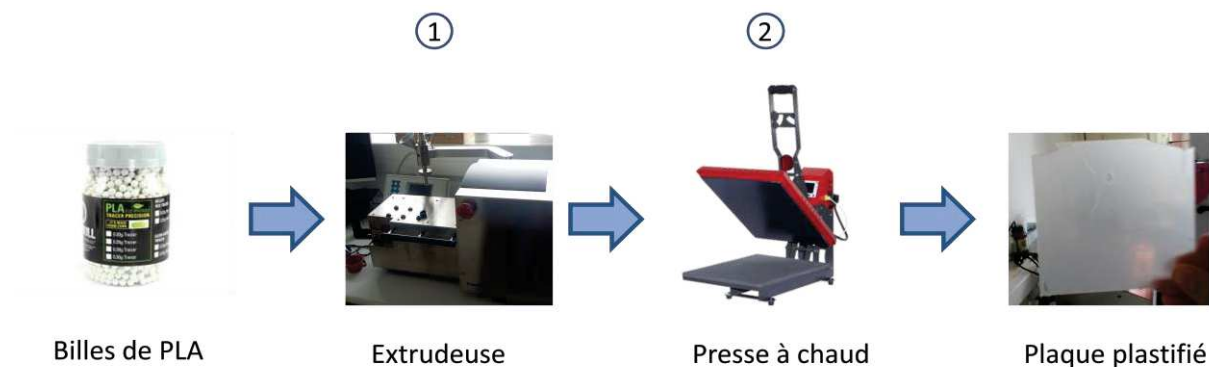


Figure II-15 : Etapes de mise en œuvre des plaques de PLA

### b) Caractérisation de la plastification du PLA

Pour détecter un changement de module de Young (E) ou d'allongement à la rupture du PLA plastifié, des tests de traction ont été réalisés à une vitesse de 200 mm/min (**Figure II-16-a**). Le PLA non plastifié possède un module de Young de 845 MPa et un faible

allongement à la rupture ne dépassant pas les 10% alors que le PLA plastifié par CEC18:1Ep possède un module E de 790 MPa et un allongement à la rupture allant de 18 à 85 % (**Figure II-16-b**). Même si l'amélioration de l'allongement à la rupture par l'ajout de plastifiant est notable, une dispersité importante des mesures est observée, pouvant être expliquée par une hétérogénéité de surface, visible à l'œil nu, propice à des ruptures mécaniques précoces. Une autre observation peut être faite sur ces courbes avec un changement de comportement en traction par ajout de CEC18:1Ep. En effet, on passe d'un thermoplastique fragile (PLA seul) à des thermoplastiques à seuil possédant un domaine plastique. Ainsi, on a pu observer un gain en souplesse, perceptible macroscopiquement, et une augmentation de l'allongement à la rupture du PLA plastifié par CEC18:1Ep même si nous ne pouvons pas parler pour autant de films plastifiés. Ces résultats mériteraient d'être approfondis en changeant le procédé de mise en oeuvre, par exemple en utilisant une extrudeuse avec un profil de vis différent du nôtre (la machine utilisée comportait des vis à profil de convoyage uniquement alors que des éléments malaxant seraient nécessaires pour cette opération de compoundage).

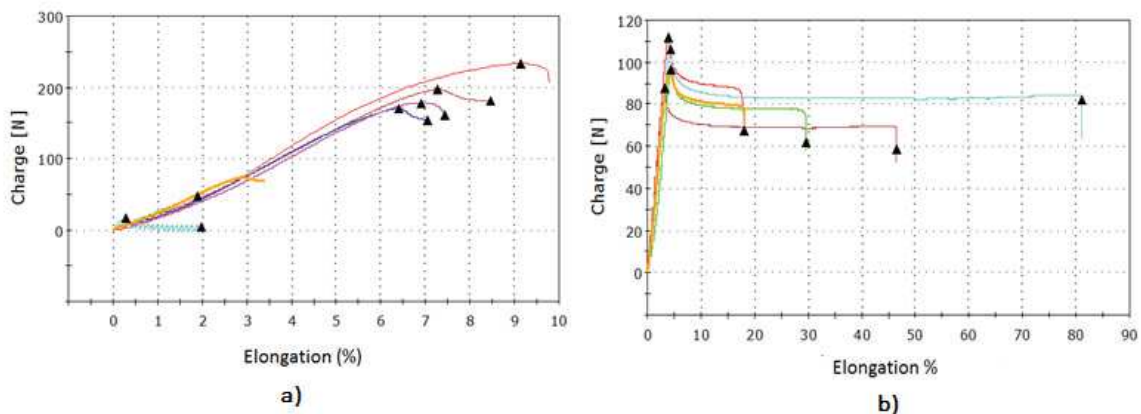


Figure II-16 : Courbes de traction du même PLA a) seul, b) plastifié à 5% avec CEC18:1Ep

### c) Stabilité thermique du PLA plastifié par CEC18:1Ep

Afin d'observer l'effet du CEC18:1Ep sur la stabilité thermique du PLA plastifié, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées de 25 à 500 °C avec une rampe de température de 10 °C/min. Comme on peut le voir sur les courbes de la **Figure II-17**, le PLA seul subit une perte de masse de 5 % à 326 °C et ne présente aucun CHAR résiduel à 500 °C où il se dégrade totalement. Pour ce qui est du PLA plastifié avec 5% en masse de



CEC18:1Ep, le même profil de dégradation thermique est observé. Par contre, celle-ci commence à plus basse température, 287 °C (CHAR résiduel de 2,6 % à 500 °C). Ainsi, le CEC18:1Ep a tendance à baisser la stabilité thermique du PLA, le faisant se dégrader plus vite. On note également que le résidu de dégradation est directement lié à la dégradation du plastifiant.

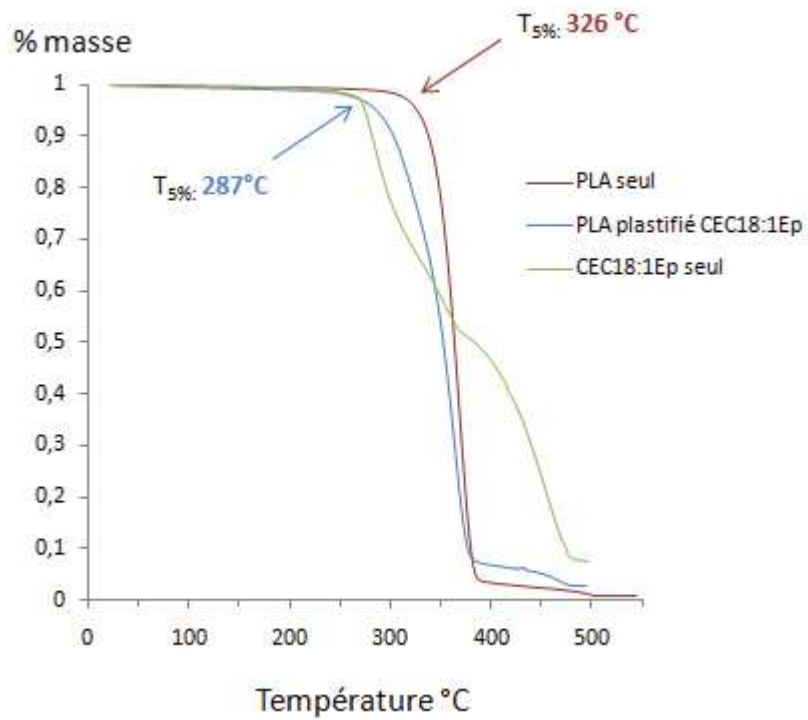


Figure II-17 : Courbes ATG du PLA seul et du PLA plastifié par 5% de CEC18:1Ep

## V) Conclusion du chapitre

En combinant les avantages des huiles végétales et du cardanol par une estérification de ce phénol naturel avec un acide gras, nous avons synthétisé une **première génération de plastifiants**. Ceux-ci montrent des propriétés plastifiantes inférieures à celles des phtalates et ne pouvant pas être utilisés comme plastifiants primaires. Nous avons réalisé dans un second temps l'époxydation des chaînes grasses provenant du cardanol et de l'acide gras afin d'améliorer l'affinité avec le PVC. Nous avons ainsi obtenu une **deuxième génération de plastifiants**, cette fois-ci se comportant comme des plastifiants primaires du PVC. Un candidat particulièrement efficace, le **CEC18:1Ep**, a retenu notre attention. En plus de **propriétés mécaniques voisines de celles des phtalates**, plastifiants actuellement les plus utilisés, ce plastifiant **améliore la stabilité thermique du PVC**. L'avantage essentiel de ce plastifiant est de ne pas avoir d'effet perturbateur endocrinien, limite des phtalates actuellement décriés, et une **faible écotoxicité** sur les daphnés et les algues. Ainsi, pouvant être mis en œuvre dans les mêmes conditions que les phtalates (sans utilisation de solvant, contrairement à de nombreux cas dans les autres travaux décrits dans la littérature), CEC18:1Ep apparaît être un parfait candidat pour la substitution de ces derniers dans la plastification du PVC et la fabrication de films souples. Par ailleurs, l'étude de la plastification du PLA par CEC18:1Ep s'est révélée n'être que partiellement satisfaisante avec un effet sur les propriétés mécaniques des films plastifiés mais qui restent à optimiser.

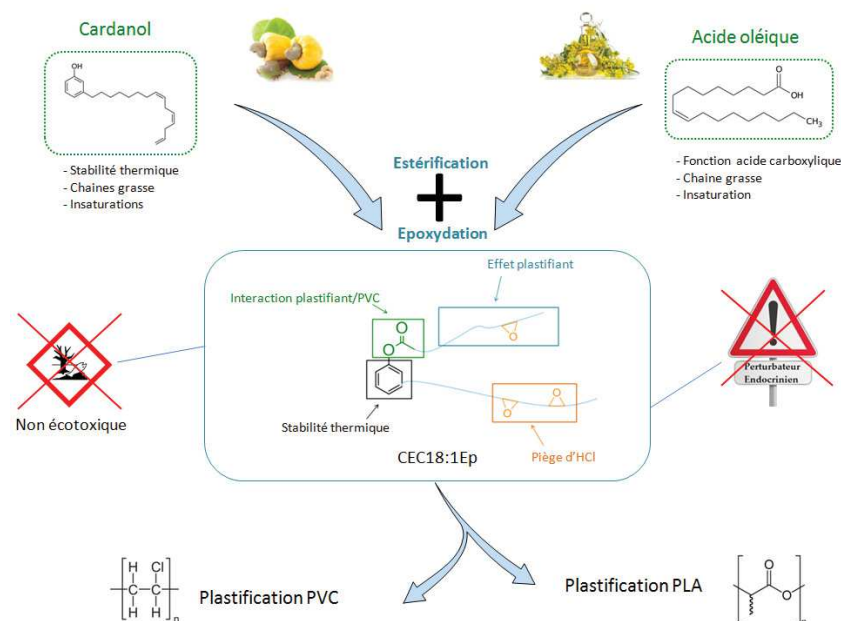


Figure II-18 : Plastifiants bio-sourcés pour PVC et PLA à base de cardanol et d'acide oléique

## Références

- 1 C. E. Wikes, J. W. S., C. A. Daniels *PVC Handbook*, 2005.
- 2 Vieira, M. G. A., da Silva, M. A., dos Santos, L. O. & Beppu, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *Eur Polym J* **47**, 254-263, (2011).
- 3 Vilics, T., Schneider, H. A., Manovicu, V. & Manovicu, I. A new approach to PVC-plasticizer interaction by using a Tg concentration power equation. *Polymer* **38**, 1865-1870, (1997).
- 4 Marcilla, A., Garcia, S. & Garcia-Quesada, J. C. Migrability of PVC plasticizers. *Polym Test* **27**, 221-233, (2008).
- 5 Yang, B., Bai, Y. & Cao, Y. Effects of inorganic nano-particles on plasticizers migration of flexible PVC. *J Appl Polym Sci* **115**, 2178-2182, (2010).
- 6 Rahman, M. & Brazel, C. S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in Polymer Science* **29**, 1223-1248, (2004).
- 7 G. Wypych, *Handbook of plasticizers*, elsevier Inc, 2012.
- 8 J. Murphy, *Additives for plastics Handbook*: 2nd ed. New York Elsevier, 2001.
- 9 Lyche, J. L. Gutleb, A. C. Bergman, A. Eriksen, G. S. Murk, A. J. Ropstad, E. Saunders, M. Skaare, J. U. Reproductive and developmental toxicity of phtalates *J. Toxicol. Env. Health-Pt b-Crit. Rev.* **12**, 225-249, (2009).
- 10 Becker, K. Seiwert, M. Angerer, J. Heger, W. Koch, H. M. Nagorka, R. Roskamp, E. Schluter, C. Seifert, B. Ullrich, D. DEHP metabolites in urine of children and DEHP in house dust. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **207**, 409-417, (2004).
- 11 Trevis, S., Sautou-Miranda, V., Bagel-Boithias, S., Balayssac, D. & Chopineau, J. Release of a plasticizer, tri-2-ethylhexyl trimellitate, from polyvinylchloride tubings. *Pharm. World Sci.* **31**, 52-52 (2009).
- 12 Arendt William, D., McBride Emily, L. & Hanes Rebecca, D. New dibenzoate plasticizer blends for PVC applications. *Journal of Vinyl and Additive Technology* **20**, 137-142, (2014).
- 13 Pichayakorn, W., Suksaeree, J., Boonme, P., Taweepreda, W. & Ritthidej, G. C. Preparation of Deproteinized Natural Rubber Latex and Properties of Films Formed by Itself and Several Adhesive Polymer Blends. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**, 13393-13404, (2012).
- 14 Crespo J. E. Balart R. Sanchez L. López J. Substitution of di(2-ethylhexyl) phthalate by di(isononyl) cyclohexane-1,2-dicarboxylate as a plasticizer for industrial vinyl plastisol formulations. *J Appl Polym Sci* **104**, 1215-1220, (2007).
- 15 Carty, P. & White, S. Flammability studies on plasticised chlorinated poly(vinyl chloride). *Polym Degrad Stabil* **63**, 455-463, (1999).
- 16 Johnson, W. & Cosmetic Ingredient Review, E. Final report on the safety assessment of Ethoxyethanol and Ethoxyethanol Acetate. *Int. J. Toxicol.* **21**, 9-62, (2002).
- 17 Singh, M., Milano, J., Stevens, E. S., Ashby, R. D. & Solaiman, D. K. Y. Gelatin films plasticized with a simulated biodiesel coproduct stream. *Express Polym. Lett.* **3**, 201-206, (2009).
- 18 Zada, B. Chen, M. Y. Chen, C. B. Yan, L. Xu, Q. Li, W. Z. Guo, Q. X. Fu, Y. Recent advances in catalytic production of sugar alcohols and their applications. *Sci. China-Chem.* **60**, 853-869, (2017).
- 19 Adhikari, B., Chaudhary, D. S. & Clerfeuille, E. Effect of Plasticizers on the Moisture Migration Behavior of Low-Amylose Starch Films during Drying. *Drying Technology* **28**, 468-480, (2010).
- 20 McHugh, T. H. & Krochta, J. M. Sorbitol-plasticized vs glycerol-plasticized whey-protein edible films-integrated oxygen permeability and tensile property evaluation *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **42**, 841-845, (1994).
- 21 Bo, Y. & Minna, H. Oligomeric isosorbide esters as alternative renewable resource plasticizers for PVC. *J Appl Polym Sci* **119**, 2400-2407, (2011).

- 22 Starnes, W. H. & Ge, X. Mechanism of Autocatalysis in the Thermal Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride). *Macromolecules* **37**, 352-359, (2004).
- 23 Badra, B. & Tahar, B. M. Effects of epoxidized sunflower oil on the mechanical and dynamical analysis of the plasticized poly(vinyl chloride). *J Appl Polym Sci* **107**, 3442-3450, (2008).
- 24 J. T. Lutz, P. P., In *Handbook of PVC formulating*, E.J Wickson ed.; Jonh Wiley & Sons, New York, pp. 223-252, 1993.
- 25 Fogassy, G. Ke, P. Figueras, F. Cassagnau, P. Rouzeau, S. Courault, V. Gelbard, G. Pinel, C. Catalyzed ring opening of epoxides: Application to bioplasticizers synthesis. *Applied Catalysis A: General* **393**, 1-8, (2011).
- 26 Greco, A., Brunetti, D., Renna, G., Mele, G. & Maffezzoli, A. Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material. *Polym Degrad Stabil* **95**, 2169-2174, (2010).
- 27 Greco, A., Ferrari, F. & Maffezzoli, A. Effect of the epoxidation yield of a cardanol derivative on the plasticization and durability of soft PVC. *Polym Degrad Stabil* **134**, 220-226, d (2016).
- 28 Chen, J. Liu, Z. Jiang, J. Nie, X. Zhou, Y. Murray, R.E. A novel biobased plasticizer of epoxidized cardanol glycidyl ether: synthesis and application in soft poly(vinyl chloride) films. *RSC Advances* **5**, 56171-56180, (2015).
- 29 Persico, P., Ambrogi, V., Acierno, D. & Carfagna, C. Processability and mechanical properties of commercial PVC plastisols containing low-environmental-impact plasticizers. *Journal of Vinyl and Additive Technology* **15**, 139-146, (2009).
- 30 Navarro, R., Pérez Perrino, M., Gómez Tardajos, M. & Reinecke, H. Phthalate Plasticizers Covalently Bound to PVC: Plasticization with Suppressed Migration. *Macromolecules* **43**, 2377-2381, (2010).
- 31 Bi, X., Pan, X., Yuan, S. & Wang, Q. Plasticizer Contamination in Edible Vegetable Oil in a U.S. Retail Market. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **61**, 9502-9509, (2013).
- 32 Fenollar, O., García, D., Sánchez, L., López, J. & Balart, R. Optimization of the curing conditions of PVC plastisols based on the use of an epoxidized fatty acid ester plasticizer. *Eur Polym J* **45**, 2674-2684, (2009).
- 33 Jia, P. Zhang, M. Hu, L. Liu, C. Feng, G. Yang, X. Bo, C. Zhou, Y. Development of a vegetable oil based plasticizer for preparing flame retardant poly(vinyl chloride) materials. *RSC Advances* **5**, 76392-76400, (2015).
- 34 Zheng, X.-G. Tang, L.H. Zhang, N. Gao, Q.H. Zhang, C.F. Zhu, Z.B. Dehydrochlorination of PVC Materials at High Temperature. *Energy & Fuels* **17**, 896-900, (2003).
- 35 Bocque, M., Voirin, C., Lapinte, V., Caillol, S. & Robin, J. J. Petro-Based and Bio-Based Plasticizers: Chemical Structures to Plasticizing Properties. *J Polym Sci Pol Chem* **54**, 11-33, (2016).
- 36 Choi, J. & Kwak, S.Y. Hyperbranched poly(epsilon-caprolactone) as a nonmigrating alternative plasticizer for phthalates in flexible PVC. *Environmental Science & Technology* **41**, 3763-3768, (2007).
- 37 Hill, S. S., Shaw, B. R. & Wu, A. H. B. The clinical effects of plasticizers, antioxidants, and other contaminants in medical polyvinylchloride tubing during respiratory and non-respiratory exposure. *Clinica Chimica Acta* **304**, 1-8, (2001).
- 38 Jia, P. Y. Zhang, M. Liu, C. G. Hu, L. H. Feng, G. D. Bo, C. Y. Zhou, Y. H. Effect of chlorinated phosphate ester based on castor oil on thermal degradation of poly (vinyl chloride) blends and its flame retardant mechanism as secondary plasticizer. *RSC Advances* **5**, 41169-41178, (2015).
- 39 Koch, H. M., Bolt, H. M. & Angerer, J. Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) metabolites in human urine and serum after a single oral dose of deuterium-labelled DEHP. *Archives of Toxicology* **78**, 123-130, (2004).
- 40 Mekonnen, T., Mussone, P., Khalil, H. & Bressler, D. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 13379-13398, (2013).
- 41 Sampson, J. & de Korte, D. DEHP-plasticised PVC: relevance to blood services. *Transfusion Medicine* **21**, 73-83, (2011).

- 42 Vieira, M. G. A., da Silva, M. A., Macumoto, A. C. G., dos Santos, L. O. & Beppu, M. M. Synthesis and Application of Natural Polymeric Plasticizer Obtained Through Polyesterification of Rice Fatty Acid. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* **17**, 386-391, (2014).
- 43 Xie, Z. H. Chen, Y. Wang, C. P. Liu, Y. P. Chu, F. X. Jin, L. W. Effects of Bio-based Plasticizers on Mechanical and Thermal Properties of PVC/Wood Flour Composites. *Bioresources* **9**, 7389-7402 (2014).
- 44 da Silva, M. A., Vieira, M. G. A., Macumoto, A. C. G. & Beppu, M. M. Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid. *Polym Test* **30**, 478-484, (2011).
- 45 Yang, P. Yan, J. Sun, H. Z. Fan, H. J. Chen, Y. Wang, F. Shi, B. Novel environmentally sustainable cardanol-based plasticizer covalently bound to PVC via click chemistry: synthesis and properties. *RSC Advances* **5**, (2015).
- 46 Voirin, C. Caillol, S. Sadavarte, N. V. Tawade, B. V. Boutevin, B. Wadgaonkar, P. P. Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives. *Polymer Chemistry* **5**, (2014).
- 47 Jia, P. Zhang, M. Hu, L. Wang, R. Sun, C. Zhou, Y. Cardanol Groups Grafted on Poly(vinyl chloride)—Synthesis, Performance and Plasticization Mechanism. *Polymers* **9**, 621 (2017).
- 48 Li, S., Yang, X., Huang, K., Li, M. & Xia, J. Design, preparation and properties of novel renewable UV-curable copolymers based on cardanol and dimer fatty acids. *Progress in Organic Coatings* **77**, 388-394, (2014).
- 49 Wie, L., Li, X., Yanxun, L., Tingliang, L. & Guoji, L. Process Variables of the Esterification Reaction of 3-Pentadecylphenol and Acryloyl Chloride Catalyzed by an Ionic Liquid. *Chemical Engineering & Technology* **36**, 559-566, (2013).
- 50 Rahobinirina, A. I. Rakotondramanga, M.F. Berlioz-Barbier, A. Métay, E. Ramanandraibe, V. Lemaire, M. Valorization of Madagascar's CNSL via the synthesis of one advanced intermediate (3-Pentadecylcyclohexanone). *Tetrahedron Letters* **58**, 2284-2289, (2017).
- 51 Kim, Y. H., An, E. S., Park, S. Y. & Song, B. K. Enzymatic epoxidation and polymerization of cardanol obtained from a renewable resource and curing of epoxide-containing polycardanol. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **45**, 39-44, (2007).
- 52 Balcar, H., Žilková, N., Kubů, M., Polášek, M. & Zedník, J. Metathesis of cardanol over ammonium tagged Hoveyda-Grubbs type catalyst supported on SBA-15. *Catalysis Today* **304**, 127-134, (2018).
- 53 Facanha, M. A. R., Mazzetto, S. E., Carioca, J. O. B. & de Barros, G. G. Evaluation of antioxidant properties of a phosphorated cardanol compound on mineral oils (NH10 and NH20). *Fuel* **86**, 2416-2421, (2007).
- 54 Rao, B. S. & Palanisamy, A. Synthesis of bio based low temperature curable liquid epoxy, benzoxazine monomer system from cardanol: Thermal and viscoelastic properties. *Eur Polym J* **49**, 2365-2376, (2013).
- 55 Yadav, R. & Srivastava, D. Studies on the process variables of the condensation reaction of cardanol and formaldehyde by response surface methodology. *Eur Polym J* **45**, 946-952, (2009).
- 56 Sultania, M., Rai, J. S. P. & Srivastava, D. Modeling and simulation of curing kinetics for the cardanol-based vinyl ester resin by means of non-isothermal DSC measurements. *Materials Chemistry and Physics* **132**, 180-186, (2012).
- 57 Barreto, A. C. H., Rosa, D. S., Fechine, P. B. A. & Mazzetto, S. E. Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* **42**, 492-500, (2011).
- 58 Chen, Q. H., Xue, H. Y. & Lin, J. H. Preparation of Polypropylene-graft-Cardanol by Reactive Extrusion and Its Composite Material with Bamboo Powder. *J Appl Polym Sci* **115**, 1160-1167, (2010).

- 59 Sandrino, B. Clemente, C. D. Oliveira, Tmbf Ribeiro, F. W. P. Pavinatto, F. J. Mazzetto, S. E. de Lima-Neto, P. Correia, A. N. Pessoa, C. A. Wohnrath, K. Amphiphilic porphyrin-cardanol derivatives in Langmuir and Langmuir-Blodgett films applied for sensing. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **425**, 68-75, (2013).
- 60 Tanaka, S., Honzawa, H. & Iji, M. Development of cardanol-bonded cellulose thermoplastics: High productivity achieved by using isocyanate-modified cardanol. *J Appl Polym Sci* **130**, (2013).
- 61 Bocqué, M., Voirin, C., Lapinte, V., Caillol, S. & Robin, J. J. Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **54**, 11-33, (2015).
- 62 Jaillet, F., Darroman, E., Boutevin, B. & Caillol, S. A chemical platform approach on cardanol oil: from the synthesis of building blocks to polymer synthesis. *OCL* **23**, D511 (2016).
- 63 Jia, P.Y., Bo, C.Y., Hu, L.H. & Zhou, Y.H. Synthesis and characterization of glyceryl monooleate-based polyester. *Korean Journal of Chemical Engineering* **32**, 547-551, (2015).
- 64 Chen, J. Liu, Z. Li, K. Huang, J. Nie, X. Zhou, Y. Synthesis and application of a natural plasticizer based on cardanol for poly(vinyl chloride). *J Appl Polym Sci* **132**, (2015).
- 65 Menon, A. R. R., Pillai, C. K. S. & Nando, G. B. Modification of natural rubber with phosphatic plasticizers: a comparison of phosphorylated cashew nut shell liquid prepolymer with 2-ethyl hexyl diphenyl phosphate. *Eur Polym J* **34**, 923-929, (1998).
- 66 Thames, S. F., Blanton, M. D., Mendon, S., Subramanian, R. & Yu, H. in *Biopolymers from Renewable Resources* (ed David L. Kaplan) 249-280 (Springer Berlin Heidelberg, 1998).
- 67 Czernych, R., Chraniuk, M., Zagożdżon, P. & Wolska, L. Characterization of estrogenic and androgenic activity of phthalates by the XenoScreen YES/YAS in vitro assay. *Environmental Toxicology and Pharmacology* **53**, 95-104, (2017).
- 68 Lee, S., Park, M. S., Shin, J. & Kim, Y.-W. Effect of the individual and combined use of cardanol-based plasticizers and epoxidized soybean oil on the properties of PVC. *Polym Degrad Stabil* **147**, 1-11, (2018).



# Chapitre 3

Résines phénoliques souples à base de cardanol et  
de nonanal





## Chapitre 3 : Résines phénoliques souples à base de cardanol et de nonanal

---

Les premiers matériaux synthétiques à avoir été développés et produits industriellement sont les résines phénoliques. Découvertes et synthétisées par Léo Baekeland<sup>1</sup> en 1909, elles proviennent d'une réaction d'addition et de condensation du formaldéhyde et du phénol. Ces résines ont été industrialisées sous le nom de bakélite<sup>®</sup> par la société japonaise Nippon Bakélite<sup>2</sup>. Elles se sont rapidement développées du fait de leur faible coût de production, induit par les faibles prix de revient du phénol et du formaldéhyde. Les résines phénoliques présentent d'excellentes propriétés de stabilité thermique et chimique, de charbonnement, de résistance au feu et à l'abrasion, de rigidité et d'isolation électrique et thermique<sup>3,4</sup>. Ce cumul de bonnes propriétés a permis aux résines phénoliques d'être utilisées pour de nombreuses applications allant du simple matériau à usage domestique comme les boules de billard, dans les mousses, dans les adhésifs, sous forme d'isolants électriques, jusqu'au domaine de l'aérospatiale où l'on peut les retrouver dans les tuyères de propulseurs de fusée. La production mondiale des résines phénoliques a même dépassé les six millions de tonnes par an et continue vivement d'intéresser les industriels comme Total ou Ariane Group.

### I) Généralités

Les résines phénoliques sont faciles à synthétiser. Pour cela, il suffit de chauffer un mélange de phénol et de formaldéhyde pour que la réaction opère et permette d'obtenir ces matériaux. Avant de s'intéresser à la réaction, les caractéristiques des deux précurseurs : phénol et formaldéhyde, vont être présentés en détail.

#### 1) Les précurseurs des résines phénoliques

##### A) Le phénol et ses dérivés

Le phénol, d'origine pétro-sourcée, est industriellement obtenu à partir du cumène<sup>5</sup> qui est lui-même produit à partir du benzène et du propylène. Des dérivés méthylé du phénol (mono-méthylés : crésols et diméthylés : xylénols)<sup>6</sup> sont aussi utilisés comme précurseurs des résines phénoliques (**Figure III-1**). La particularité de ces molécules est d'avoir une fonction

hydroxyle et un cycle aromatique, tous deux, sièges de nombreuses réactions comme décrit dans le **Chapitre 1**. Le phénol et ses dérivés cités au-dessus sont classés CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique) de catégorie 2<sup>7</sup>. Ils sont aussi solubles dans l'eau permettant la réaction avec le formaldéhyde (gaz soluble dans l'eau) lors de l'élaboration des résines phénoliques.

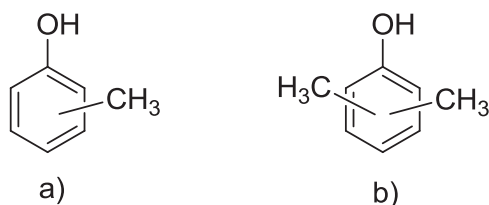


Figure III-1 : Structure chimique des composés de type a) crésol, b) xylène

## B) Le formaldéhyde et ses dérivés

Le formaldéhyde est utilisé à la fois comme précurseur pour la synthèse de résines phénoliques mais aussi comment agent de réticulation de ces mêmes résines. Il est de loin le plus réactif de tous les aldéhydes et est, par conséquent, le plus utilisé. A température ambiante et à pression atmosphérique, le formaldéhyde est présent à l'état gazeux. Pour des raisons de facilité d'utilisation, on l'utilise généralement sous forme de solution aqueuse concentrée à 37% massique stabilisé avec du méthanol, limitant ainsi son auto-polymérisation en polyoxyméthylène (**Figure III-2**). On peut également trouver des formes polymérisées du formaldéhyde, comme le paraformaldéhyde. Il est commercialisé sous forme solide et possède des degrés de polymérisation allant de 10 à 100. Ce composé est moins utilisé que le formaldéhyde en solution aqueuse en raison de son coût supérieur et de l'exothermicité de sa réaction de dépolymérisation en formaldéhyde qui peut s'avérer être problématique lors de l'industrialisation de la synthèse des résines phénoliques.

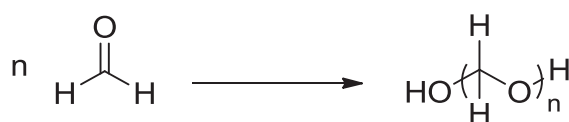


Figure III-2 : Homopolymérisation du formaldéhyde en polyoxyméthylène

D'autres molécules peuvent être utilisées dans le but de relarguer du formaldéhyde *in situ* pendant la réaction de synthèse des résines phénoliques. C'est le cas du trioxane, un trimère cyclique de formaldéhyde ou de l'hexaméthylènetétramine (HMTA) (**Figure III-3**).

L'HMTA, synthétisé par condensation de formaldéhyde et d'ammoniac, est stable à température ambiante sous forme solide et se décompose en formaldéhyde, ammoniac et amino-alcools à des températures comprises entre 150 et 200 °C<sup>8</sup>. L'HMTA est alors plus souvent utilisé comme agent de réticulation. Le paraformaldéhyde, le trioxane et l'HMTA, ne sont pas classés CMR, comme l'est le formaldéhyde (classé CMR 1b), mais néanmoins classés nocifs et toxiques. De plus, leur synthèse nécessite l'utilisation du formaldéhyde, ne faisant ainsi que déplacer le problème de toxicité de ce dernier.

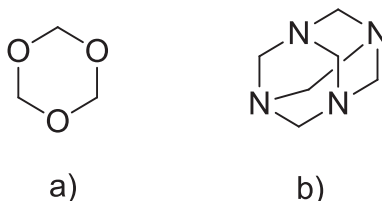


Figure III-3 : Structure chimique a) du trioxane, b) de HMTA

## 2) Synthèse des résines phénoliques

### A) Réactivité des précurseurs formaldéhyde et phénol

Deux types de réactions sont mises en jeu lors de la synthèse des résines phénoliques : des réactions d'addition et de condensation<sup>6</sup> comme illustré en **Figure III-4**. Le phénol possède sur son cycle aromatique, en position ortho et para, des atomes activés par la délocalisation électronique du doublet non liant de sa fonction hydroxy. Le formaldéhyde, qui présente une très haute réactivité électrophile, est très réactif vis-à-vis de ces atomes pour y réaliser des réactions d'addition électrophile. Pouvant se faire en position ortho et para de la fonction hydroxy du phénol, ces réactions d'addition sont régiosélectives et dépendent de la nature du catalyseur. Deux types de catalyseur peuvent être utilisés : des catalyseurs acides ou alcalins<sup>4</sup>. Lors de la réaction d'addition électrophile du formaldéhyde se forment des alcools primaires sur le cycle aromatique, appelés méthylol. Ces fonctions méthylol peuvent ensuite subir des réactions de condensation avec d'autres atomes activés en ortho ou en para des cycles aromatiques des phénols encore présents, ou sur ceux encore vacants sur les composés possédant déjà une fonction méthylol. Les réactions de condensation forment ainsi des ponts méthylène entre les cycles aromatiques.

Comme mentionné précédemment, le mécanisme et la position d'attaque du cycle aromatique où se déroule la réaction d'addition, dépendent du catalyseur. On parle de résines de type résole pour la catalyse alcaline et de type novolaque en catalyse acide.

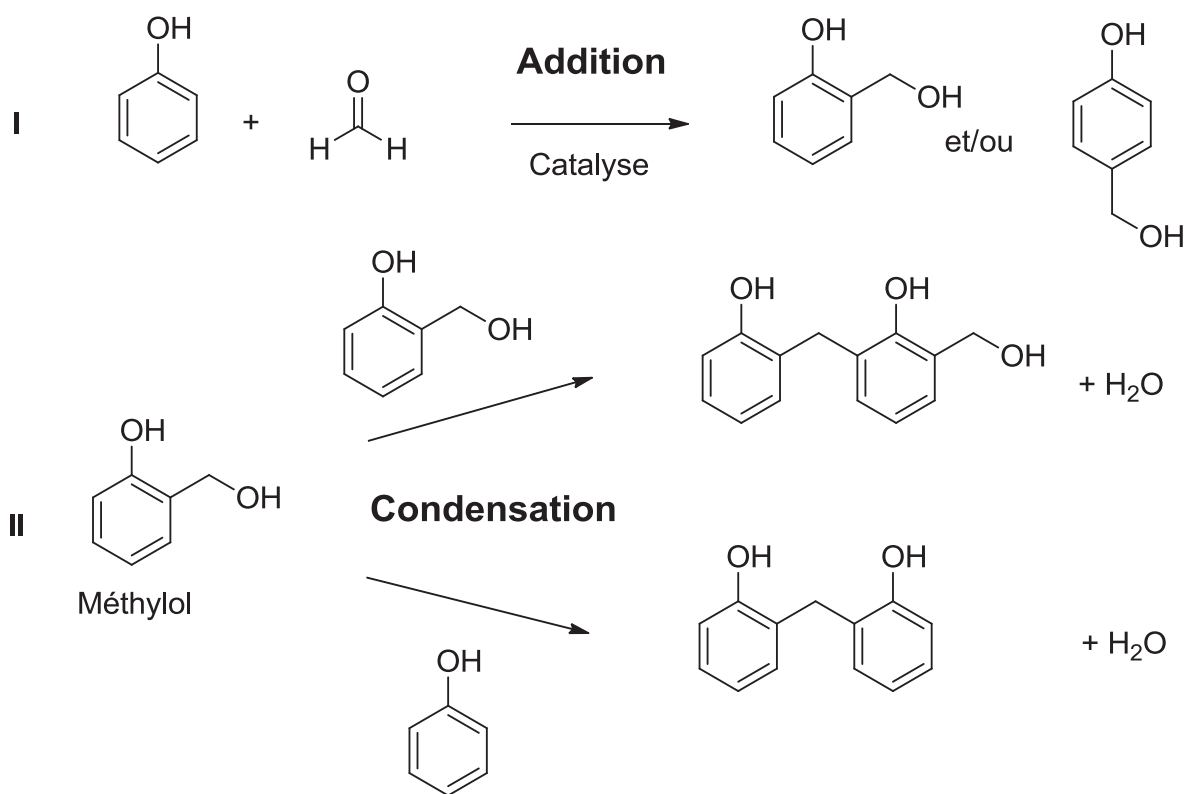


Figure III-4 : Mécanisme général en deux étapes de la formation des résines phénoliques

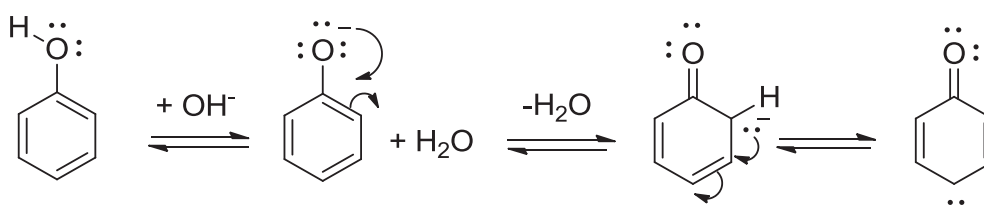
## B) Résines de type résole

Les résines de type résole sont des résines phénoliques synthétisées en présence de catalyseurs alcalins en présence d'un excès de formaldéhyde par rapport au phénol. Les catalyseurs alcalins sont des solutions aqueuses de soude ou d'ammoniac <sup>4</sup>. D'autres catalyseurs basiques comme Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, des composés alcalino-terreux comme Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub> ou même des amines peuvent être utilisés <sup>6</sup>. Avec l'excès de formaldéhyde, la réticulation des résoles ne nécessite alors pas d'ajout supplémentaire d'agent de réticulation.

On différencie alors ces résines par rapport à leur avancement de réticulation. On parle de **résine résole** lorsqu'elle est encore liquide et soluble dans les solvants organiques usuels. Par opposition, on parle de **résine résitol** lorsqu'elle est solide, malléable, insoluble dans l'eau mais partiellement dans les solvants organiques. Enfin, dans sa forme la plus réticulée, la **résine dite résite** est solide, rigide et insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques.

Lors de la synthèse du résole, en milieu basique, la nucléophilie du phénol est activée. La fonction hydroxy est déprotonnée en fonction hydroxylate. Ces fonctions hydroxylate

présentent un effet mésomère électro-donneur et activent fortement la nucléophilie des atomes de carbone situés en position ortho et para (**Figure III-5**).



**Figure III-5** : Effet mésomère électro-donneur de la fonction hydroxylate du phénol déprotonné

Ces sites nucléophiles réagissent ensuite avec le formaldéhyde par addition et forment des fonctions méthylol. Les fonctions méthylol sont également activatrices. Les composés phénoliques fonctionnalisés sont donc davantage réactifs vis-à-vis du formaldéhyde que ceux non fonctionnalisés<sup>9</sup>. De plus, la présence de catalyseurs alcalins stabilise les fonctions méthylol favorisant alors la formation de composés phénoliques porteurs de plusieurs fonctions méthylol. Ces composés se transforment ensuite en **intermédiaires méthide**<sup>10</sup> pour réagir par condensation avec du phénol ou d'autres fonctions méthylol (**Figure III-6**). Ces réactions donnent lieu à la formation de liaisons méthylène ou de liaisons diméthyléther<sup>11</sup>. Ces liaisons éther ainsi formées se transforment en liaisons méthylène avec émission de formaldéhyde lors de la cuisson des résines<sup>12</sup>. En milieu basique, les réactions d'addition sont cinétiquement plus rapides que les réactions de condensation, ce qui favorise la synthèse de composés polyphénolique porteur de groupements méthylol encore réactifs.

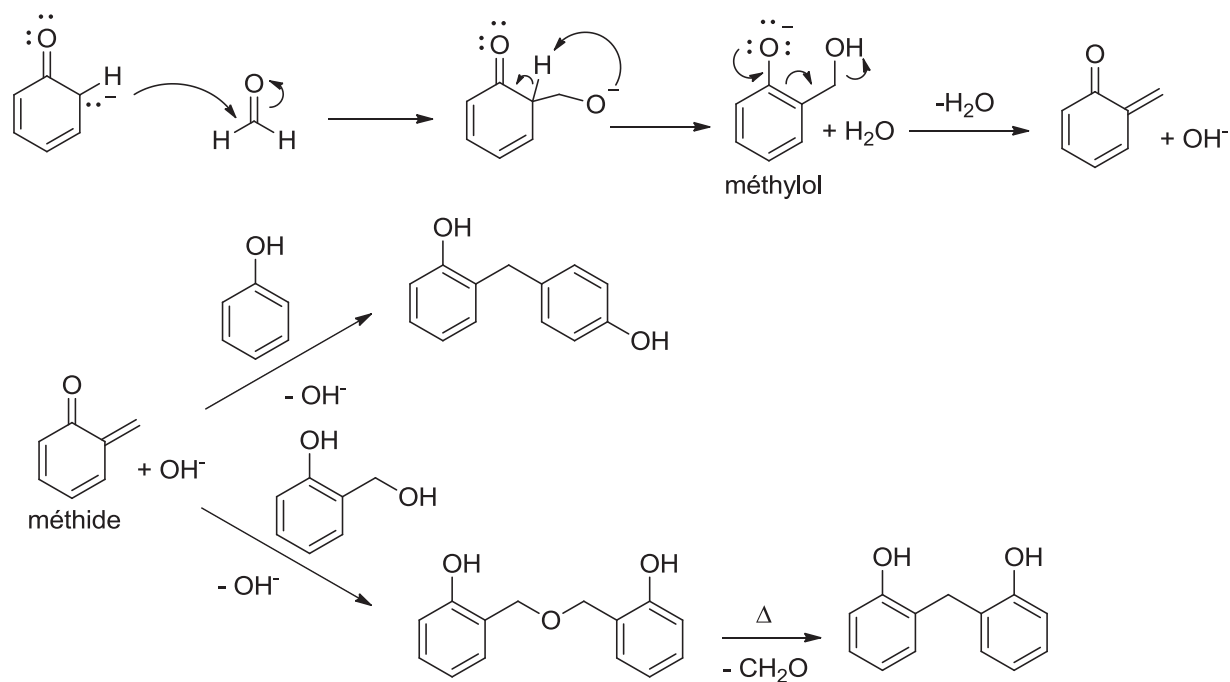


Figure III-6 : Mécanisme de formation des résines phénoliques en catalyse alcaline

La quantité de fonctions méthylol présentes sur les composés polyphénoliques dépend de la stœchiométrie formaldéhyde/phénol initiale. Dans le cas des résoles, le formaldéhyde se trouve en excès par rapport au phénol, allant de 1,1/1 à 3/1. Plus l'excès en formaldéhyde est important et plus les fonctions méthylol sont nombreuses<sup>13</sup>. Il a été démontré qu'à partir d'une stœchiométrie comprise entre 1,8/1 et 2,2/1, tous les sites réactifs du cycle aromatique sont substitués par des fonctions méthylol. La réaction de condensation des fonctions méthylol est alors prépondérante. Au-delà d'un ratio 1,5/1, l'excès de formaldéhyde est alors présent dans le matériau sous forme libre, d'oligomères de formaldéhyde ou bien dans les ponts diméthyléther.

Un autre facteur qui peut influencer sur l'état physique et les propriétés des résines finales est la température de réaction. Si la température n'excède pas les 60 °C, seules les réactions d'addition du formaldéhyde sur le cycle aromatique ont lieu. Il faut chauffer au-delà de cette température pour observer des réactions de condensation, hautement exothermiques. Lors de la synthèse des résines phénoliques de type résole, il est donc important, à l'échelle industrielle, de contrôler la température du milieu réactionnel pour des raisons évidentes de sécurité<sup>14</sup>. Le temps de réaction a aussi une grande influence sur la masse molaire finale des résoles. Plus le temps de réaction sera long et plus la condensation des fonctions méthylol sera avancée, permettant ainsi d'obtenir de plus fortes masses molaires.

La nature du catalyseur alcalin peu aussi influencer la formation des ponts méthylène et diméthyléther. Par exemple, la triéthylamine favorise la formation des liaisons diméthyléther alors qu'au contraire la soude génère des liaisons méthylène<sup>13</sup>. Enfin, une base forte peut être propice à des réactions secondaires comme la réaction de Cannizzaro, qui est une réaction d'oxydo-réduction d'un aldéhyde sur lui-même, donnant lieu à un composé acide carboxylique. Cette réaction peut poser problème car elle consomme une partie du formaldéhyde, modifiant la stœchiométrie et monopolise aussi une partie du catalyseur, étant actif dans la réaction secondaire, augmentant ainsi le temps de gel des résoles<sup>9</sup>. De plus, l'acide formique ainsi formé peut nuire aux propriétés des résines, comme c'est le cas vis-à-vis de leur résistance à l'humidité.

La dernière étape d'élaboration des résoles est celle de réticulation qui a lieu par cuisson à 100-180 °C sans ajout supplémentaire d'agent de réticulation. La réticulation met en jeu des réactions de condensation des fonctions méthylol réactives sur des composés phénoliques mais aussi de condensation des fonctions méthylol entre elles pour former des liaisons diméthyléther<sup>6</sup>. Ces liaisons peuvent être converties lors de la cuisson en liaisons méthylène par élimination d'une molécule de formaldéhyde. Enfin, le formaldéhyde libre peut de nouveau réagir donnant lieu à des structures chimiques très complexe.

Lors de la réaction de condensation, des molécules d'eau sont formées. Au-delà de 100 °C, l'eau se vaporise au sein du matériau, pouvant se retrouver piégée sous forme de bulles lorsque la viscosité du polymère augmente et former ainsi des cavités et une porosité aléatoire<sup>15,16</sup>. Ce phénomène peut induire des fragilités au sein du matériau réticulé ce qui oblige un suivi de réticulation de la résine résole. L'avancement de la réticulation peut être déterminé par mesure de la viscosité de la résine dissoute ou non dans un solvant<sup>17</sup>. D'autres méthodes mettent en jeu des mesures de solubilité<sup>13</sup> ou d'enthalpie de réaction<sup>18</sup>.

### C) Résines de type Novolaque

Les résines novolaque sont, contrairement aux résoles, synthétisées en présence d'un catalyseur acide et en présence d'un défaut de formaldéhyde par rapport au phénol. Le catalyseur le plus couramment utilisé est l'acide oxalique mais on retrouve aussi l'emploi de l'acide *para*-toluène sulfonique (APTS), de l'acide phosphorique ou de l'acide sulfurique<sup>19</sup>. Par ailleurs, la nature du catalyseur influence la régiosélectivité des réactions d'addition et de condensation, favorisant des attaques de type ortho-ortho, ortho-para ou para-para. Enfin,



pour être réticulées, les résines novolaque ont besoin d'un ajout supplémentaire d'agent de réticulation.

En milieu acide, la nucléophilie du phénol chute par sa présence sous forme oxonium. Cependant, lorsque la fonction carbonyle du formaldéhyde est protonée, sa réactivité augmente et compense celle perdue par le phénol. Comme pour les résines résole, il y a addition du formaldéhyde sur le cycle aromatique du phénol et formation de fonctions méthylol. En milieu acide, les fonctions méthylol se protonent à leur tour et deviennent instables. Elles réagissent alors avec les positions libres des cycles aromatiques pour former des liaisons méthylène et de l'eau. Elles peuvent aussi réagir avec d'autres fonctions méthylol et former ainsi des ponts diméthyléther et encore une fois de l'eau. Lors de la cuisson, les ponts diméthyléther se transforment en ponts méthylène et libèrent du formaldéhyde. En milieu acide, ce sont les réactions de condensation qui sont plus rapides que les réactions d'addition. Les composés alors obtenus ne disposent plus ou très peu de fonctions méthylol (**Figure III-7**).

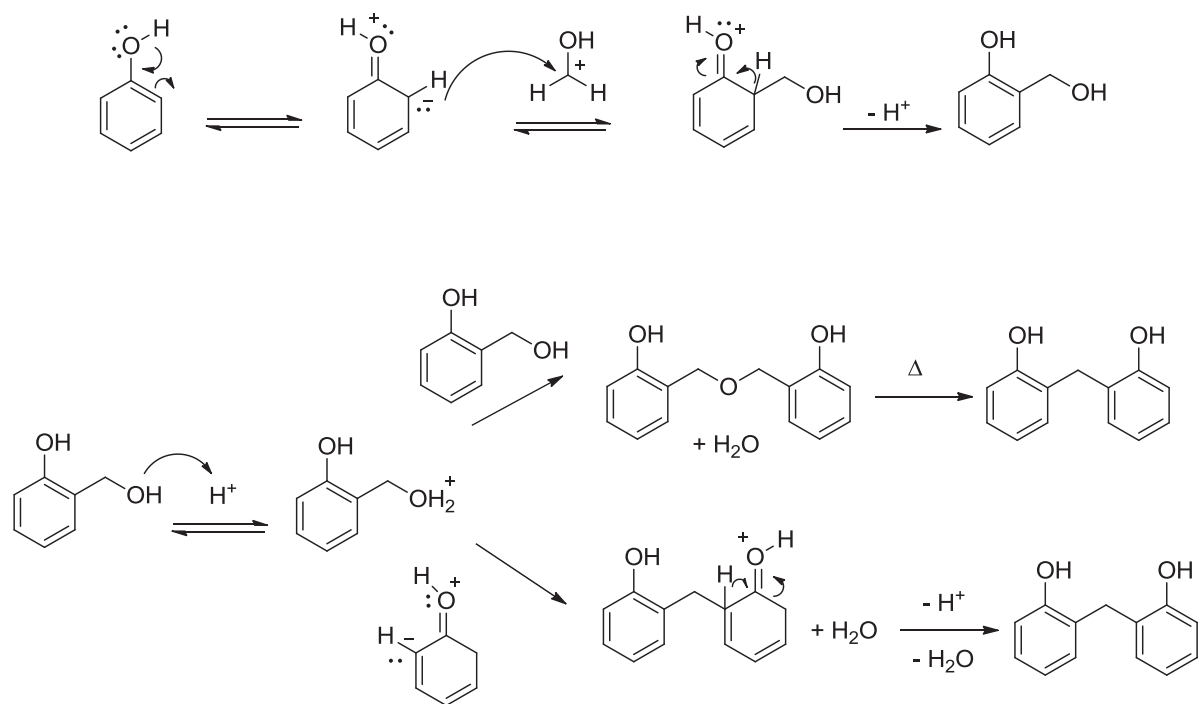


Figure III-7 : Mécanisme de formation des résines phénoliques en catalyse acide

La stœchiométrie formaldéhyde/phénol a aussi une grande influence sur la masse molaire des résines novolaques. Par exemple, cette dernière diminue de manière hyperbolique<sup>4</sup> de 1000 à 200 g.mol<sup>-1</sup> lorsqu'elle varie de 0,8/1 à 0,1/1. Les masses molaires des novolaques restent toutefois faibles. Si les ratios sont supérieurs à 1/1, les résines novolaques se mettent alors à réticuler.

Le prépolymère novolaque, synthétisé en défaut de formaldéhyde par rapport au phénol, ne possède pas de fonctions méthylol résiduels. Pour la réticulation, on fait alors appel à des agents de réticulation. On utilise généralement des molécules capables de dégager des molécules de formaldéhyde à hautes températures, entre 100 et 180 °C. L'héxaméthylènetétramine (HMTA) est par exemple très utilisé dans l'industrie <sup>6</sup>. La particularité de l'HMTA est la formation de composés aminoalcool lors de son hydrolyse (**Figure III-8**). Ces composés peuvent alors réagir avec les sites vacants des cycles aromatiques et former des groupements benzoxazine ou benzylamine comme illustré en **Figure III-9** et réticuler ainsi davantage le matériau.

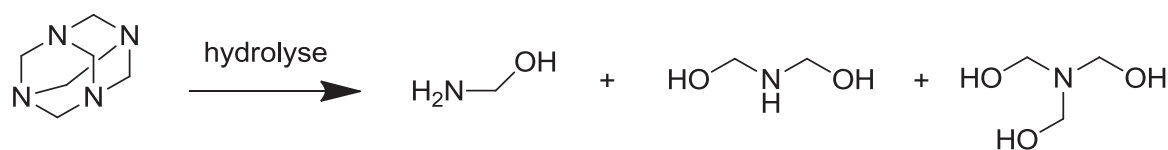


Figure III-8 : Réaction d'hydrolyse de l'HMTA et formation de composés aminoalcool

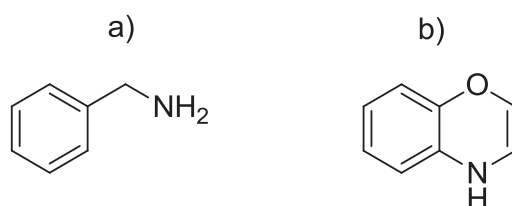


Figure III-9 : Structure chimique a) de la benzylamine, b) de la benzoxazine

## II) Problématique des résines phénoliques

Les deux principaux composants historiques de ces résines sont sujets à de nombreuses limitations et interdictions. En effet, dans un premier temps pour des raisons sanitaires, le phénol, précurseur de base des résines phénoliques est classé CMR de catégorie 2 et ses dérivés proches, les crésols et les xylénols sont des produits classés dangereux pour la santé voire toxiques. Un plus gros problème se pose pour le formaldéhyde, qui lui est classé CMR 1b. L'utilisation de tous ces réactifs se voit être lourdement contraint jusqu'à leur future et irrémédiable interdiction. Il en est de même pour les dérivés du formaldéhyde comme le paraformaldéhyde ou de l'héxaméthylènetétramine dont le formaldéhyde est un composant direct et qui voient par conséquent leur utilisation et leur production être limitées. Il est actuellement question de trouver des substituts non toxiques au phénol et au formaldéhyde. De plus, une seconde problématique vient s'ajouter à celle-ci. Dans un souci de respect de

l'environnement et en raison des difficultés liés à l'approvisionnement en ressources pétrolières, la tendance est de favoriser les ressources provenant de la biomasse. Le phénol, ses dérivés et le formaldéhyde étant d'origine pétro-sourcée, leur remplacement est donc inéluctable et intéresse grandement les industriels.

Pour répondre à cette problématique, un certain nombre de chercheurs proposent de substituer le phénol ou le formaldéhyde par des molécules bio-sourcées aux structures chimiques très proches. Dans la partie suivante, nous parlerons des pistes de remplacement du formaldéhyde puis du phénol.

## 1) Substitution du formaldéhyde

Avant de chercher à remplacer le formaldéhyde, il est important de se demander pourquoi le formaldéhyde est un bon précurseur, très majoritairement utilisé pour la synthèse de résines phénoliques. Le formaldéhyde est connu pour être un aldéhyde très réactif avec les phénols. Au regard de sa structure, il permet de générer des ponts méthylène c'est-à-dire de lier les cycles aromatiques des phénols entre eux avec seulement l'ajout d'un atome de carbone, rigidifiant ainsi le squelette du polymère. On peut aussi noter que son coût de production est faible. En prenant ces informations en compte, on peut en conclure que le substituant au formaldéhyde, devra être économiquement viable, réactif, capable d'aider à la réticulation du matériau tout en étant à des prix abordables. Bien évidemment à ces caractéristiques s'ajoutent celles annoncées dans la problématique, c'est-à-dire, être un composé bio-sourcé et non toxique.

Le **furfural** est l'un des premiers candidats à avoir démontré des résultats encourageants pour la substitution du formaldéhyde dans la synthèse des résines phénoliques. Le furfural est un aldéhyde hétérocyclique de faible masse molaire ( $96 \text{ g.mol}^{-1}$ ) (**Figure III-10-a**). Il est présent sous forme liquide, ce qui facilite sa mise en œuvre et possède une odeur d'amande. Cette molécule est dérivée de produits secondaires agricoles comme le son d'avoine et de blé, du maïs ou même de la sciure. Le furfural a démontré une bonne réactivité avec les cycles phénoliques et a pu remplacer l'utilisation du formaldéhyde dans la synthèse de résines crésol-furfural<sup>20</sup> ou cardanol-furfural<sup>21,22</sup>. Malgré ses avantages et son origine bio-sourcée, le furfural est malheureusement une molécule toxique pouvant entraîner des allergies cutanées, des nausées voire des pertes de conscience pouvant être mortelles. De plus, des expérimentations sur l'animal ont révélé un caractère mutagène. Il a également provoqué des

tumeurs et des lésions au foie et aux reins <sup>23</sup> et est classé CMR par L'ECHA (*European chemicals agency*).

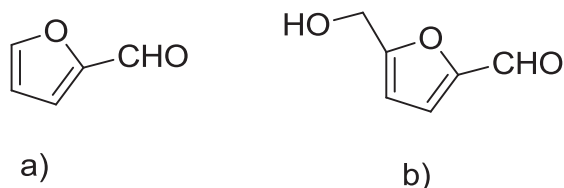


Figure III-10 : Structure chimique a) du furfural, b) de l'hydroxyfurfural

L'**hydroxyméthylfurfural** (HMF), un composé proche du furfural (**Figure III-10-b**) a aussi été utilisé dans la synthèse de résines phénoliques avec du phénol<sup>24-26</sup>. Il est présent sous forme d'un solide jaune soluble dans l'eau et possède un faible point de fusion (aux environs de 30 °C). L'HMF est un composé organique provenant de la déshydratation du fructose. L'HMF est actuellement considéré comme moins toxique que le furfural. Cependant, des tests *in vivo* chez le rat suggèrent une toxicité et une cancérogénicité mais ces tests *in vivo* chez l'humain n'ont rien révélé<sup>27</sup>. Il est, cependant, classé très toxique par l'ECHA.

Une autre piste pour la substitution du formaldéhyde est celle des aldéhydes dérivés de la lignine. Ce sont des aldéhydes aromatiques tels que le **4-hydroxybenzaldéhyde**, la **vanilline** ou le **synringaldéhyde** qui proviennent de la dépolymérisation de la lignine<sup>28-30</sup> (**Figure III-11**).

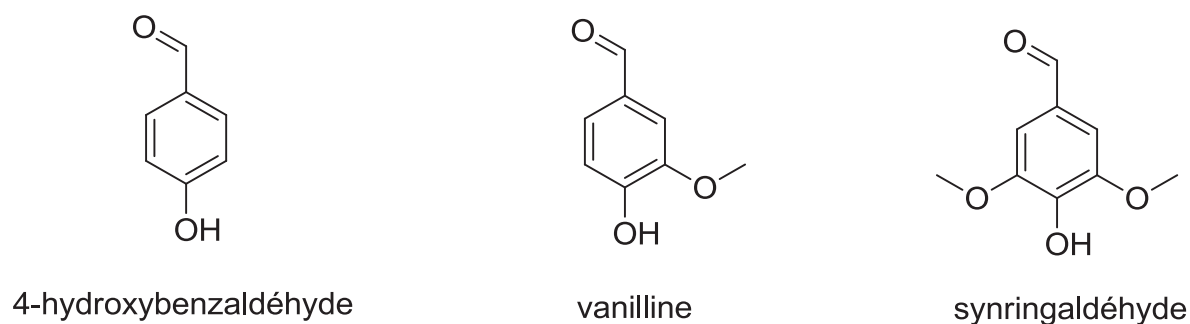


Figure III-11 : Aldéhydes aromatiques extraits de la lignine

Ils ont l'avantage d'être non toxiques et d'augmenter le nombre de cycles aromatiques dans le réseau permettant aussi d'obtenir un gain important sur les propriétés thermiques du matériau. Cependant, ces aldéhydes ne sont que très peu réactifs. Il est possible aussi, à partir de ces molécules plateforme, de synthétiser d'autres composés aldéhydes aromatiques pouvant être parfois des dialdéhydes<sup>28,29</sup>, augmentant ainsi leur réactivité (**Figure III-12**). Il

est à noter que pour les dialdéhydes, des réactions secondaires d'homopolymérisation peuvent avoir lieu et consommer une partie des réactifs.

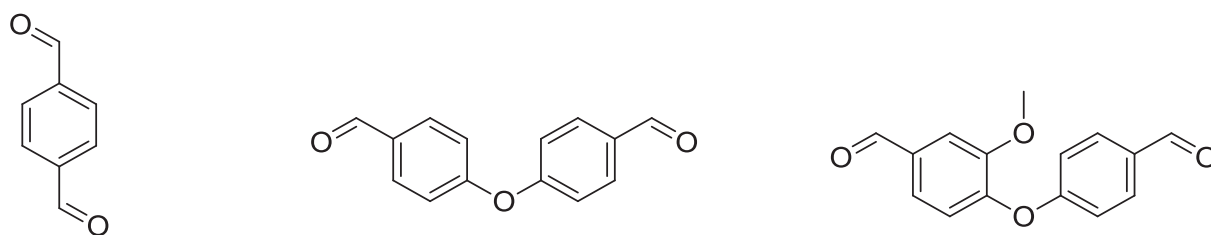


Figure III-12 : Exemples de dialdéhydes synthétisables à partir d'aldéhydes aromatiques extraits de la lignine

Le formaldéhyde et ses dérivés comme le para-formaldéhyde et l'HMTA sont aussi utilisés pour réticuler le polymère. On trouve dans la littérature des cas de réticulation des résines phénoliques sans l'utilisation de ces derniers. Par exemple, il est possible d'utiliser des produits dérivés de la lignine, obtenus par le procédé organosolv ou par le procédé kraft<sup>24</sup>. Zhang *et al.* utilisent le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) pour réticuler leur résine<sup>26</sup> mais il ne s'agit plus alors de réaction aldéhyde-phénol mais de réaction du cycle oxirane-OH phénolique (et OH-méthylol). Enfin, Saito<sup>31</sup> *et al.* ont mis au point une polymérisation du phénol sans aldéhyde, par polymérisation oxydative dans l'eau. On obtient alors des poly(oxyde de phénylène)s, un type de polymères différent des résines phénoliques étudiées dans ce chapitre.

Il existe donc actuellement des alternatives au formaldéhyde. Cependant, ils sont majoritairement utilisés en présence de phénol, ne répondant qu'à moitié à cette problématique de précurseurs bio-sourcés 100% non toxiques.

## 2) Substitution du phénol

Le phénol est un composé essentiel sur lequel repose la chimie des résines phénoliques. Avec ses trois sites réactifs sur son cycle aromatique, il donne des possibilités de réticulation diverses. De plus, son cycle aromatique apporte au matériau une très bonne stabilité thermique, responsable, en partie, de son succès. Pour trouver un bon candidat de substitution au phénol, il faut donc que cette molécule appartienne au groupe des phénols, qu'il ait au moins trois sites vacants en position ortho et para pour permettre la réticulation du matériau et qu'il soit suffisamment réactif.

Différents phénols d'origine naturelle sont faciles à extraire comme par exemple la **vanilline** (constituant principal responsable de l'arôme de vanille) qui peut être obtenue à partir du bois et des gousses d'orchidées<sup>32</sup>, même si 85% de sa production est actuellement d'origine pétro-sourcée. La p-vanilline est malheureusement peu réactive, même avec le formaldéhyde (**Figure III-13-a**). Cependant, transformée en alcool vanillique (**Figure III-13-c**), on observe en catalyse acide une homopolymérisation donnant lieu à de la poly(vanilline), polymère ayant le même squelette que les résines phénoliques<sup>33</sup>. L'o-vanilline, quant à elle, est assez réactive pour donner des résines phénoliques mais avec de faibles masses molaires<sup>33</sup> (**Figure III-13-b**).

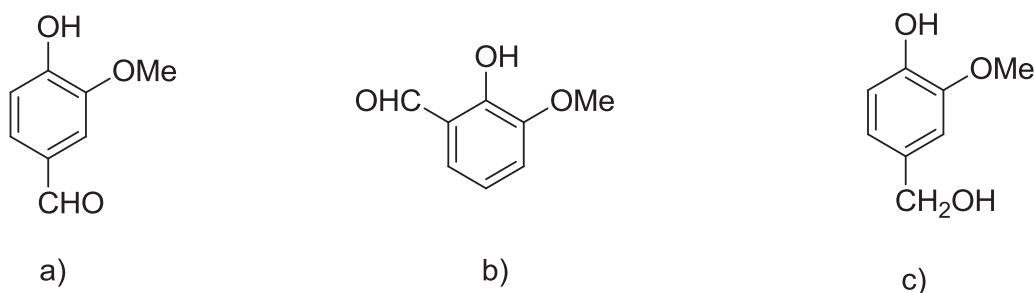


Figure III-13: Structure chimique des a) p-vanilline, b) o-vanilline, c) alcool vanillique

L'**eugénol** (**Figure III-14-a**), provenant du clou de girofle, couplé avec le formaldéhyde, donne de bons résultats. On peut également isoler le bi-eugénol et synthétiser directement des résines novolaques<sup>33</sup> (**Figure III-14-b**). Ces phénols naturels (bi-eugénol et ses dérivés) peuvent être utilisés comme agents de réticulation pour des résines thermodurcissables<sup>34</sup>. Des résines phénoliques ont également été obtenues à partir du **2-allylphénol** (**Figure III-14-c**). Couplé au formaldéhyde dans les mêmes conditions que l'eugénol, le 2-allylphénol démontre une meilleure réactivité et permet d'obtenir des résines phénoliques de masses molaires moyennes allant jusqu'à 20 000 g.mol<sup>-1</sup><sup>33</sup>.

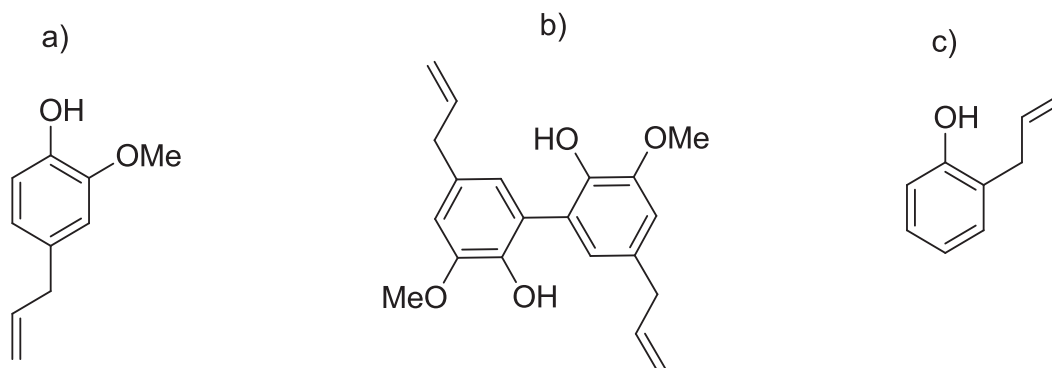
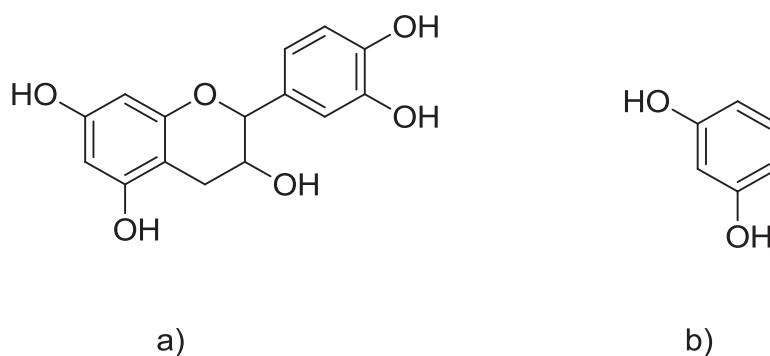


Figure III-14 : Structure chimique des a) eugénol, b) bi-eugénol, c) allylphénol

Des extractions de lignines sous forme d'huiles brutes peuvent aussi être sources de phénols bio-sourcés intéressants pour la synthèse de résines phénoliques <sup>35</sup>. Cependant, les matériaux synthétisés montrent des propriétés en deçà de celles obtenues à partir du phénol. Il faut aussi garder en tête que la composition des extraits de lignine dépend fortement du type de procédé d'extraction, de l'essence du bois et même de la localisation de la ressource utilisée.

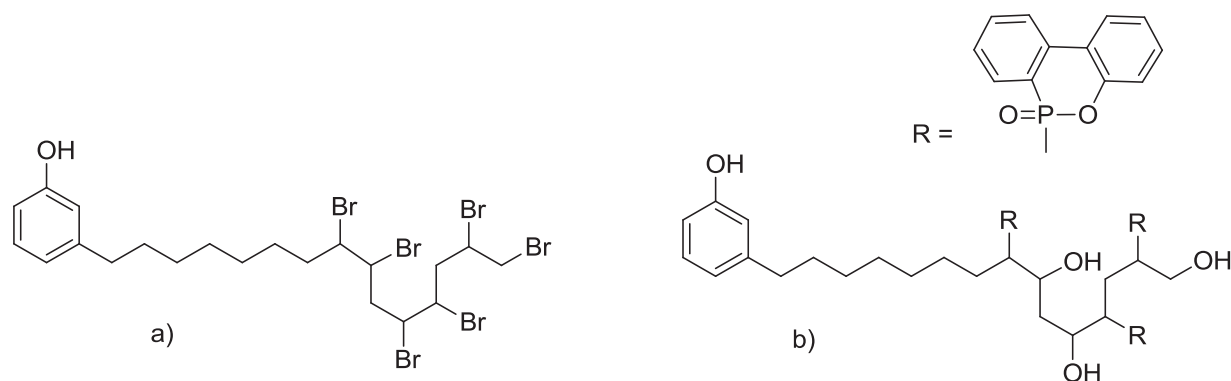
Les **tannins** peuvent aussi être sources de phénols naturels. C'est le cas, par exemple, de la **catéchine** (**Figure III-15-a**), un polyphénol d'une structure proche de celle du réSORCINOL (**Figure III-15-b**). Le réSORCINOL, contrairement à la catéchine, est classé dangereux pour l'environnement. Des travaux ont montré la possibilité de réticuler un polymère acrylique fonctionnalisé par des groupements styrène portant une fonction aldéhyde à l'aide de ces synthons en utilisant la réaction phénol-aldéhyde <sup>36</sup>. Il peut donc être envisagé de les utiliser dans la synthèse de résines phénoliques.



**Figure III-15 : Structure chimique des a) catéchine et b) réSORCINOL**

Le phénol naturel majoritairement utilisé dans les résines phénoliques est le **cardanol**. Il provient de l'huile de coque de noix de cajou. Le cardanol a la particularité d'avoir en position méta de sa fonction hydroxy, une chaîne alkyle de quinze atomes de carbone possédant une à trois insaturations (**Chapitre 1**). L'utilisation du cardanol pour la synthèse de résines phénoliques a plusieurs attraits. Sa chaîne alkyle peut être intéressante pour des phénomènes de plastification lorsque le cardanol est utilisé comme additif dans une matrice polymère. Elle peut également engendrer une élasticité au matériau résultant. Par contre, elle peut induire une baisse de stabilité thermique par rapport à un dérivé uniquement aromatique, comme c'est le cas pour les dérivés d'huiles végétales en général. Cependant, certaines fonctionnalisations des insaturations de la chaîne alkyle du cardanol par des groupements bromés <sup>37</sup> ou phosphorés <sup>38</sup> peuvent procurer au matériau des propriétés ignifugeantes (**Figure III-16**). Dans le cas des résines phénoliques, le cardanol a été utilisé seul avec du

formaldéhyde <sup>39</sup> ou bien même avec du furfural <sup>22</sup>. Il a également été mélangé à du phénol pour gagner en flexibilité <sup>40</sup>. On peut donc en conclure qu'il y a un certain nombre de phénols naturels et non toxiques envisageables pour la substitution du phénol dans la synthèse des résines phénoliques. Néanmoins, il ne faut pas s'attendre à des propriétés similaires à celles des résines classiques obtenues à partir du phénol puisque des fonctions supplémentaires existent sur le cycle aromatique principal, ce qui va forcément induire d'autres caractéristiques.



**Figure III-16 : Structure chimique du cardanol a) bromé, b) phosphoré aux propriétés ignifuges**

Ainsi, notre objectif n'est pas d'élaborer des résines phénoliques en substituant le phénol par d'autres phénols bio-sourcés, tout en conservant les mêmes propriétés. Nous cherchons ici à montrer comment la chimie des résines phénoliques peut permettre d'accéder à des matériaux aux propriétés variées, entre autres souples, très différentes de celles des résines phénoliques connues pour leur rigidité. Notre choix s'est porté sur le cardanol du fait de sa structure pouvant amener des propriétés plastifiantes provenant de sa chaîne alkyle également fonctionnalisable. Pour le choix de l'aldéhyde, nous avons retenu un aldéhyde aliphatique bio-sourcé, le nonanal, caractérisé par une chaîne alkyle composée de neuf atomes de carbone. Les aldéhydes aliphatiques n'ont, à notre connaissance, pas encore été décrits pour la synthèse de résines phénoliques.

Les résultats de ces travaux sont présentés dans la partie suivante sous la forme d'une publication intitulée *Cardanol-based and formaldehyde-free flexible phenolic networks*, publiée dans *European Journal of Lipid Science and Technology*.



### **III) Réseaux phénoliques souples sans formaldéhyde à base de cardanol**

#### **Résumé**

Les résines thermodurcissables de type novolaque sont généralement synthétisées à partir de précurseurs très toxiques comme le phénol et le formaldéhyde. Nous avons choisi ici d'utiliser la chimie des résines phénoliques avec des précurseurs bio-sourcés non toxiques dans le but de réaliser des résines phénoliques souples. Les résines novolaque ont été synthétisées en deux étapes avec, dans un premier temps, l'obtention d'un prépolymère cardanol-nonanal (PCN) qui est ensuite réticulé par un ajout supplémentaire de nonanal. Le cycle de réticulation a été optimisé par suivi rhéologique et thermogravimétrique. Les chaînes alkyle présentes dans le réseau jouent le rôle de plastifiant interne qui apportent de la souplesse au matériau résultant. Cette souplesse impacte peu la stabilité thermique de ces résines phénoliques comme cela est souvent à craindre avec les dérivés lipidiques. En montrant ainsi un bon compromis entre les propriétés de souplesse et sa stabilité thermique, la résine cardanol-nonanal (RCN) semble être un bon exemple d'approche innovante de la chimie des résines phénoliques pour l'élaboration de matériaux bio-sourcés sans utilisation de molécules toxiques ou pétro-sourcées.

# Cardanol-based and formaldehyde-free flexible phenolic networks

Benoît Briou,<sup>1</sup> Sylvain Caillol,<sup>1</sup> Jean-Jacques Robin,<sup>1</sup> Vincent Lapinte\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>: Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR-5253, CNRS, UM, ENSCM, Equipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires, Université Montpellier cc1702, Place Eugène Bataillon 34095 Montpellier Cedex 5, France.

## Abstract

Commercial novolac-type phenolic thermosets are mainly synthesized from highly toxic precursors such as phenol and formaldehyde. Herein, the phenolic chemistry is renewed with bio-based and non-toxic precursors such as cardanol and nonanal to elaborate flexible phenolic thermosets. The two-step novolac strategy involves the synthesis of a cardanol nonanal pre-polymer (PCN) prior its cross-linking in presence of a supplementary amount of nonanal hardener. The curing process was optimized by rheology measurement and thermogravimetry analysis. The alkyl chains of this phenolic network induced soft mechanical properties acting as internal plasticizers. The softening of the resulting networks did not induce a loss of thermal stability. Showing a good compromise between softness and high thermal resistance, cardanol-nonanal networks (RCN) seem to be relevant examples of an innovative and biobased approach for phenolic chemistry to design bio-sourced materials without any petro-based or hazardous molecules.

## Introduction

Phenolic thermosets have been discovered in 1907 by L. Baekeland and were one of the most used polymers in the first half of the 20th century <sup>2</sup>. After more than one hundred years of industrialization, the average global production reached 6 millions of tons per year <sup>41</sup> and phenolic resins are now ubiquitous materials. They are used in a broad range of applications such as electric laminates, foams, adhesives, molding compounds, acid-resistant coatings and fiber-reinforced composites among others <sup>42</sup>. Highly cross-linked and rich in aromatic rings, phenolic networks are well-known for their thermal, chemical and mechanical stabilities, strength, high thermal insulating properties and excellent char yield properties. Two types of phenolic networks have been produced: resol and novolac thermosets. The elaboration of novolac thermosets takes place in acid conditions in two steps. The first consists in the synthesis of the pre-polymer prior the cross-linking with a curing agent <sup>43</sup>. By contrast, resol thermosets are synthesized in alkaline condition in one step without any hardener. In industry, phenolic networks are mainly obtained by polycondensation between phenol and formaldehyde: two petro-based and toxic precursors, classified as CMR (Carcinogenic Mutagenic Reprotoxic) by the ECHA (European Chemicals Agency) <sup>44</sup>. Moreover, the most currently used curing agents are paraformaldehyde and hexamethylenetetramine which leads to the release of formaldehyde <sup>42</sup>. With fossil feedstock depletion and increasingly restricting health and safety regulations, the substitution by different ways of both formaldehyde and phenol is a major issue for the phenolic resins industry. In the literature, the formaldehyde was substituted by less volatile aldehydes exhibiting higher molar masses but these aldehydes turned out to be less reactive <sup>41</sup>. We can cited lignin-based aldehyde, precursors as formaldehyde substituent <sup>45,46</sup>. Concerning the partial or total replacement of phenol, bio-based phenols like eugenol <sup>34</sup> and cardanol <sup>47</sup> were investigated. Cardanol, produced by vacuum distillation of cashew nut shell liquid (CNSL), is a promising non-edible and non-toxic renewable resource. The cashew tree, *Anacardium occidentale* mainly grows up in India, East Africa and Brazil. The total production of cardanol approaches an annual output of around 500,000 tons <sup>48</sup>. Cardanol is constituted of a mixture of at least four constituents differing in the unsaturated side chain, namely saturated (5–8%), monoene (48–49%), diene (16–17%) and triene (29–30%) as illustrated in **Figure III-17**. Its phenolic group can be functionalized by etherification, esterification <sup>49-52</sup>... whereas various additions and epoxidations can be performed on the double bond of the alkyl side chain <sup>53,54</sup>. It was demonstrated that the addition of cardanol in phenol-formaldehyde formulations affects the

mechanical properties. Indeed, alkyl chains of cardanol act like an internal plasticizer and leads to a decrease of the Young modulus of the material in spite of a weak decline of its thermal stability<sup>55</sup>. Total replacement of phenol was studied by Srivastava and al, showing the feasibility of phenol-free phenolic materials<sup>56,57</sup>.

Herein, we demonstrated that the robust phenolic resin chemistry can be used to elaborate soft bio-based thermosets using bio-sourced reactants bearing long alkyl chains as internal plasticizers. In this context, cardanol and nonanal were employed as natural phenol and aldehyde, respectively. The mechanical properties of the resulting materials were investigated to determine the plasticizing impact of long alkyl chains and check the thermal stability.

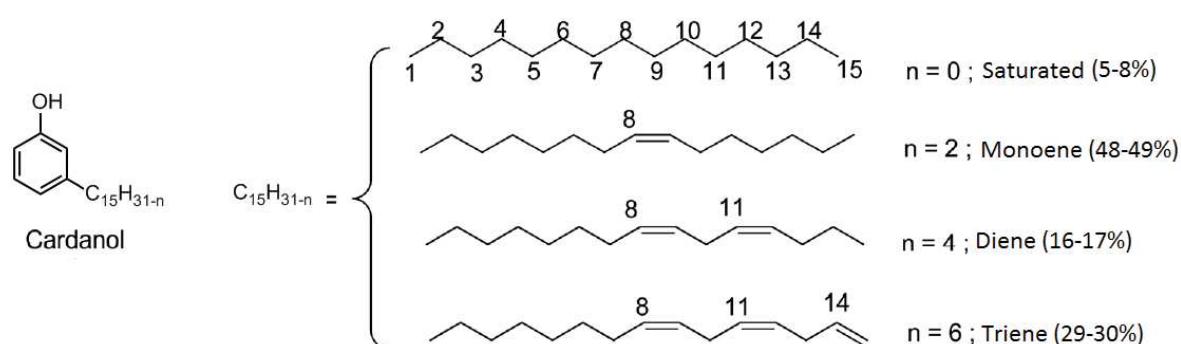


Figure III-17: Chemical structure of cardanol

## Experimental

### Materials

Cardanol (NX 2026) was provided by Cardolite Corp. Nonanal was purchased from TCI. Benzaldehyde, paraformaldehyde and p-toluene sulfonic acid (pTSA) were purchased from Sigma-Aldrich. Dichloromethane, chloroform, cyclohexane and ethyl acetate were purchased from Analytic lab. All these reagents were used as received.

### Synthesis and kinetics of dimer: Bis-Cardanol-Nonanal BCN

Cardanol (6.64 mmol, 1 eq), nonanal (2.65 mmol, 0.4 eq), pTSA (0.332 mmol, 0.05 eq) and dichloromethane (5 mL) were mixed in a round-bottom flask equipped with magnetic stirrer and a condenser before heating at 40 °C. Sample were collected after 1 h, 5 h, 8 h and 28 h and analyzed by NMR spectroscopy to monitor the reaction. After 28 h, dichloromethane was removed by vacuum distillation. The crude product was purified by chromatography on a silica column with cyclohexane / ethyl acetate (95:5) as solvent.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm) 0.85-0.94 (m, ( $\text{CH}_3$ ), 1.13-1.40 (m,  $\text{CH}_2$ ), 1.44-1.61 (m,  $\text{CH}_2$ ), 1.93-2.17 (m,  $\text{CH}_2$ ), 2.38-2.52 (t,  $\text{CH}_2$ ), 2.73-2.89 (m,  $\text{CH}_2$ ), 4.30-4.41 (t, CH), 4.93-5.12 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5.30-5.47 (m, CH), 5.75-5.91 (m, CH), 6.58 (s, aromatic CH), 6.62-6.80 (d, aromatic CH), 7.13-7.24 (dd, aromatic CH)).

### **Preparation of pre-polymer-Cardanol-Nonanal PCN**

Cardanol (83.06 mmol, 1 eq), nonanal (41.52 mmol, 0.5 eq) and pTSA (4.152 mmol, 0.05 eq) were poured in a round-bottom flask equipped with magnetic stirrer and heated at 120 °C for 3 h. Then, the mixture was cooled down at room temperature and analyzed by size exclusion chromatography in  $\text{CHCl}_3$ .

### **Preparation of Cardanol-Nonanal resin (RCN)**

The pre-polymer PCN and x% of hardener were mixed at 60 °C until total homogenization. The mixture was flowing in an aluminum pan and heated under vacuum at 80 °C for 1h30, then at 100°C for 3 h. Finally, the vacuum was stopped and the oven was maintained at 160 °C for 96 h.

### **Characterizations and measurements**

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were conducted on a NMR Bruker Avance I 300 MHz in  $\text{CDCl}_3$ . The chemical shifts were expressed in part per million (ppm), where (s) means singlet, (d) doublet, (t) triplet, (m) multiplet and (dd) doublet of doublet. Chemical shifts for  $^1\text{H}$  NMR were referenced to the peak of residual  $\text{CHCl}_3$  at 7.26 ppm. The thermal stability of the resins was carried out using a Q50 thermogravimetric analyzer (TGA) of TA instruments<sup>®</sup>. The experiments were performed under air flow (60 mL.min<sup>-1</sup>) from 25 up to 500 °C at a heating rate of 10°C.min<sup>-1</sup>. Products of thermal degradation were analyzed by coupled thermogravimetric analyzer-mass spectroscopy (TGA-MS) using a STA SS9 F1 Jupiter thermos-balance and a GMS 403 D Aëolos mass spectrometer from NETZSCH. Calorimetric analyses were carried out at 10 °C/min under nitrogen atmosphere using a Star1 differential scanning calorimeter (DSC) from Mettler Toledo. Young modulus of the resins were measured with an Instron 3366L5885 tensile tester. Resins were mounted between tensile grips with an initial grip spacing of 5 cm. The cross-head speed was 2 mm.s<sup>-1</sup> and the elongation at break was expressed as a percentage of the original length. Contact angles were determined using a Digidrop camera contact angle meter, Fast/60 from GBX, with an

automatic liquid dispenser. Experiments were carried out at room temperature. A liquid droplet (4  $\mu\text{L}$ ) was carefully placed on the sample surface and imaged with a coupling device camera. The contact angle was determined using the fitting of the Young–Laplace equation. Swelling ratio ( $Q$ ) was characterized by gravimetric method. Resin sample was soaked with an excess of solvent in a pre-weighted tubes. After 24 h, the sample was dried at 60 °C for 24 h.  $Q$  was calculated from the masses of the wet and dry resin following equation 1:

$$\text{Equation 1: } Q = \frac{(m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}})}{m_{\text{dry}}}$$

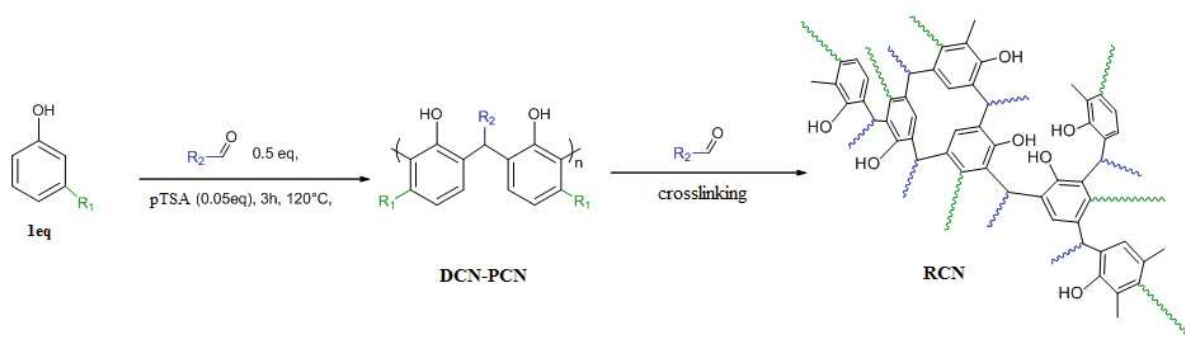
The molecular weights of PCN were determined by size exclusion chromatography (SEC) in chloroform. Samples (typically 10 mg) were dissolved at a concentration of 10 mg/mL in chloroform and let under stirring for 2 min at room temperature. Before injection, all samples were filtered through a 0.2  $\mu\text{m}$  filter to remove any insoluble fractions or particles. SEC experiments were carrying out using a refractive index detector with 2 columns Agilent PL gel 5  $\mu\text{m}$  (7.5 X 300 mm) with a 0.8 mL/min flow rate of chloroform. The SEC was calibrated using polystyrene standards.

Rheological measurements were performed on a modular compact rheometer MCR 302 equipped with a coaxial cylinder system and a thermostated cooling system. Rheological tests were carried out at 80 °C for 5000 s. The gelling time of pre-polymer was determined through measurements of  $G'$  and  $G''$  modulus (Pa).

## Results and discussion

### Synthesis of DCN-PCN pre-polymer and RCN resins

The biobased novolac thermosets (RCN) were synthesized in two steps from nonanal and cardanol in acidic conditions (pTSA) at 120 °C as illustrated in **Figure III-18**. According to the aldehyde/phenol ratio, a dimer (DCN) or a pre-polymer (PCN) could be synthesized before crosslinking with an additional amount of nonanal. It must be pointed out the presence of dangling chains in the crosslinked network coming from the alkyl chain of aldehyde ( $R_2$ ) and fatty chain of cardanol ( $R_1$ )



**Figure III-18: Cross-linking between nonanal and cardanol**

The reactivity of the three cardanol ring sites with aldehyde permits either linear pre-polymers through the ortho attack of the phenol ring or more complex pre-polymers through ortho and para attacks. The configuration of the pre-polymer depends on the catalyst nature. According to the Novolac experimental conditions, that is to say with an acid catalyst and an excess of phenol, a linear pre-polymer was obtained<sup>58</sup>. Furthermore, steric hindrance due to the alkyl chain of cardanol has an influence on the regioselectivity of the aldehyde. We selected pTSA, as a clean catalyst<sup>59</sup>, for the reaction between cardanol and nonanal producing a reactional intermediate bearing hydroxyl groups as shown in **Figure III-19**. These phenolic groups can further react with another equivalent of cardanol in ortho position to afford cardanol-nonanal dimer (DCN) and so forth to pre-polymer (PCN).

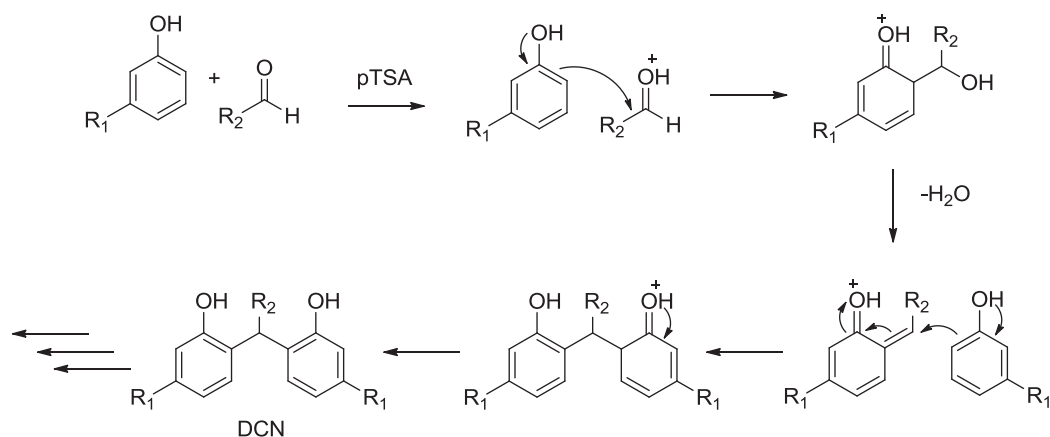


Figure III-19: Novolac reactional mechanism between phenol and aldehyde in acidic media

The condensation between cardanol and nonanal was monitored by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and allowed to distinguish ortho or para mechanisms. This analysis was based on the signals of a and d protons at 6.67-6.72 ppm and that of b protons at 7.18-7.12 ppm corresponding to the free position as shown in **Figure III-20**. The disappearance of the signal a demonstrated the ortho-aromatic electrophilic substitution, confirmed by the modification of the b signal from a triplet to a doublet and the shift from 7.18-7.12 to 7.20-7.17 ppm. Otherwise, a triplet signal x at 4.37-4.32 ppm appeared and corresponded to the half of the initial amount of cardanol, showing the symmetric dimer formation and confirming the ortho-ortho reaction (**Figure III-21**). In brief, the condensation of nonanal on cardanol ring occurred in the ortho position with the less steric hindrance and induced linear pre-polymer, totally soluble in dichloromethane and other organic solvents. As observed in the SEC chromatogram (Supporting information SI), PCN was composed of cardanol-nonanal oligomers with different masses. The viscosity was close to 50 Pa.s at 25°C, and permitted an easy molding process for the following crosslinking step



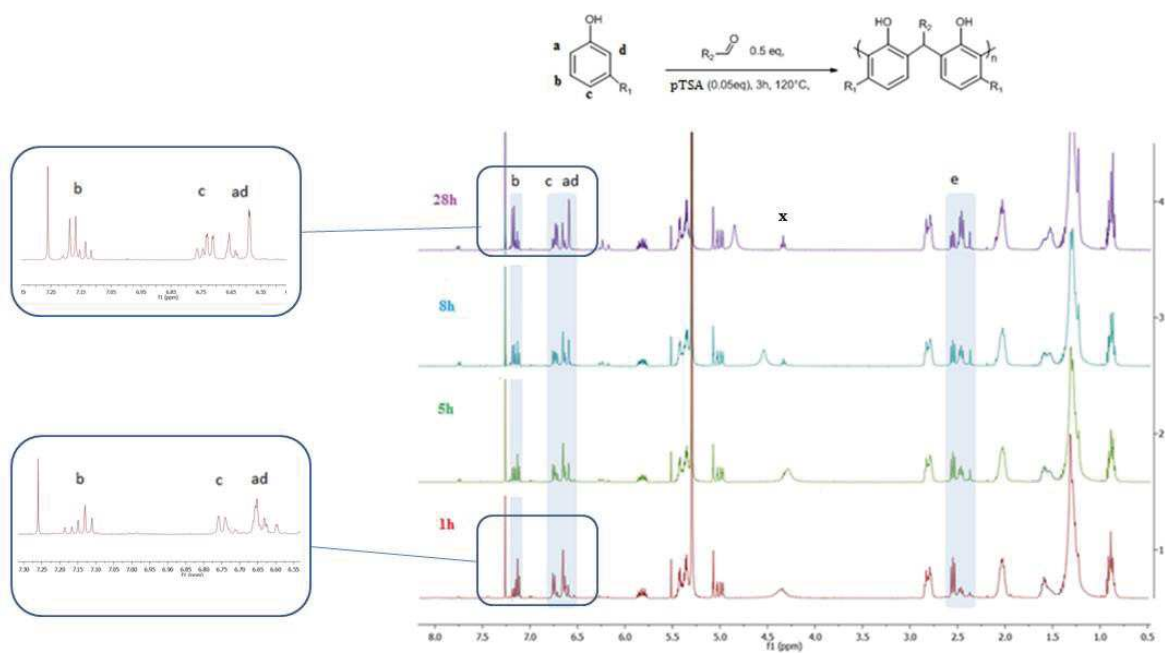


Figure III-20: Linear condensation between cardanol and nonanal monitored by  $^1\text{H}$  NMR in  $\text{CDCl}_3$

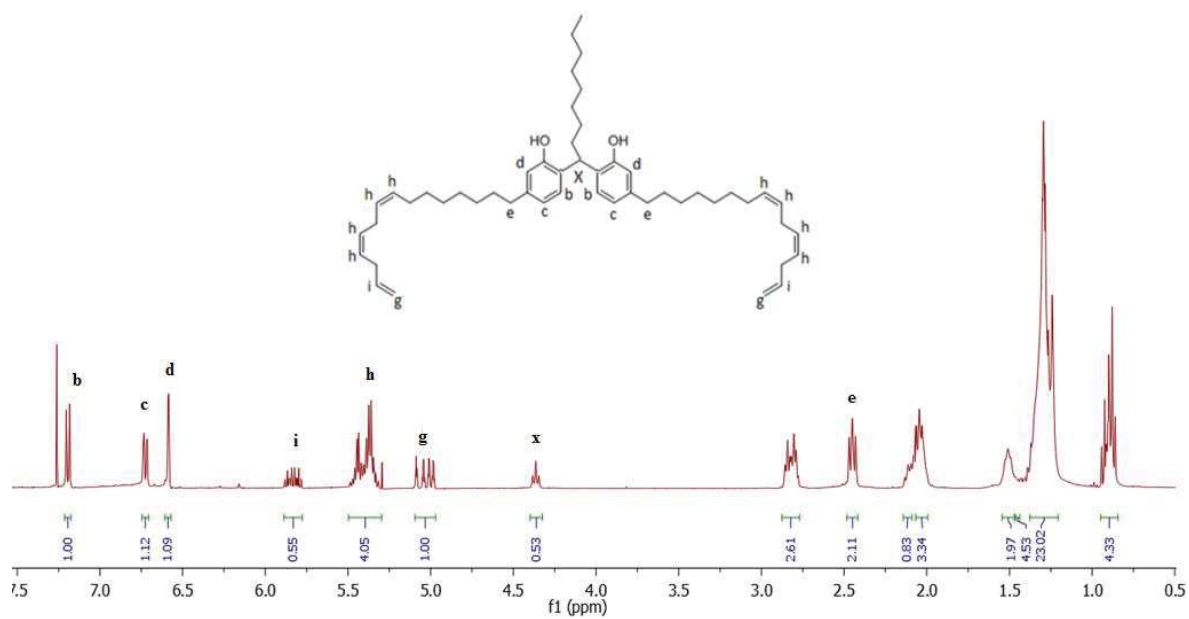


Figure III-21:  $^1\text{H}$  NMR spectrum of cardanol dimer DCN in  $\text{CDCl}_3$

### Study of the experimental parameters for the curing process

Usually, the thermal and mechanical properties of the thermosets depend on the curing process (elimination of volatile by-product, complete reaction of reactants avoiding premature aging...). After optimization of the thermal profile, the crosslinking between nonanal and PCN was splitted in three parts with a first step at 80 °C to yield the gelation of the reactional mixture and the increasing of the viscosity. The duration was evaluated by rheology and estimated at the intersection of the  $G'$  and  $G''$  curves as illustrated in **Figure III-22**. The gel time was around 70 min for the mixture of 0.5 eq of nonanal related to the PCN pre-polymer.

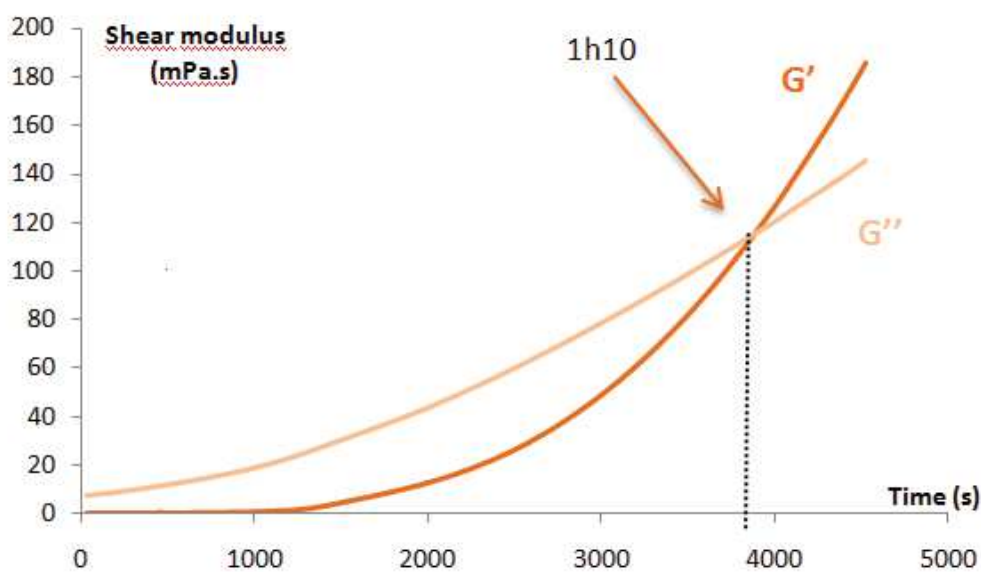


Figure III-22: Rheology curves during gelation of the resin at 80 °C

During the second step occurring at 100 °C, water bubbles escape from the materials. The elimination of by-products was monitored by gravimetric method with the ratio of insoluble part i.e. the content of the crosslinked material (see experimental part). **Figure III-23** reveals a plateau corresponding to a swelling ratio ( $Q$ ) of 72%, reached after 3h30.

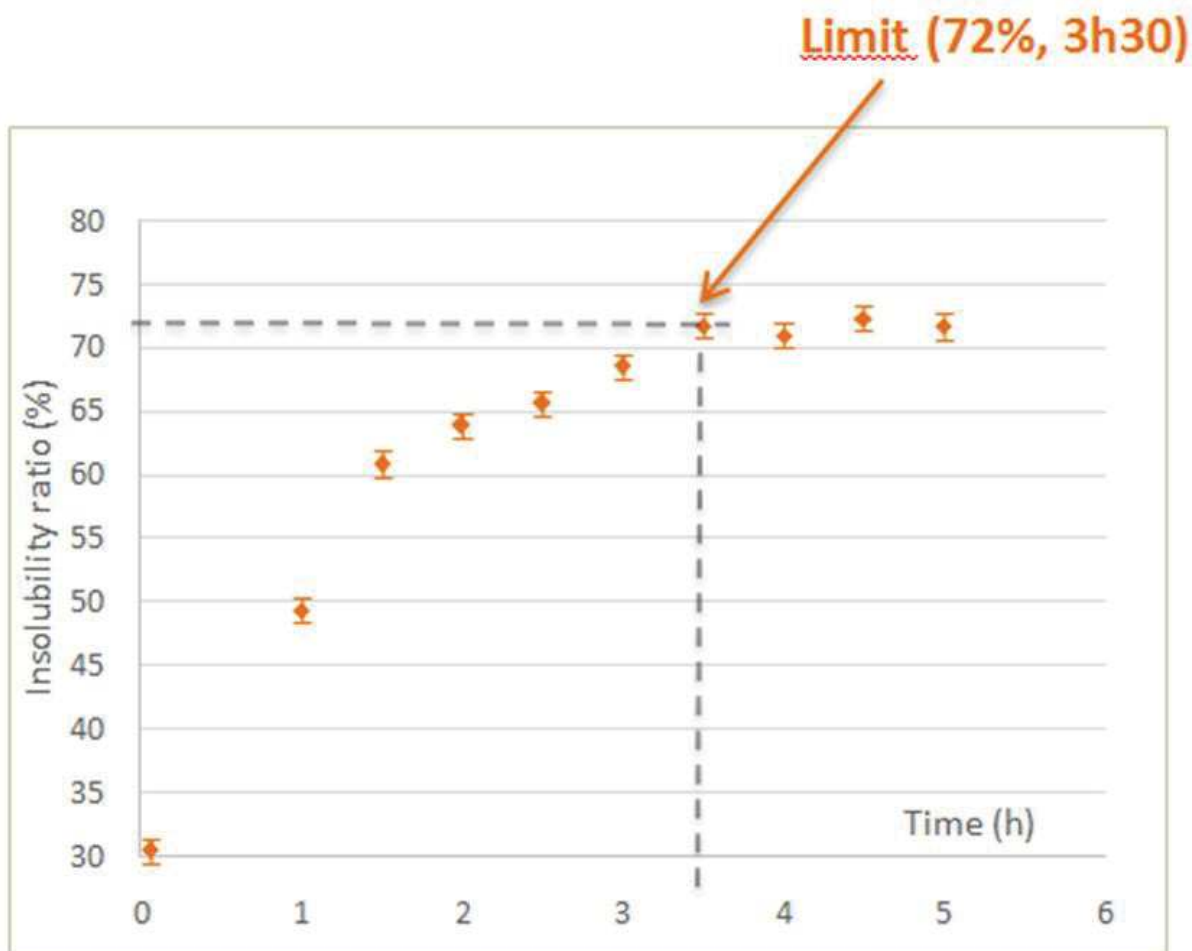


Figure III-23: Insolubility ratio part versus curing time at 100 °C

The crosslinking between nonanal and PCN was completed at 160 °C as demonstrated by an amount of insoluble part of 98% obtained and the TGA analysis in **Figure III-24**. We noted an evolution of the ATG thermograms between the prepolymer PCN and the reactive materials RCN. After 72 hours, no evolution of the loss of mass as well as a constant char around 25% at 500 °C happened. The thermogravimetric measurements show the stability of RCN with a decomposition temperature  $T_{5\%}$  evolving from 234°C for the PCN to 385°C for the ended RCN.

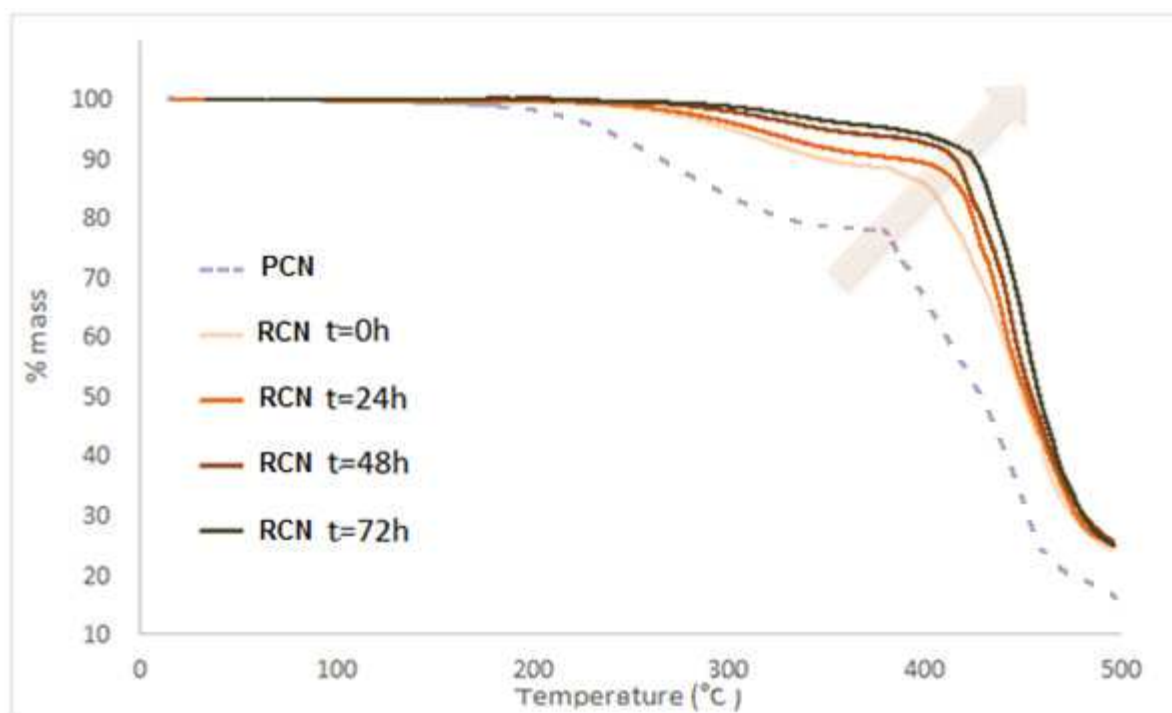


Figure III-24: Monitoring of the curing process by TGA at 10 °C/min under nitrogen.

### Characterization of the RCN networks

The influence of the addition of dangling alkyl chains onto the final properties of the phenolic networks has been thoroughly studied. Long alkyl chains are well-known to induce a plasticizing effect, acting as a spacer between polymer chains. In this way, they permit the decrease of Young modulus ( $E$ ) and the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the materials<sup>60</sup>. In our case, the C9 alkyl chain of nonanal and the C15 alkyl chain of cardanol act as plasticizers as it has already been reported in literature<sup>61,62</sup>. By contrast, the crosslinking increases the rigidity and the strength of materials and also impacts the Young modulus and  $T_g$  contrary to the dangling chains influence. Thus, the impact of the nonanal ratio in cardanol network was investigated in order to bring to light the compromise between curing and internal plasticizing effect of these molecules.

To evaluate the impact of the nonanal addition on the resulting RCN, the glass transition temperature was measured by differential scanning calorimeter (DSC) using the pre-polymer PCN obtained from 1 eq of cardanol with 0.5 eq of nonanal. As we can observe by size exclusion chromatography (supporting information), the pre-polymer PCN exhibited a large dispersity in molecular weights and certainly some hydroxyl-intermediates still present and able, after heating, to cure the polymer. First, without addition of any supplementary amount of nonanal on PCN, the curing occurred. The resulting thermoset had a low  $T_g$  of -12 °C related to a soft material (**Table III-1**). To compare with a well-known and commonly used

curing agent in phenolic material, 0.25 eq of paraformaldehyde was added to PCN for the crosslinking step. The resulting material RCNF displays a Tg of 48 °C, much higher than the previous one. The absence of any alkyl chain in paraformaldehyde structure permits to observe only the curing phenomenon on the RCN. Otherwise, the addition of nonanal as hardener (0.11 to 1 eq) to PCN decreases the Tg from -12 to -31 °C, like a plasticizer would do. Hence, the nonanal hardener can be considered as internal plasticizer in the crosslinked structure. The tensile measurements, reported in Table 1, show a decrease of the Young modulus of RCN from 74 MPa without addition of nonanal to 15 MPa after addition of 1 eq of this aldehyde. Indeed the addition of nonanal leads to a softer material and confirms its internal plasticizing effect.

**Table III-1: Characterization of RCN with nonanal**

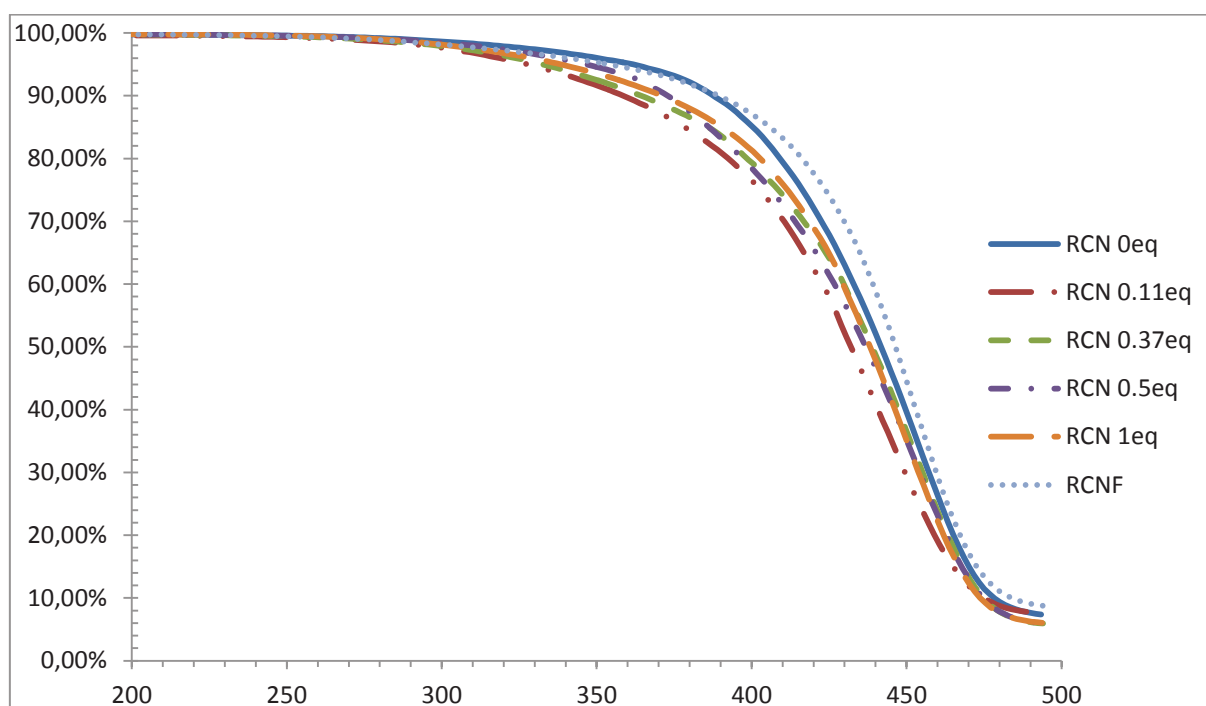
<b>Eq nonanal</b>	<b>Tg <sup>a)</sup></b> <b>(°C)</b>	<b>Q <sup>b)</sup></b> <b>(%)</b>	<b>E <sup>c)</sup></b> <b>(MPa)</b>
<b>1</b>	-31	205 +- 5	15 +- 3
<b>0.5</b>	-23	181 +- 4	40 +- 2
<b>0.37</b>	-26	184 +- 5	52 +- 4
<b>0.11</b>	-16	169 +- 3	83 +- 2
<b>0</b>	-12	172 +- 4	74 +- 3
<b>0.25<sup>d)</sup></b>	48	149 +- 2	- <sup>e)</sup>

<sup>a)</sup>: values obtained by DSC (5 °C/min, nitrogen); <sup>b)</sup>: swelling of materials in dichloromethane; <sup>c)</sup>: tensile measurement; <sup>d)</sup>: using RCNF; <sup>e)</sup>: early broken.

Swelling measurements in a good solvent to determine the swelling ratio (Q) of the polymer network gives some informations on the crosslinking density. Swelling ratios in water, ethanol or acetone stayed close to 0% (or 20% for acetone). Same results were obtained in NaOH (10 %w) and HCl (10% w) solution where Q of RCN did not change at all. Furthermore, in all cases, no changes in dimension and surface appearance were observed. These results indicate that RCN is chemically resistant to these solvents and under drastic acidic and basic conditions. Contrariwise, RCN (0.37 eq) had a Q of 130% with THF and 184% with dichloromethane which are good solvents for swelling studies. It must be mentioned that the pre-polymer PCN was soluble in these solvents. As reported in **Table III-1**, with paraformaldehyde, the Q of the thermoset decreases by 23% from 172% to 149 %, involving a shrinkage of the polymer meshes and a densification of the phenolic network. In the opposite, addition of nonanal (1 eq) increases Q by 32% from 172% to 205% due to the

steric hindrance of the alkyl chain which enlarges the meshes, confirming the DSC and mechanical results on the plasticizing effect of nonanal.

Phenolic networks are popular for their good thermal stability up to 400 °C for 10% weight loss<sup>46</sup>. Herein, the purpose of the study was to highlight the impact of the long alkyl chains on the thermal stability of RCN in order to keep a good compromise between the thermal behavior of phenolic materials and the softness brought by the alkyl chains. Thermal properties of RCN were determined by thermogravimetric analysis (TGA) under air as illustrated in **Figure III-25**. All the TGA curves exhibit the same step of degradation starting from 300 °C without any loss of mass until this value. As described in SI by TGA-MS, only water, CO and CO<sub>2</sub> are produced during this degradation step as for classical phenolic degradation products without traces of aldehyde or phenol. Otherwise, no difference between RCN (0 eq) or RCNF was observed with a temperature of 10% of weight loss ( $T_{10\%}$ ) of 386° C. The addition of nonanal has a low influence on the thermal properties, lowering the  $T_{10\%}$  by 20 °C maximum until 365°C. Finally, and whatever the sample, only 6-8% of the RCN remained at 500 °C and correspond to the char coming from the aromatic structure of RCN. So, despite the presence of alkyl chains, RCN keeps the good thermal properties of phenolic networks.



**Figure III-25: ATG curves of the RCN resins using various amounts of nonanal**

To get information on the impact of nonanal addition on RCN's surface energy, the contact angle measurements were carried out using probe liquids (water and diiodomethane) as summarized in **Table III-2**. The resins RCN without (0 eq) and with 1 eq of nonanal exhibited similar  $\gamma_L$  value around 44.8 mN/m while the polar component  $\gamma_L^P$  goes up from 0.2 to 10.8 mN/m and the dispersive one,  $\gamma_L^D$ , decreases from 44.6 to 34.10 mN/m. The increase of the polar component is probably due to the presence of hydroxy intermediate still present in the resin cured with the excess of nonanal. Indeed, without addition of any curing agent, the hydroxy group still present are forced by the high temperature to react with the *para* sites of the cardanol aromatic ring, meaning to the cured resin. With addition of nonanal, this molecule, mobile and more reactive than this hydroxy group, reacts with the aromatic ring and permit the curing of the resin. Moreover, it's probably cause the increase of more hydroxy intermediate in the material.

**Table III-2: Contact angle with water and diiodomethane for RCN materials**

<b>Eq nonanal</b>	$\theta_{H_2O}$ (°)	$\theta_{CH_2I_2}$ (°)	$\gamma_L$ (mN/m)	$\gamma_L^P$ (mN/m)	$\gamma_L^D$ (mN/m)
<b>0</b>	88	30	44.8	0.2	44.6
<b>1</b>	64	35	44.9	10.8	34.1

## Conclusion

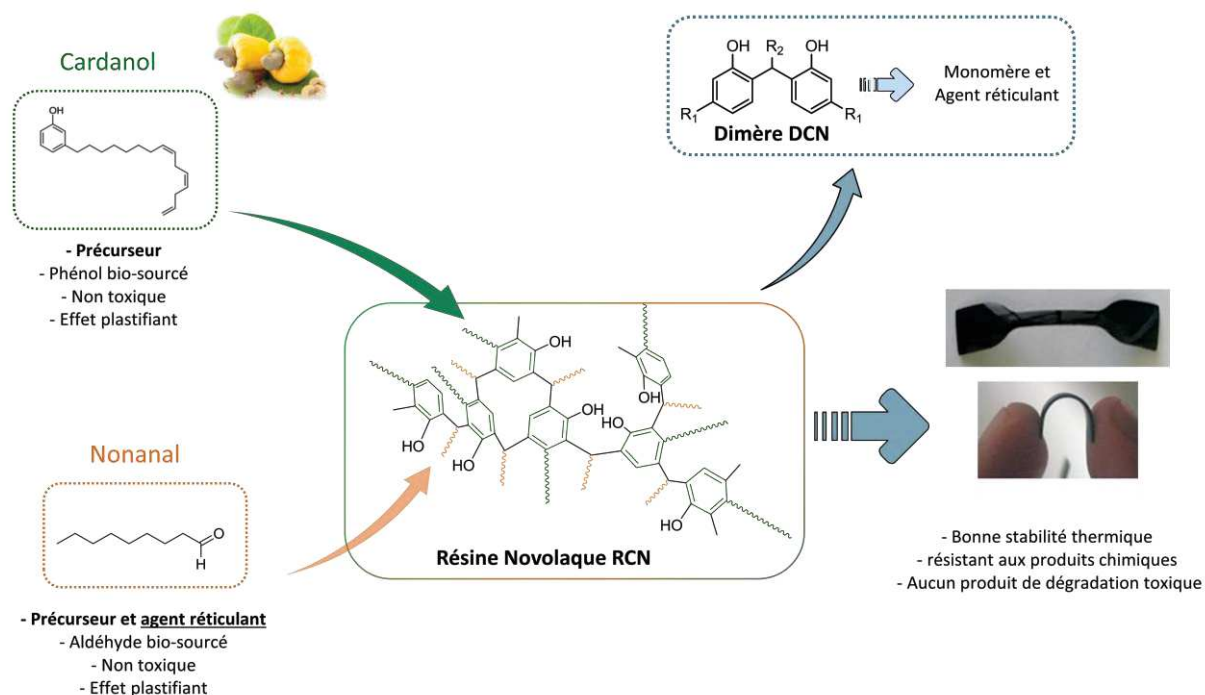
The synthesis of materials based on the novolac chemistry using bio-based and no-toxic resources as cardanol and nonanal was investigated. The insertion of long alkyl chains in the phenolic network led to thermally stable materials with soft properties. These bio-based RCN did not release any toxic products during thermal degradation. Hence RCN could be a relevant material with tunable mechanical properties thanks to the plasticizing effect of nonanal. Using other bio-based aldehydes as curing agents like benzaldehyde or other molecules bearing long alkyl chain (C12 to C18), various internal plasticized cross-linked materials could be reached.

## Acknowledgments

This work was funded by the SAS PIVERT, within the frame of the French Institute for the Energy Transition (Institut pour la Transition Energétique (ITE) P.I.V.E.R.T. ([www.institut-pivert.com](http://www.institut-pivert.com)) selected as an Investment for the Future (“Investissements d’Avenir”). This work was supported, as part of the Investments for the Future, by the French Government under the reference ANR-001-01. The cardanol used in this study was freely given by Cardolite

## IV) Conclusion du chapitre

Dans l'optique de réaliser des matériaux thermodurcissables souples (**Figure III-26**) en utilisant la chimie des résines phénoliques, nous avons mis en avant, dans ce chapitre, la possibilité d'utiliser des bio-ressources non toxiques, comme le cardanol et le nonanal. Il existe une indéniable relation structure-propriétés au sein de ces nouvelles résines phénoliques. La chaîne alkyle du cardanol, mais aussi celle du nonanal, sont responsables de la plastification du matériau et par conséquent de sa souplesse. Cette étude sera alors prolongée par l'utilisation d'autres aldéhydes aliphatiques bio-sourcés aux longueurs de chaîne variables. Il sera alors mis en évidence l'influence des longueurs de chaînes grasses sur les propriétés des résines thermodurcissables. Nous avons aussi, pendant l'étude de la réactivité de nos précurseurs, été capable d'isoler et d'identifier le dimère cardanol-nonanal (DCN) qui se verra être le sujet d'une étude à venir sur son utilisation en tant que précurseur polyfonctionnel dans la synthèse de résines thermodurcissables de type époxy-amine.



**Figure III-26 : Synthèse de résines phénoliques souples à partir de précurseurs bio-sourcés et non toxiques**



## Références

- 1 L. H. Baekeland, U., 1909.
- 2 Hirano, K. & Asami, M. Phenolic resins—100years of progress and their future. *Reactive and Functional Polymers* **73**, 256-269, (2013).
- 3 W. Hesse, P. r., Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 2003, 26.
- 4 A. Pizzi; K. L. Mittal Handbook of Adhesive Technology: Second Edition, R. a. E. M. D., Inc., 2003.
- 5 T. Vu; T. Wilks, W. A., 2014.
- 6 T. Takeichi; N. Furukawa In Polymer Science: A Comprehensive Reference; Elsevier, 723.
- 7 Annex VI of Regulation (EC) No1272/2008 (CLP Regulation), E. C. A., 2015.
- 8 L. Pilato Phenolic Resins: A Century of Progress; Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- 9 R. A. Haupt; T. Sellers, J., Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994, 33, 693.
- 10 N. Megson, J. o. P. S., 1959, 35, 564.
- 11 Chuang, I. S. & Maciel, G. E. C-13 nmr investigation of the stability of a resol-type phenol formaldehyde resin toward formalin, toward base and toward nonoxidizing or oxidizing acid *Macromolecules* **24**, 1025-1032, (1991).
- 12 Solomon, S. & Alfred, R. Analysis of the formation and curing reactions of resole phenolics. *J Appl Polym Sci* **41**, 205-232, (1990).
- 13 Gabilondo N. Larrañaga M. Peña C. Corcuera M. A. Echeverría J. M. Mondragon I. Polymerization of resole resins with several formaldehyde/phenol molar ratios: Amine catalysts against sodium hydroxide catalysts. *J Appl Polym Sci* **102**, 2623-2631, (2006).
- 14 Kumpinsky, E. A study on resol-type phenol-formaldehyde runaway reactions *Industrial & Engineering Chemistry Research* **33**, 285-291, (1994).
- 15 Parameswaran P. S. Bhuvaneshwary M. G. Thachil E.T. Control of microvoids in resol phenolic resin using unsaturated polyester. *J Appl Polym Sci* **113**, 802-810, (2009).
- 16 Singh K. P. Palmese G. R. Enhancement of phenolic polymer properties by use of ethylene glycol as diluent. *J Appl Polym Sci* **91**, 3096-3106, (2004).
- 17 Monni, J., Alvila, L. & Pakkanen, T. T. Structural and Physical Changes in Phenol-Formaldehyde Resol Resin, as a Function of the Degree of Condensation of the Resol Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **46**, 6916-6924, (2007).
- 18 Bu, Z., Hu, J. & Li, B. Novel silicon-modified phenolic novolac resins: Non-isothermal curing kinetics, and mechanical and thermal properties of their biofiber-reinforced composites. *Thermochimica Acta* **575**, 244-253, (2014).
- 19 Pethrick, R.A. Barry, T. 13C Nuclear Magnetic Resonance Studies of Phenol-Formaldehyde Resins and Related Model Compounds 2 - Analysis of Sequence Structure in Resins. *British Polymer Journal* **18**, 380-386, (1986).
- 20 Patel, A. U., Soni, S. S. & Patel, H. S. Synthesis, Characterization and Curing of o-Cresol – Furfural Resins. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* **58**, 509-516, (2009).
- 21 Lubi, M. C. & Thachil, E. T. Cashew nut shell liquid (CNSL) - a versatile monomer for polymer synthesis. *Des. Monomers Polym.* **3**, 123-153, (2000).
- 22 Srivastava, R. & Srivastava, D. Mechanical, chemical, and curing characteristics of cardanol-furfural-based novolac resin for application in green coatings. *J Coat Technol Res* **12**, 303-311, (2015).
- 23 Arts, J. H. E. Muijser, Hans Appel, Marko J. Frieke Kuper, C.Bessemers, Jos G. M. Woutersen, Ruud A. Subacute (28-day) toxicity of furfural in Fischer 344 rats: a comparison of the oral and inhalation route. *Food and Chemical Toxicology* **42**, 1389-1399, (2004).
- 24 Yongsheng, Z., Zhongshun, Y. & Chunbao, X. Engineering biomass into formaldehyde-free phenolic resin for composite materials. *AIChE Journal* **61**, 1275-1283, (2015).
- 25 Yuan, Z. S., Zhang, Y. S. & Xu, C. Synthesis and thermomechanical property study of Novolac phenol-hydroxymethyl furfural (PHMF) resin. *RSC Advances* **4**, 31829-31835, (2014).

- 26 Zhang, Y., Ferdosian, F., Yuan, Z. & Xu, C. C. Sustainable glucose-based phenolic resin and its curing with a DGEBA epoxy resin. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **71**, 381-387, (2017).
- 27 Husøy, T. Haugen, M. Murkovic, M. Jöbstl, D. Stølen, L. H. Bjellaas, T. Rønningborg, C. , Glatt, H. Alexander, J. Dietary exposure to 5-hydroxymethylfurfural from Norwegian food and correlations with urine metabolites of short-term exposure. *Food and Chemical Toxicology* **46**, 3697-3702, (2008).
- 28 Wong, Z. J., Chen, K. F. & Li, J. Formation of vanillin and syringaldehyde in an oxygen delignification process. *Bioresources* **5**, 1509-1516 (2010).
- 29 Pandey, M. P. Kim C. S. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. *Chemical Engineering & Technology* **34**, 29-41, (2011).
- 30 Gosselink, R.J. A. Teunissen, W. van Dam, J. E. G. de Jong, E. Gellerstedt, G. Scott, E. L. Sanders, J. P. M. Lignin depolymerisation in supercritical carbon dioxide/acetone/water fluid for the production of aromatic chemicals. *Bioresource Technology* **106**, 173-177, (2012).
- 31 Saito, K., Sun, G. & Nishide, H. Green synthesis of soluble polyphenol: oxidative polymerization of phenol in water. *Green Chemistry Letters and Reviews* **1**, 47-51, (2007).
- 32 Fache, M., Boutevin, B. & Caillol, S. Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **4**, 35-46, (2016).
- 33 Sakamoto, C., Nakamoto, Y., Nemoto, T. & Konishi, G.-i. Synthesis of New Novolacs from Natural Phenolic Compounds. *Journal of Network Polymer, Japan* **27**, 218-220, (2006).
- 34 Shibata, M., Tetramoto, N., Imada, A., Neda, M. & Sugimoto, S. Bio-based thermosetting bismaleimide resins using eugenol, bieugenol and eugenol novolac. *Reactive and Functional Polymers* **73**, 1086-1095, (2013).
- 35 Vithanage, A.E. Chowdhury, E. Alejo, L.D. Pomeroy, P.C. DeSisto, W.J. Frederick, B. G. Gramlich W.M. Renewably sourced phenolic resins from lignin bio-oil. *J Appl Polym Sci* **134**, (2017).
- 36 Foyer, G. Barriol, M. Negrell, C. Caillol, S. David, G. Boutevin, B. Aldehyde functional monomer as efficient cross-linkable comonomer with biobased phenols in acrylic coatings. *Progress in Organic Coatings* **84**, 1-8, (2015).
- 37 Shishlov, O. Dozhdikov, S. Glukhikh, V. Eltsov, O. Kraus, E. Orf, L. Heilig, M. Stoyanov, O. Synthesis of bromo-cardanol novolac resins and evaluation of their effectiveness as flame retardants and adhesives for particleboard. *J Appl Polym Sci* **134**, 45322, (2017).
- 38 Bo, C. Y. Hu, L. H. Chen, Y. Yang, X. H. Zhang, M. Zhou, Y. H. Synthesis of a novel cardanol-based compound and environmentally sustainable production of phenolic foam. *J. Mater. Sci.* **53**, 10784-10797, (2018).
- 39 Pietro, C., Daniele, D. A., Luigia, L., Cristina, S. & Antonella, T. Cardanol-based novolac resins as curing agents of epoxy resins. *J Appl Polym Sci* **114**, 3585-3591, (2009).
- 40 Gour R. S. Raut K. G. Badiger M. V. Flexible epoxy novolac coatings: Use of cardanol-based flexibilizers. *J Appl Polym Sci* **134**, (2017).
- 41 Pilato, L. Phenolic resins: 100Years and still going strong. *Reactive and Functional Polymers* **73**, 270-277, (2013).
- 42 Takeichi, T. & Furukawa, N. in *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (ed Martin Möller) 723-751 (Elsevier, 2012).
- 43 Pethrick, R. A. & Thomson, B. <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance Studies of Phenol-Formaldehyde Resins and Related Model Compounds 2 - Analysis of Sequence Structure in Resins. *British Polymer Journal* **18**, 380-386, (1986).
- 44 Acosta-Ramirez, A., Bertoli, M., Gusev, D. G. & Schlaf, M. Homogeneous catalytic hydrogenation of long-chain esters by an osmium pincer complex and its potential application in the direct conversion of triglycerides into fatty alcohols. *Green Chemistry* **14**, 1178-1188, (2012).

- 45 Foyer, G., Chanfi, B. H., Boutevin, B., Caillol, S. & David, G. New method for the synthesis of formaldehyde-free phenolic resins from lignin-based aldehyde precursors. *Eur Polym J* **74**, 296-309, (2016).
- 46 Foyer, G., Chanfi, B.-H., Virieux, D., David, G. & Caillol, S. Aromatic dialdehyde precursors from lignin derivatives for the synthesis of formaldehyde-free and high char yield phenolic resins. *Eur Polym J* **77**, 65-74, (2016).
- 47 Shishlov, O. *et al.* Synthesis of bromo-cardanol novolac resins and evaluation of their effectiveness as flame retardants and adhesives for particleboard. *J Appl Polym Sci* **134**, (2017).
- 48 Voirin, C. Caillol, S. Sadavarte, N. V. Tawade, B. V. Boutevin, B. Wadgaonkar, P. P. Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives. *Polymer Chemistry* **5**, 3142-3162, (2014).
- 49 Jia, P. Zhang, M. Hu, L. Wang, R. Sun, C. Zhou, Y. Cardanol Groups Grafted on Poly(vinyl chloride)—Synthesis, Performance and Plasticization Mechanism. *Polymers* **9**, 621 (2017).
- 50 Li, S., Yang, X., Huang, K., Li, M. & Xia, J. Design, preparation and properties of novel renewable UV-curable copolymers based on cardanol and dimer fatty acids. *Progress in Organic Coatings* **77**, 388-394, (2014).
- 51 Wie, L., Li, X., Yanxun, L., Tingliang, L. & Guoji, L. Process Variables of the Esterification Reaction of 3-Pentadecylphenol and Acryloyl Chloride Catalyzed by an Ionic Liquid. *Chemical Engineering & Technology* **36**, 559-566, (2013).
- 52 Rahobinirina, A. I. Rakotondramanga, M.F. Berlioz-Barbier, A. Métay, E. Ramanandraibe, V. Lemaire, M. Valorization of Madagascar's CNSL via the synthesis of one advanced intermediate (3-Pentadecylcyclohexanone). *Tetrahedron Letters* **58**, 2284-2289, (2017).
- 53 Balcar, H., Žilková, N., Kubů, M., Polášek, M. & Zedník, J. Metathesis of cardanol over ammonium tagged Hoveyda-Grubbs type catalyst supported on SBA-15. *Catalysis Today* **304**, 127-134, (2018).
- 54 Kim, Y. H., An, E. S., Park, S. Y. & Song, B. K. Enzymatic epoxidation and polymerization of cardanol obtained from a renewable resource and curing of epoxide-containing polycardanol. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **45**, 39-44, (2007).
- 55 Huong, N. L., Nieu, N. H., Tan, T. T. M. & Griesser, U. J. Cardanol-phenol-formaldehyde resins. Thermal analysis and characterization. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **243**, 77-85, (1996).
- 56 Yadav, R. & Srivastava, D. Kinetics of the acid-catalyzed cardanol-formaldehyde reactions. *Materials Chemistry and Physics* **106**, 74-81, (2007).
- 57 Yadav, R., Devi, A., Tripathi, G. & Srivastava, D. Optimization of the process variables for the synthesis of cardanol-based novolac-type phenolic resin using response surface methodology. *Eur Polym J* **43**, 3531-3537, (2007).
- 58 Devi, A. & Srivastava, D. Cardanol-based novolac-type phenolic resins. I. A kinetic approach. *J Appl Polym Sci* **102**, 2730-2737, (2006).
- 59 Mobinikhaledi, A., Moghanian, H. & Deinavizadeh, M. pTSA-catalyzed condensation of xylenols and aldehydes under solvent-free conditions: One-pot synthesis of 9H-xanthene or bisphenol derivatives. *Cr Chim* **16**, 1035-1041, (2013).
- 60 Bocque, M., Voirin, C., Lapinte, V., Caillol, S. & Robin, J. J. Petro-Based and Bio-Based Plasticizers: Chemical Structures to Plasticizing Properties. *J Polym Sci Pol Chem* **54**, 11-33, (2016).
- 61 Liu, Z., Huo, J. & Yu, Y. Water absorption behavior and thermal-mechanical properties of epoxy resins cured with cardanol-based novolac resins and their esterified ramifications. *Materials Today Communications* **10**, 80-94, (2017).
- 62 Cardona, F., Kin-Tak, A. L. & Fedrigo, J. Novel phenolic resins with improved mechanical and toughness properties. *J Appl Polym Sci* **123**, 2131-2139, (2012).





# Chapitre 4

Polyuréthanes thermodurcissables à partir de  
polyols lipidiques bio-sourcés



# Chapitre 4 : Polyuréthanes thermodurcissables à partir de polyols lipidiques bio-sourcés

---

## I) Généralités

### A) Historique et définitions

Les polyuréthanes ont été inventés en 1930 par Otto Bayer et *al.*<sup>1</sup> en se basant sur la réaction entre une fonction isocyanate et une fonction alcool. Cette réaction, découverte plus tôt, en 1849, par Wûrst permet d'obtenir une fonction carbamate également nommée uréthane (**Figure IV-1**).

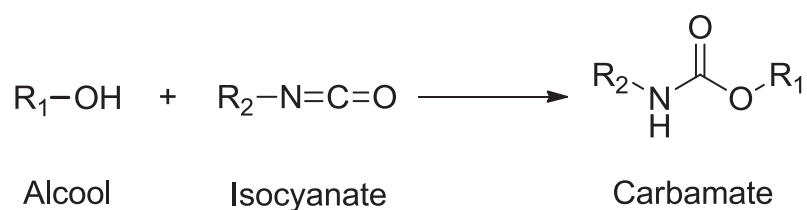


Figure IV-1 : Réaction entre un alcool et un isocyanate

Otto Bayer a développé ces polymères dans le but d'obtenir des matériaux aux propriétés proches de celles des fibres polyamide baptisées Nylon, développées et brevetées par Wallace Carothers de la firme américaine Du pont de Nemours<sup>2-4</sup>. Par la suite, les applications des polyuréthanes se sont diversifiées en allant des revêtements et des adhésifs aux mousses rigides ou élastomères. Le développement de polyols à base de polyéthers de faible coût a permis le développement des polyuréthanes flexibles ouvrant ainsi des domaines d'applications comme l'industrie automobile et le mobilier. De nos jours, les polyuréthanes sont présents dans un très grand nombre d'applications du quotidien allant des chaussures aux matériaux de construction (**Figure IV-2**).



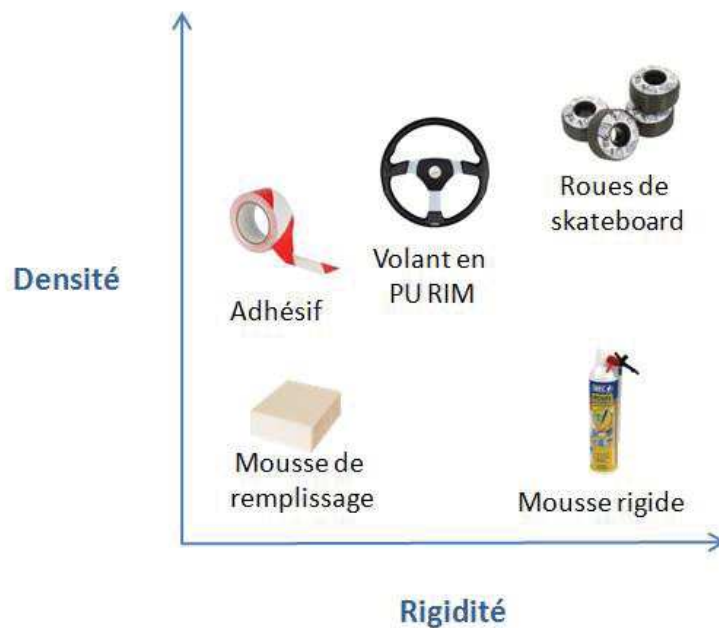


Figure IV-2 : Exemples d'applications des polyuréthanes en fonction de leurs propriétés mécaniques

## B) Marché des polyuréthanes

Trois secteurs d'activité sont concernés par les polyuréthanes. Le premier est celui des chimistes industriels qui produisent les matières premières nécessaires à leur synthèse comme les polyols et les polyisocyanates. Le second secteur est celui des formulateurs qui élaborent les polyuréthanes et enfin le dernier secteur est celui des monteurs qui utilisent et incorporent les polyuréthanes dans le produit final. La production des polyuréthanes ne fait que croître. En 2005 <sup>5</sup>, IML Consultant estimait la production mondiale de polyuréthanes à environ 13,7 millions de tonnes et celle-ci a atteint plus de 18 millions de tonnes en 2016 <sup>6</sup> ; les plaçant au sixième rang mondial de la consommation de polymères. On peut observer que si la production des polyuréthanes provenant des États-Unis varie peu (environ 3,5 millions de tonnes depuis 2005), elle connaît une forte croissance en Asie, atteignant en 2016 environ 8 millions de tonnes par an. Le marché des polyuréthanes est estimé à environ 53 milliards de dollars en 2016 soit une augmentation doublée en 10 ans (avec 30 milliards de dollars en 2005). Cinq multinationales se partagent les 35% du marché : BASF, Bayer, Dow, Huntsman et Yonkai Wanhua.

### C) Réglementation des polyuréthanes

Les matériaux polyuréthanes (PU)s sont actuellement encore en pleine expansion malgré de nouvelles restrictions du marché concernant la santé publique et l'environnement. La première restriction qui impacte le domaine des PU relève d'exigences volontaires liées à un aspect marketing et à la volonté de proposer une chimie plus respectueuse de l'environnement. Suite au Protocole de Kyoto sur la réduction des gaz à effet de serre <sup>7</sup> et au Grenelle de l'environnement en 2007 qui ont pour ambition de limiter les émissions de CO<sub>2</sub>, l'utilisation de l'énergie et des matières premières provenant de ressources renouvelables est encouragée. Cependant, l'industrie des polyuréthanes est fortement liée à l'utilisation de produits pétro-sourcés que ce soit pour les polyols ou pour les isocyanates <sup>8</sup>. Il est possible d'extraire des polyols bio-sourcés ou d'en synthétiser à partir de synthons bio-sourcés. De nombreuses recherches se focalisent actuellement sur leur synthèse afin de réduire la part des matières premières pétro-sourcées et leur impact sur l'environnement.

L'autre restriction sur l'utilisation des polyuréthanes est liée à leur toxicité à divers niveaux du cycle de vie de ces matériaux. Ceci se situe soit au niveau de la synthèse des précurseurs isocyanate nécessaires à leur élaboration, soit au niveau de leur mise en œuvre ou enfin encore, lors de la valorisation du matériau en fin de vie. Tout d'abord, la synthèse d'isocyanates nécessite du phosgène pour convertir les amines en isocyanates. Le phosgène est un gaz létal qui nécessite de très strictes mesures de sécurité. Une fois synthétisés, les isocyanates présentent un caractère dangereux pour la santé humaine. Des expositions prolongées à ces substances peuvent provoquer, chez l'utilisateur, des effets dramatiques sur la santé humaine, allant de l'asthme, conjonctivites et allergies cutanées à un possible empoisonnement aigu du manipulateur <sup>9,10</sup>.

En plus des risques sanitaires, des régulations environnementales tendent à limiter voire bannir l'utilisation des composés isocyanate <sup>11</sup>. Enfin, en fin de vie, la question du traitement des polyuréthanes peut se poser. En effet, ils sont à ce jour soit incinérés, soit déposés tels quels dans des décharges. La combustion des polyuréthanes libère des isocyanates et dégrade le matériau en relargant du cyanure d'hydrogène (HCN), gaz très toxique. Si les polyuréthanes ne sont pas brûlés mais disséminés dans la nature, leur hydrolyse produit des amines potentiellement toxiques pour les êtres vivants. L'utilisation d'isocyanates pose donc véritablement problème. Pour pallier à ce problème, l'utilisation de la réaction carbonate cyclique-amine pour donner des hydroxy-uréthanes (**Figure IV-3**) semble être une alternative intéressante <sup>6,12,13</sup>. Cependant, l'élaboration de matériaux polyuréthane sans

isocyanate, dit NIPU pour *Non-Isocyanate PolyUrethane*, n'est pas efficace dans tous les domaines d'applications couverts par les matériaux PU. De plus, la réactivité carbonate cyclique-amine n'est pas aussi élevée que celle alcool-isocyanate et limite encore actuellement son utilisation.

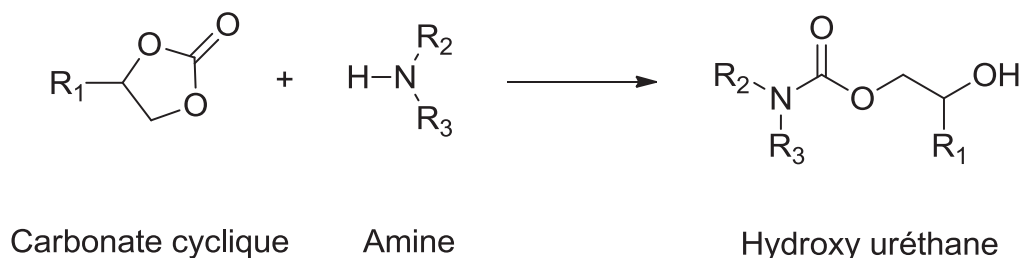


Figure IV-3 : Réaction entre un carbonate cyclique et une amine

Dans ce chapitre, on s'intéressera à la problématique des polyols bio-sourcés afin de proposer de nouveaux polyols lipidiques innovants pour la synthèse de matériaux polyuréthanes. Mais avant d'étudier l'élaboration de nouveaux matériaux PU, il est important de connaître le rôle et les subtilités de chaque espèce chimique mise en jeu lors de la synthèse des polyuréthanes.

## II) Synthèse des polyuréthanes

On obtient des polyuréthanes par réaction de polyaddition d'un polyisocyanate avec un polyol, réaction pouvant être catalysée. On s'intéressera dans cette partie au rôle et à la chimie des précurseurs isocyanate et polyol. On parlera, dans un second temps, des catalyseurs utilisés et de la réaction secondaire de l'isocyanate avec l'eau pouvant affecter la formulation de matériaux PU dans le cas où l'on recherche un matériau monolithique.

### A) Chimie et rôle du précurseur isocyanate

Le groupement isocyanate a une configuration linéaire, cumulant deux doubles liaisons, une N=C et une C=O. La réactivité de la fonction isocyanate est basée sur la polarisation induite par la forte électronégativité des atomes d'oxygène et d'azote, ce qui délocalise la densité électronique d'un atome à l'autre comme illustré sur la **Figure IV-4**.

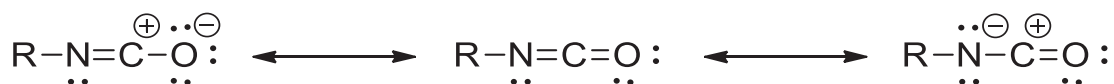


Figure IV-4 : Résonance de la structure d'une fonction isocyanate

Grâce à cette forte électronégativité, un groupement isocyanate peut très facilement réagir avec un réactif nucléophile XH, X est le centre nucléophile de la molécule, qui attaquera alors le carbone électrophile de l'isocyanate (**Figure IV-5**).

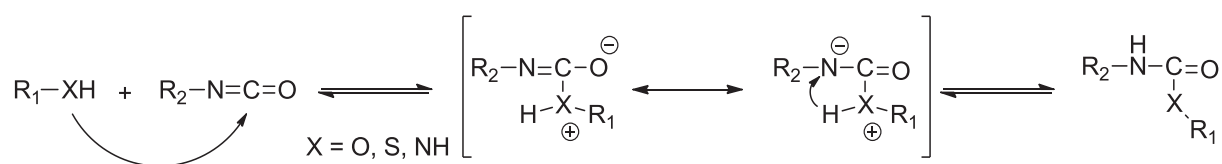


Figure IV-5 : Mécanisme général de l'attaque nucléophile sur un isocyanate

Les réactions les plus courantes mettant en jeu un réactif isocyanate sont les additions d'un thiol pour donner un thio-uréthane <sup>14,15</sup> (**Figure IV-6a**), d'une amine pour donner une fonction urée <sup>16</sup> (**Figure IV-6b**), de l'eau pour former un acide carbamique, instable qui se décompose en amine, libérant du CO<sub>2</sub> <sup>17</sup> (**Figure IV-6c**) et d'un alcool pour former une fonction carbamate ou uréthane (**Figure IV-6d**).

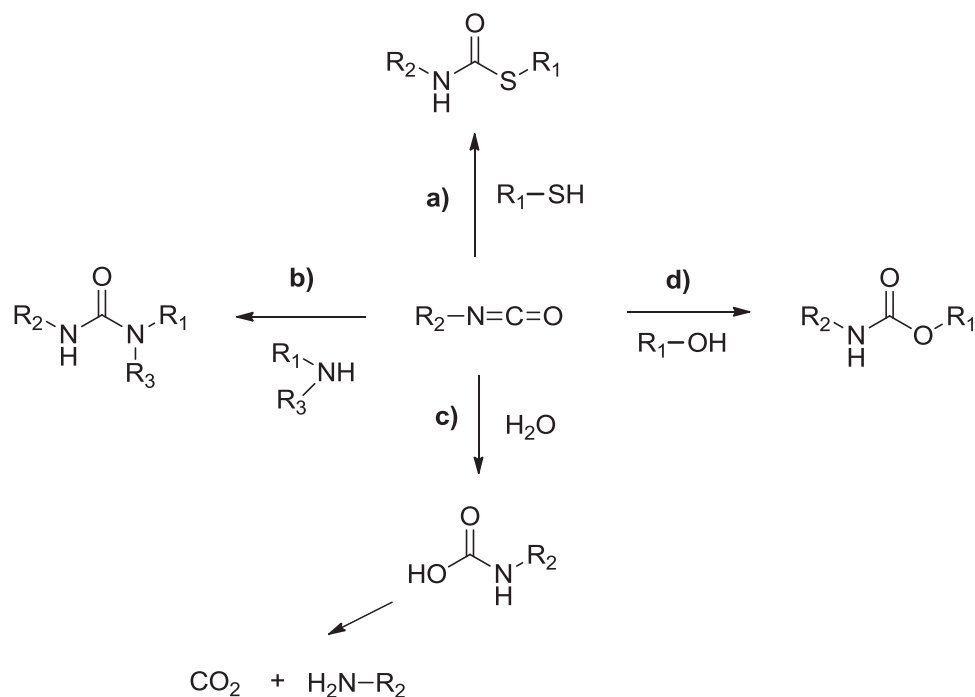


Figure IV-6 : Réactions entre divers nucléophiles et un réactif isocyanate

Pour expliquer la réactivité isocyanate-alcool, Chang <sup>18</sup> propose un mécanisme basé sur la capacité des réactifs à échanger des électrons (**Figure IV-7**). Tout d'abord, l'alcool forme un complexe avec l'isocyanate, grâce à des liaisons hydrogène. Ensuite, une molécule dite S, présente dans le milieu comme un solvant ou un autre alcool, solvate l'hydrogène actif pour former une paire d'ions qui permet alors plus facilement la formation de l'uréthane. Comme on peut le voir dans ce mécanisme, l'avancement dépend du pouvoir de solvation de S qui peut soit activer le complexe isocyanate-alcool et catalyser ainsi la réaction, soit au contraire l'inhiber en diluant le milieu. Il est donc préférable, pour une bonne réactivité, de ne pas utiliser de solvant ou alors un solvant avec un pouvoir de solvation plus élevé que celui de l'alcool comme le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou le *N,N*-diméthylformamide (DMF).

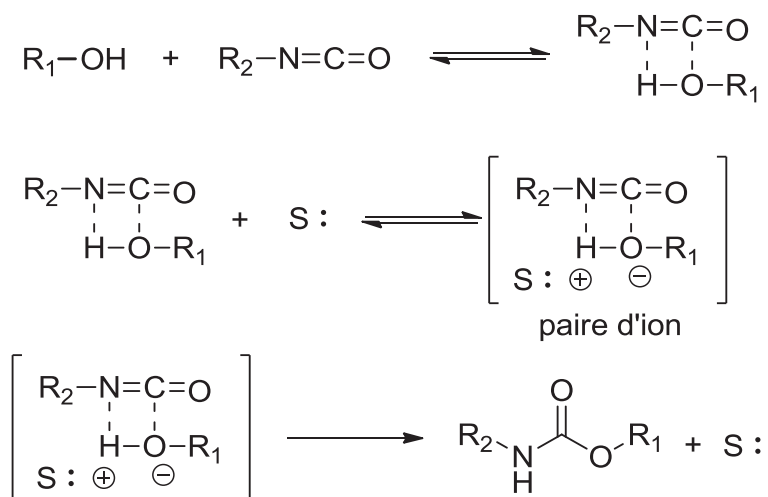
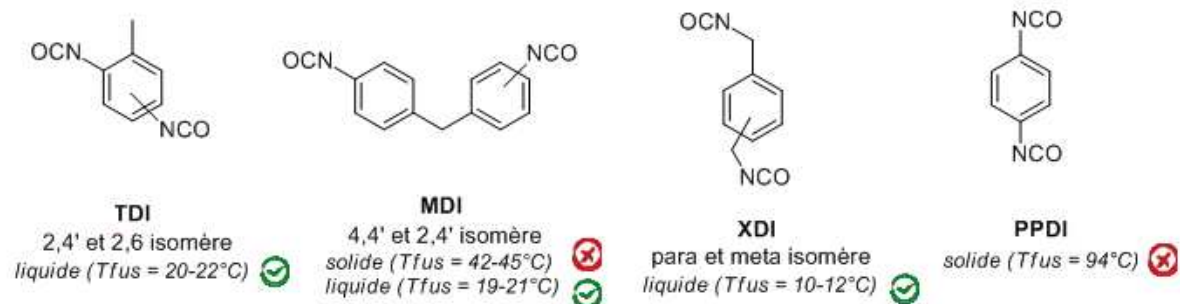


Figure IV-7 : Mécanisme de formation d'un uréthane par formation d'une paire d'ions

Pour synthétiser un polyuréthane, il faut des molécules au minimum difonctionnelles. Il existe un certain nombre de diisocyanates commerciaux (**Figure IV-8**). Un diisocyanate efficace pour réaliser des polyuréthanes est un composé réactif comme le sont les diisocyanates aromatiques <sup>19</sup> qui doivent être liquides à température ambiante afin de faciliter la formulation du matériau. Dans la liste de la **Figure IV-8**, on retrouve les deux diisocyanates les plus utilisés dans l'industrie, le diisocyanate de diphénylméthylène (MDI) et le diisocyanate de toluène (TDI) qui sont liquides à température ambiante. Dans la famille des aliphatiques, le diisocyanate d'hexaméthylène (HMDI), liquide lui aussi, est le plus utilisé dans l'industrie en partie grâce à sa bonne réactivité. Cependant, que ce soit les diisocyanates aromatiques de cette liste ou les diisocyanates aliphatiques, ils sont classés CMR par ECHA comme le MDI et le TDI ou toxiques et leur utilisation est de plus en plus limitée voire

interdite pour certains domaines d'application. Il existe aussi des polyisocyanates, faciles à obtenir par oligomérisation du MDI par exemple. Ces polyisocyanates sont moins volatiles mais conservent cependant leurs natures toxiques et augmentent la viscosité du mélange.

### Isocyanates aromatiques



### Isocyanates aliphatiques

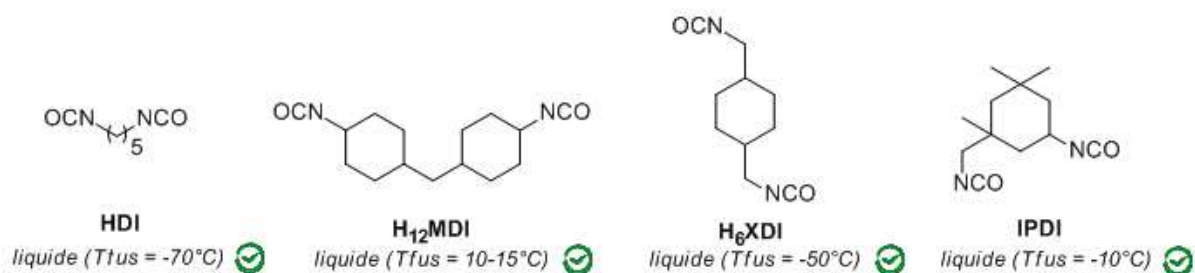


Figure IV-8 : Liste des diisocyanates communément utilisés

## B) Le rôle des polyols

Le second précurseur nécessaire à la formation des PU est un polyol, une molécule qui comporte plusieurs fonctions hydroxyle. La structure du polyol a son importance et influe sur les propriétés du matériau résultant. On utilisera, par exemple, les polyols aliphatiques long pour obtenir des polyuréthanes souples et flexibles alors que l'on préférera l'utilisation de polyols de chaîne plus courte pour apporter de la rigidité et une meilleure stabilité thermique au matériau (**Figure IV-9**).

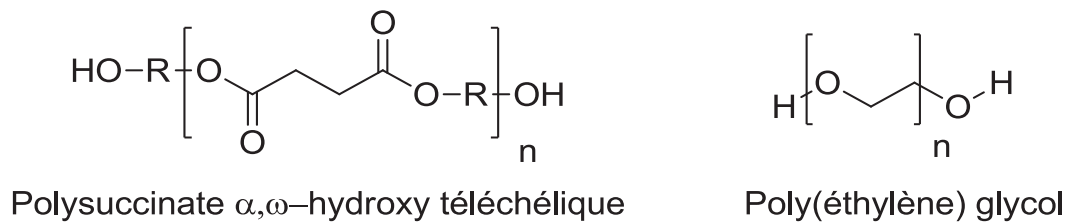


Figure IV-9 : Exemples de polyols aliphatiques

La structure, la taille mais aussi le nombre de fonctions alcool sont importants et influencent les propriétés du matériau PU. Des réactifs diol avec des diisocyanates donne lieu à des polymères linéaires (**Figure IV-10a**) alors que des fonctionnalités supérieures à deux entrainera une réticulation du matériau (**Figure IV-10b**). On pourra aussi noter une différence de réactivité entre les alcools primaires et les alcools secondaires. Ces derniers, moins réactifs et souvent présents dans les huiles végétales, nécessitent l'ajout de catalyseur dans la formulation. Une fonctionnalité importante du polyol et un ratio fonction OH : NCO proche de 1 : 1, entraine une forte réticulation du matériau final caractérisée par une maille du réseau tridimensionnel resserrée. Si le ratio diminue en NCO, le matériau n'est pas entièrement réticulé. Il est bon de noter que généralement, on utilise un ratio OH : NCO compris entre 0.9 : 1 et 1 : 1.1 en fonction de la réactivité de l'isocyanate et du polyol mais aussi des réactions secondaires qui peuvent survenir lors de la formation des polyuréthanes.

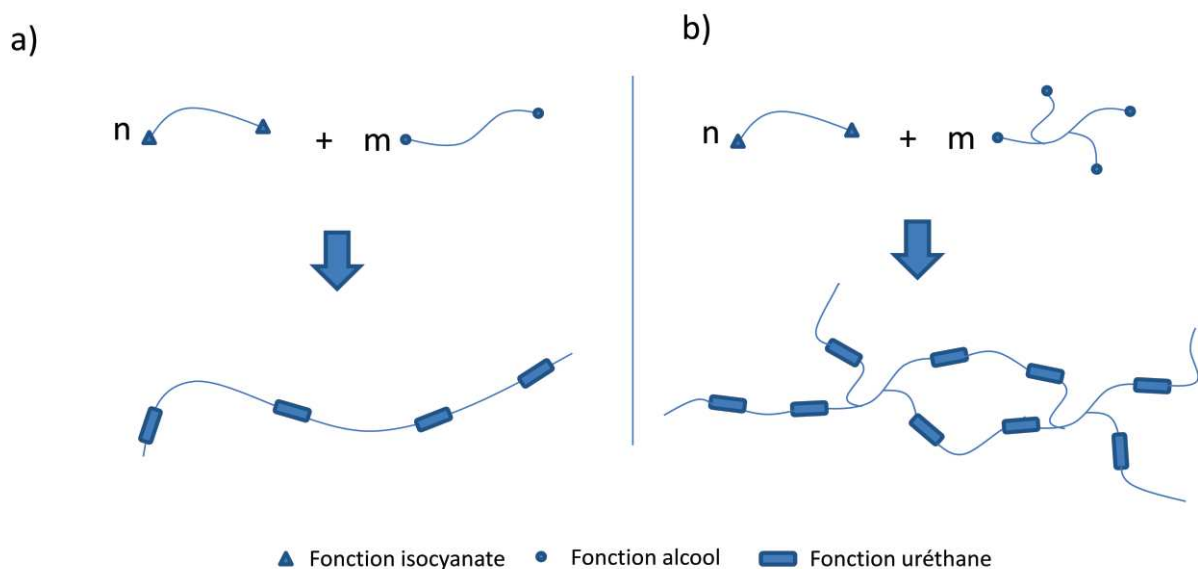


Figure IV-10 : Schématisation a) d'un PU linéaire et b) d'un PU réticulé

Une des particularités des PU est leur organisation à ségrégation de phases composée de zones riches en segments dit "souples" formés par les polyols et de zones riches en segments dits "durs" composés par les fonctions uréthane (**Figure IV-11**). Cette particularité est due aux liaisons hydrogène formées par les fonctions uréthane qui ont tendance à s'assembler entre elles et à amener de la cristallisation dans certains cas. Elles induisent une certaine rigidité. Les segments durs permettent ainsi de conserver une cohésion du matériau et les segments souples, en fonction de la taille et de la structure du polyol, amènent de la souplesse au matériau.<sup>20,21</sup>

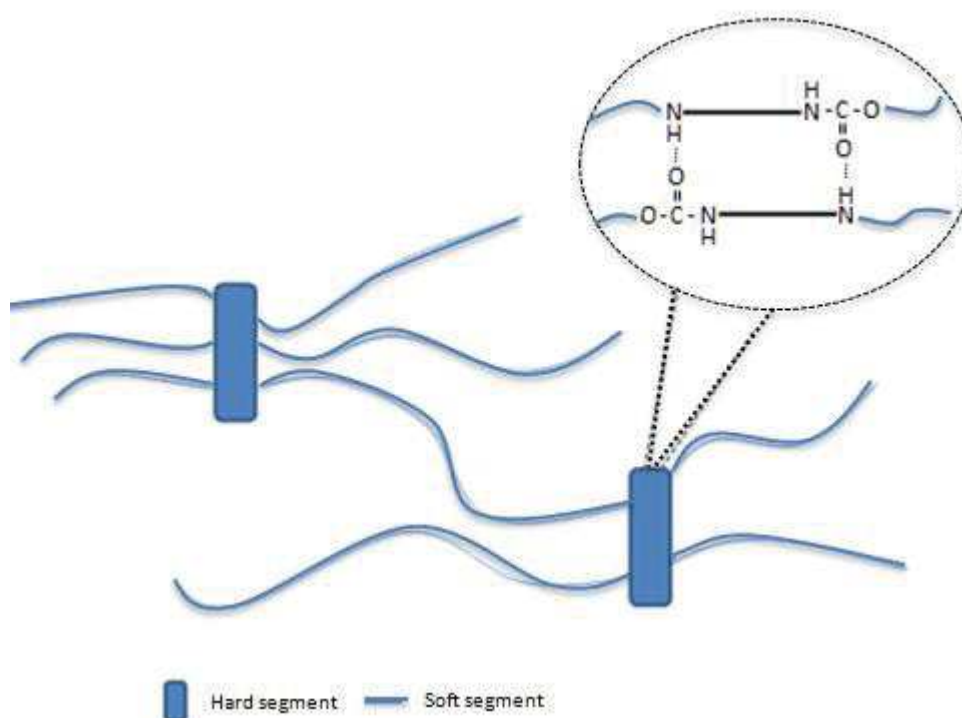


Figure IV-11 : Représentation de l'organisation d'un polyuréthane en phases souples et rigides

### C) Les catalyseurs pour la synthèse de polyuréthanes

Afin d'accélérer la réaction alcool-isocyanate, dont la lenteur peut être liée au caractère peu nucléophile de l'alcool, il est possible d'utiliser un catalyseur. Son ajout permet de favoriser la réaction avec l'alcool au détriment de l'eau qui peut être présent dans le milieu réactionnel. Il est à noter que le temps de polymérisation des polyuréthanes est de l'ordre de quelques heures (environ 90% de la conversion) même si 24 à 48h sont nécessaires pour atteindre une conversion totale. Différents types de catalyseurs peuvent être utilisés et leur réactivité dépend de la quantité introduite dans le milieu, pouvant aller jusqu'à des concentrations massiques de 0,5%. On retrouve l'emploi d'amines tertiaires<sup>22</sup> (**Figure IV-12**)



ou de composés organométalliques comme les alcoolates d'étain<sup>23</sup> (**Figure IV-13a**), des sels de bismuth<sup>24</sup> (**Figure IV-13b**) ou des oxydes de fer<sup>25,26</sup> (**Figure IV-13c**). Pour les amines tertiaires, leur rôle catalytique peut facilement être expliqué par le mécanisme décrit en **Figure IV-7**. Les amines jouent un rôle similaire à celui du solvant. Etant de fort donneur d'électrons, leur pouvoir de solvation est grand et leur quantité catalytique dans le milieu limite la dilution du mélange comme dans le cas d'un solvant et donc empêche l'inhibition du système.

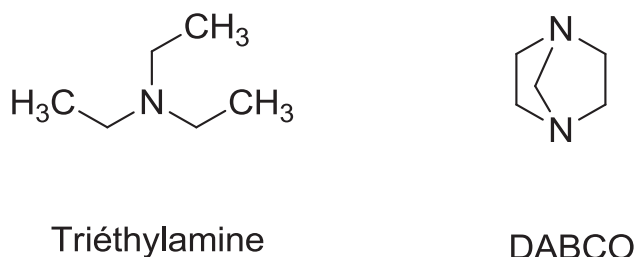


Figure IV-12 : Exemples d'amines tertiaires

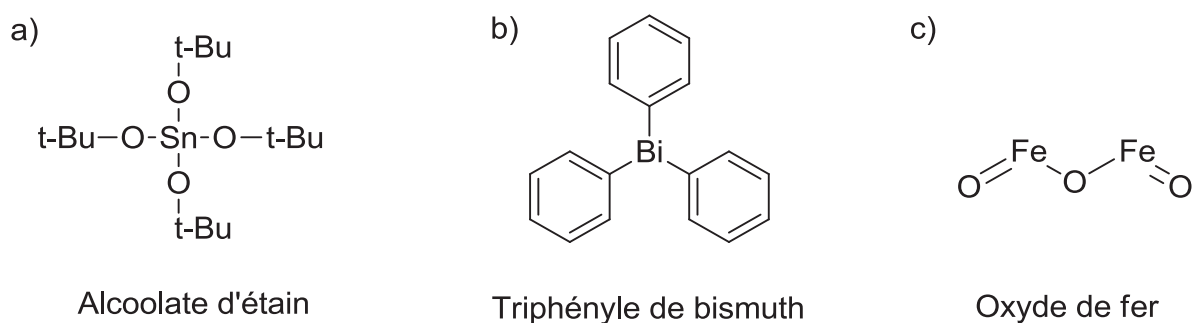


Figure IV-13 : Exemples de catalyseurs organométalliques

Les catalyseurs organométalliques agissent comme des acides de Lewis qui activent la réaction alcool-isocyanate. Bloodworth et Davies<sup>27</sup> proposent un mécanisme pour la catalyse de la réaction alcool-isocyanate activée par un alcoolate d'étain (**Figure IV-14**). La première étape de ce mécanisme consiste à former l'alcoolate d'étain par alcoolyse du composé organométallique de départ. Le cycle catalytique s'articule autour de l'atome d'azote de la fonction isocyanate. L'anion alcoolate vient former sur l'isocyanate un n-stannyluréthane qui, par alcoolyse, donne la fonction uréthane et régénère l'alcoolate qui sera de nouveau disponible pour continuer le cycle catalytique.

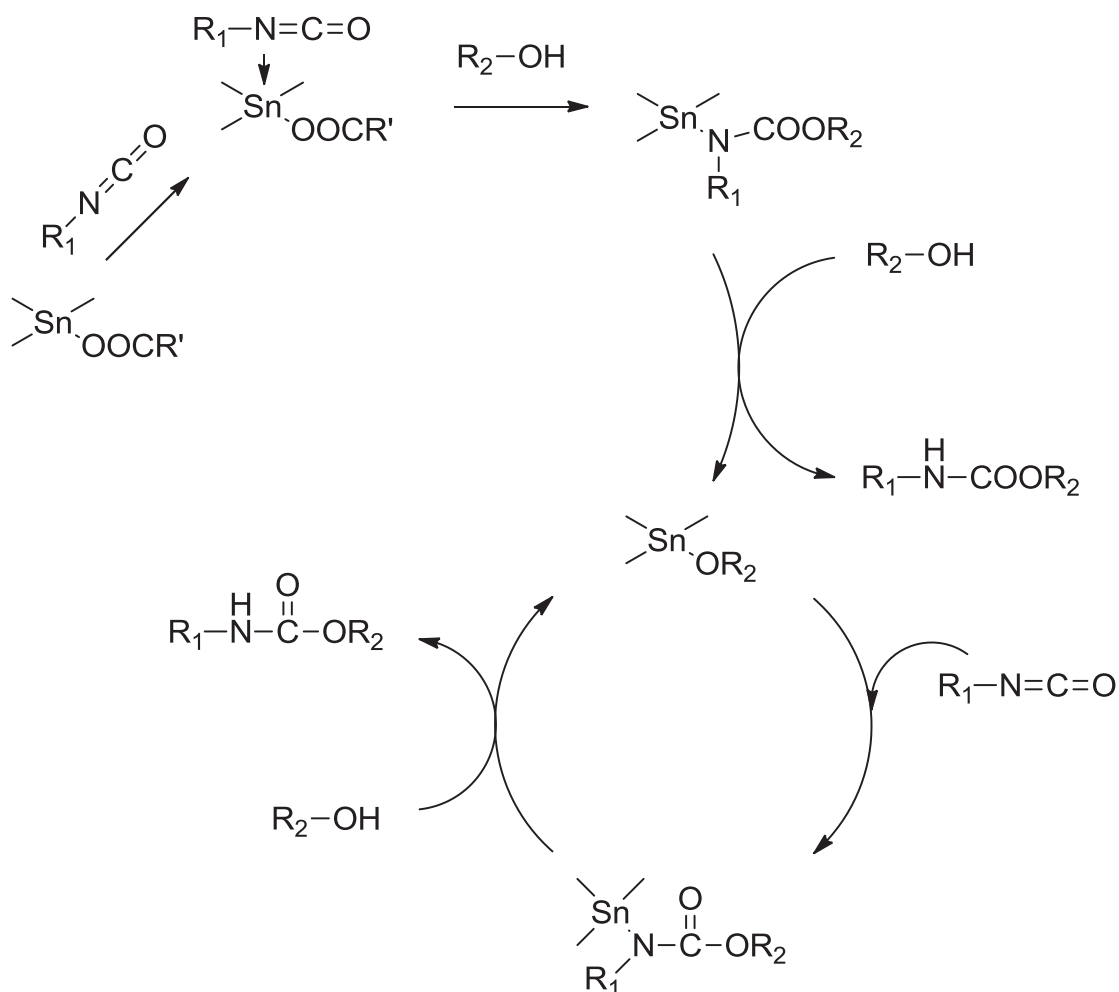


Figure IV-14 : Mécanisme de la réaction isocyanate-alcool catalysée par un alcoolate d'étain d'après Bloodworth et Davies<sup>27</sup>

Enfin, des exemples de catalyse de type carbène ont été récemment décrits dans des conditions douces (en dessous de 70 °C)<sup>28</sup>. Dans ce cycle catalytique, l'alcool interagit avec le doublet non liant disponible du carbène. Dans un second temps, l'isocyanate réagit pour former un intermédiaire carbène-uréthane. Enfin, l'uréthane est libéré et le carbène régénéré, disponible pour un nouvel alcool (Figure IV-15).

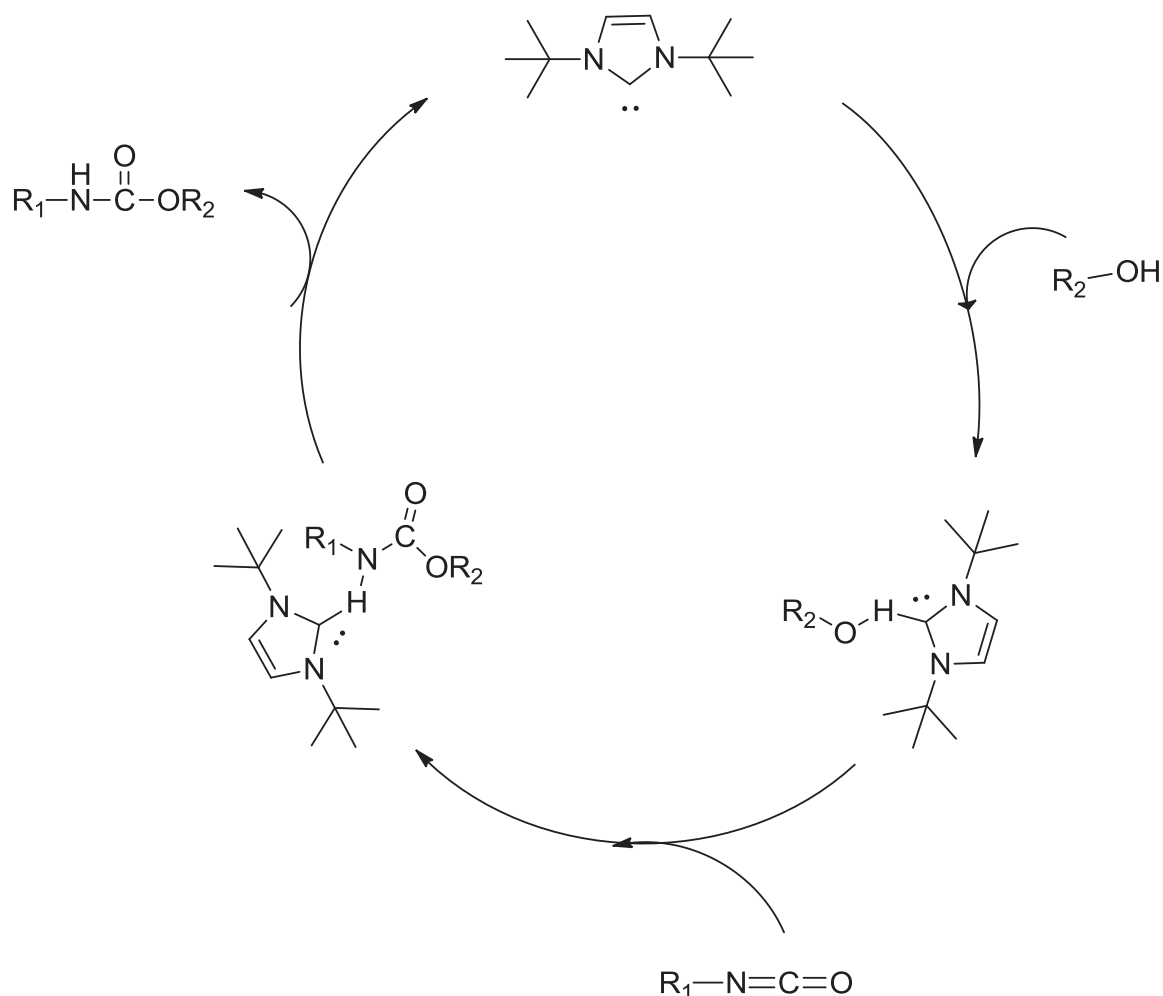


Figure IV-15 : Mécanisme de la réaction isocyanate-alcool catalysée par un carbène d'après Coutelier<sup>28</sup>

## D) La réaction eau-isocyanate

Comme décrit précédemment, l'isocyanate peut réagir avec l'eau pour former des amines accompagnées d'un dégagement de  $CO_2$ . Cette réaction est recherchée pour l'élaboration de mousses PU où l'on utilise le  $CO_2$  comme agent porogène (moussage chimique) grâce à ce gaz non toxique, généré *in situ* permettant l'expansion de la matière. La seule précaution à prendre est de bien quantifier la quantité d'isocyanate consommée durant la phase de moussage afin d'en avoir suffisamment pour une réticulation complète et assurer la bonne construction des « murs » du réseau poreux assurant ainsi une rigidité suffisante de la mousse. En effet, pour réaliser des mousses PU homogènes, suffisamment expansées et réticulées (**Figure IV-17c**), on doit alors prendre en compte les deux réactions isocyanate-alcool et isocyanate-eau afin de trouver un bon compromis entre expansion de la mousse et réticulation du réseau. Les cinétiques de ces deux réactions sont très proches à haute

température et tendent à se décaler lorsque l'on baisse celle-ci. On observe alors un optimum lorsqu'il y a coexistence entre le début de la réticulation et la fin du moussage, comme on peut l'observer sur la **Figure IV-16**.

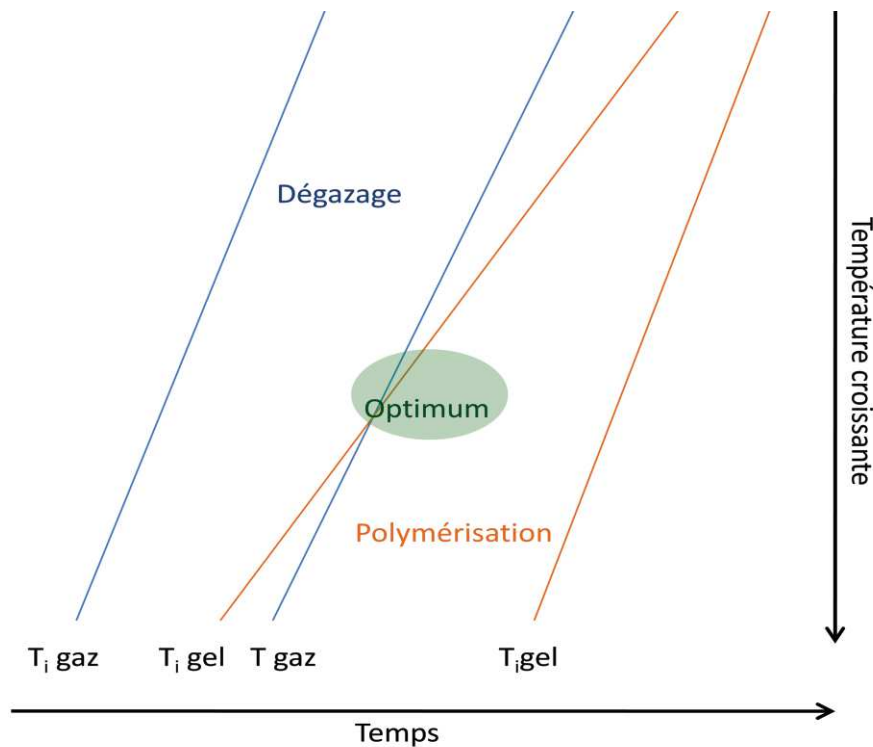


Figure IV-16 : Graphique représentant les cinétiques de moussage et de réticulation des mousses PU en fonction de la température

En présence d'un excès d'eau, la phase de moussage prend le pas sur l'étape de réticulation. Le moussage est trop rapide et la réticulation se fait alors au moment où le gaz n'est plus en quantité suffisante pour assurer la bonne tenue de la mousse qui collapse (**Figure IV-17b**). S'il manque d'eau, c'est le phénomène inverse, la réaction de polymérisation démarre avant même que la réaction de dégagement gazeux ne soit achevée et freine le développement de la structure cellulaire de la mousse (**Figure IV-17a**).

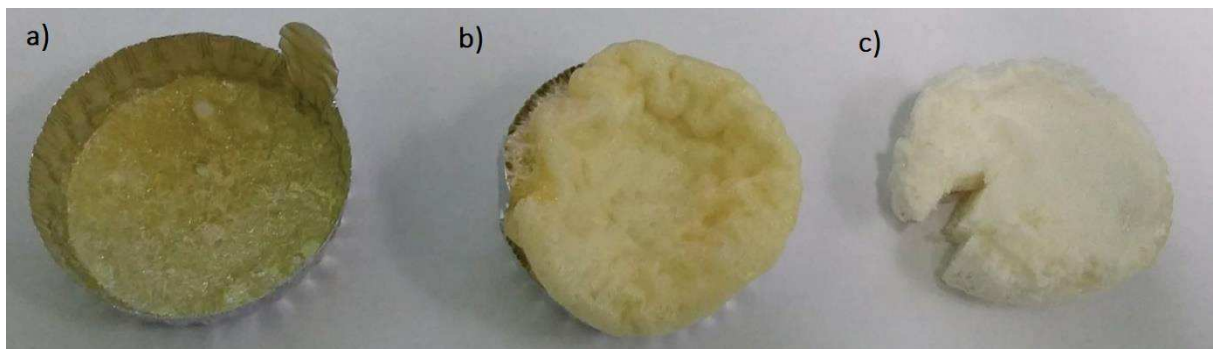


Figure IV-17 : Exemple de mousses PU

D'autres aspects plus techniques <sup>21</sup> doivent être pris en compte lors de l'élaboration de mousses PU comme la vitesse de réaction, la température, le taux de catalyseur ou même l'ajout d'additifs dans la formulation pour obtenir une mousse homogène aux propriétés intéressantes. L'élaboration de mousses polyuréthane étant un sujet vaste et hors propos dans ce chapitre, nous avons choisi, ici, de ne pas le détailler davantage.

A l'inverse, pour réaliser des matériaux rigides ou des élastomères monolithiques, cette réaction secondaire eau-isocyanate est limitante. En effet, l'eau concurrence l'alcool, ce qui implique d'augmenter le nombre d'équivalents d'isocyanate nécessaire. Cette réaction secondaire abaisse les propriétés du matériau final et augmente le coût de fabrication du matériau car on consomme du diisocyanate de façon inutile. Le CO<sub>2</sub> formé *in situ* peut générer des bulles qui sont piégées dans le matériau. Ceci est dû soit à une viscosité trop élevée des réactifs soit à une réaction de réticulation trop rapide, induisant une hétérogénéité du matériau (**Figure IV-18**). De plus, les fonctions amine résultant de la réaction isocyanate-eau peuvent faire chuter les propriétés du matériau. Industriellement, il est donc impératif de stocker les réactifs et de travailler en atmosphère parfaitement contrôlée et anhydre.



Figure IV-18 : Photographie d'un monolithe PU possédant des hétérogénéités (bulles)

### III) Les huiles végétales, source de polyols bio-sourcés

Jusqu'à récemment, l'utilisation de polyols pétro-sourcés était majoritaire. Dans un souci de valorisation des agro-ressources, les polyols provenant de ressources renouvelables intéressent de plus en plus les industriels. Les huiles végétales, en plus de leur origine agro-sourcée, possèdent des structures intéressantes et compatibles avec la synthèse des PU

pouvant concurrencer directement les polyols pétro-sourcés. Ils sont liquides, peu volatiles, hydrophobes donc peu hygroscopiques et se présentent sous la forme de triglycérides composés d'acides gras longs saturés ou insaturés. La présence de trois acides gras par molécule induit une certaine polyfonctionnalité qu'il est possible d'augmenter en fonctionnalisant les doubles liaisons des composés insaturés. De plus, la longueur de ces acides gras permet d'apporter des chaînes flexibles au sein des matériaux polyuréthane. En fonction du matériau final recherché, les polyols à base d'huiles végétales doivent répondre à un certain nombre de critères. Pour la synthèse de matériaux rigides, une fonctionnalité du polyol en fonctions alcool allant de 3 à 6 par molécule est attendue, ainsi que des masses molaires du précurseur en dessous de  $1000 \text{ g.mol}^{-1}$ . En somme, il faut des molécules de faible masse molaire fortement fonctionnalisées pour rigidifier et réticuler le plus possible le PU. Concernant les matériaux PU souples, la fonctionnalité requise se situe cette fois-ci autour de 3. Une fonctionnalité plus élevée du précurseur augmente le nombre d'équivalents isocyanate à ajouter ce qui augmente par conséquent son coût de fabrication et baisse la fraction bio-sourcée du PU. Des masses molaires comprises entre  $3000$  et  $6000 \text{ g.mol}^{-1}$  sont nécessaires<sup>5</sup>, ce qui n'est pas facilement atteignable avec des polyols venant des huiles végétales sans en augmenter leur coût de production et leur fonctionnalité finale. Enfin, il est à noter que les fonctions alcool sont souvent apportées après fonctionnalisation des doubles liaisons présentes sur les huiles insaturées (**Chapitre 1**), ce qui diffère en terme de réactivité des alcools terminaux des polyols pétro-sourcés. En prenant le cas d'une fonction alcool fixée sur l'acide oléique, on remarque que la fonction alcool se trouve sur le neuvième ou le dixième carbone, créant un réseau plus court que s'il se trouvait sur la position terminale en C18. La chaîne pendante formée par les huit ou neuf autres atomes de carbone de l'acide oléique peut alors jouer un rôle de plastifiant interne et aider à augmenter la souplesse du matériau<sup>5</sup> (**Figure IV-19**).

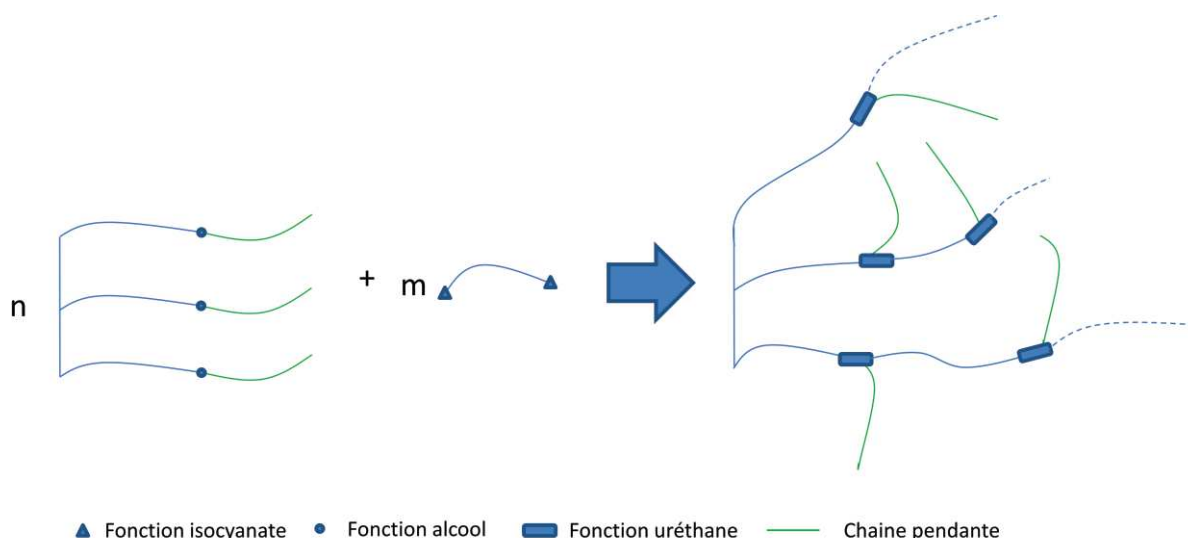


Figure IV-19 : Représentation schématique du réseau formé entre un polyol provenant d'un triglycéride et un diisocyanate

Actuellement, de nombreux travaux concernent l'utilisation de polyols à base d'huiles végétales pour la synthèse de polyuréthanes. C'est le cas de l'huile de ricin, huile connue pour posséder naturellement des fonctions alcool sur ses chaînes grasses. On retrouve notamment l'utilisation de l'huile de ricin dans la synthèse de mousses polyuréthane<sup>29</sup>. Pour obtenir des fonctions alcool, il est aussi possible de convertir les doubles liaisons des huiles végétales insaturées par époxydation suivie de l'ouverture des cycles époxyde ou encore, par réaction thiol-ène (**Chapitre 1**). La plupart des polyols issus de triglycérides proviennent de la voie des huiles époxydées. C'est le cas du JEFFAD<sup>TM</sup> 650 commercialisé en 2010 par Huntsmann. Que ce soit Cargill, BASF, Avril, de nombreux industriels de la chimie se sont mis à commercialiser leurs propres polyols bio-sourcés à partir d'huiles végétales. Bayer vend directement des polyuréthanes à base d'huile (BayDur® PUL 250), ce qui montre l'engouement de l'industrie chimique pour cette technologie. De nombreuses équipes de recherches s'intéressent aussi à l'élaboration de polyols lipidiques et à leur utilisation dans la synthèse de matériaux PU. L'équipe du LCPO (H. Cramail), par exemple, s'est intéressée à la synthèse de monoester diol et diester diol dérivés d'acides gras. Leur synthèse implique des étapes de *trans*-estérification, d'époxydation, des réactions d'ouverture de cycle oxirane et des réactions thiol-ène<sup>30</sup> (**Figure IV-20**). Après réaction avec l'IPDI, ces polyols lipidiques permettent d'obtenir des polyuréthanes souples à basse Tg.

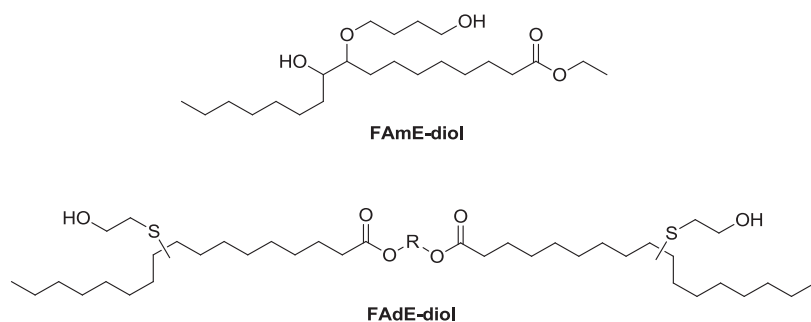


Figure IV-20 : Structures chimiques de diols lipidiques synthétisés par Cramail *et al*<sup>30</sup>

La réaction thiol-ène et/ou thiol-yne a été utilisée par de nombreuses équipes de recherche dont la nôtre pour obtenir toute une gamme de polyols hautement fonctionnalisés à partir de triglycérides<sup>31,32</sup> et d'acides gras<sup>32-34</sup> (**Figure IV-21**).

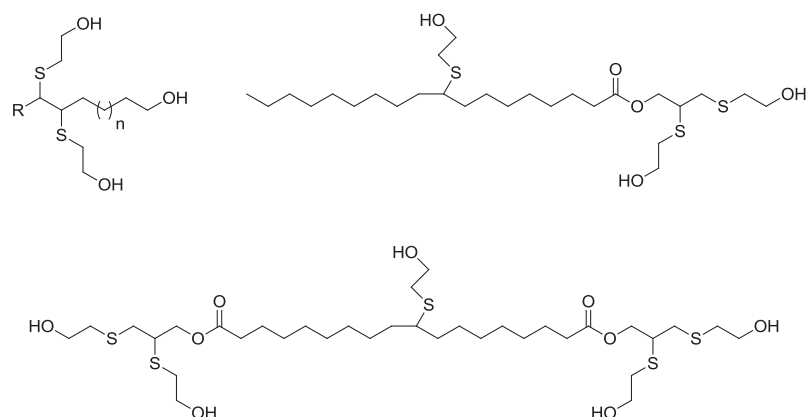


Figure IV-21 : Structures chimiques de polyols lipidiques obtenues par thiol-ène/yne

Kong *et al.* ont synthétisé des polyols lipidiques à partir d'acides gras par époxydation puis ouverture des cycles et *trans*-estérification à l'aide de 1,3-propane diol permettant d'obtenir par la suite avec du pMDI, des polyuréthanes réticulés au réseau dense<sup>35</sup>. L'ouverture des cycles oxirane a aussi été décrite avec le méthanol<sup>36</sup>, l'acide acétique, l'acide glycolique ou l'acide lactique<sup>37,38</sup> (**Figure IV-22**).

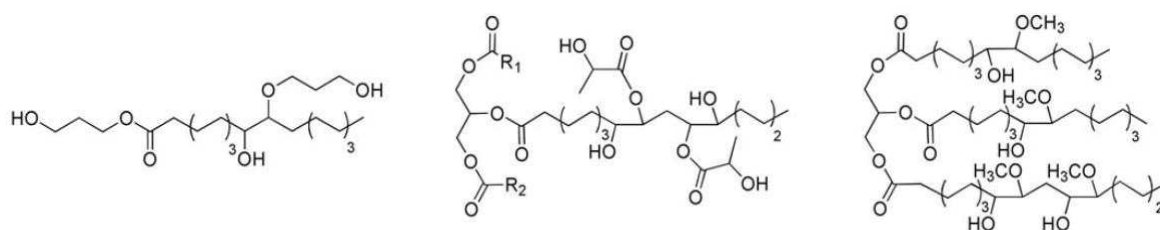


Figure IV-22 : Structures chimiques de polyols lipidiques obtenues après ouverture de cycle oxirane



Petrovic *et al.*, de leur côté, ont obtenu des polyols lipidiques à partir de triglycérides après ozonolyse des insaturations suivi d'une réduction des aldéhydes en fonctions hydroxyle<sup>39</sup>. Ils ont ainsi obtenu des polyols cristallins, à l'aspect de cire solide qui, après fusion, possèdent une faible viscosité (**Figure IV-23a**). Enfin, Cadiz *et al.* ont élaboré des polyols contenant du silicium par hydrosilylation<sup>40</sup>, permettant d'obtenir, par réaction avec le MDI, des matériaux PU aux propriétés de retardateurs de flamme, propriétés amplifiées pour les polyuréthanes contenant le plus de silicium (**Figure IV-23b**).

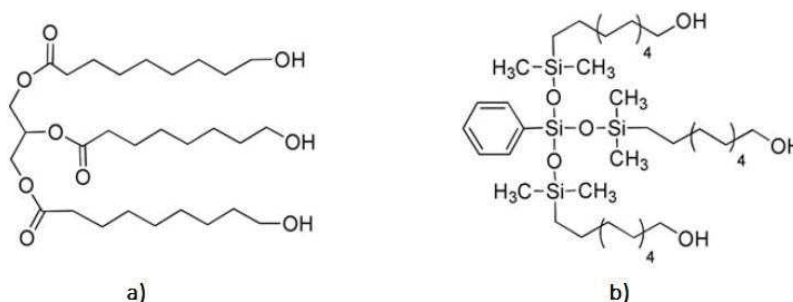


Figure IV-23 : Structures chimiques de polyols lipidiques obtenus a) par ozonolyse b) par hydrosilylation

On peut aussi retenir que le glycérol, provenant de l'hydrolyse ou de la méthanolyse des huiles végétales, est aussi utilisé pour la fabrication de polyuréthanes, jouant plutôt un rôle d'agent réticulant. Enfin, il existe d'autres polyols bio-sourcés obtenus notamment à partir des sucres<sup>41</sup> que nous avons, ici, décidé de ne pas détailler.

Comme nous avons pu le voir, la synthèse de polyuréthanes nécessite de maîtriser de nombreux paramètres tels que la nature de l'isocyanate, de l'alcool, leurs fonctionnalités, la présence ou non d'eau et de catalyseur, la température et le temps de réaction. Cela permet aux polyuréthanes d'être présents sur un grand nombre d'applications en donnant lieu à des matériaux aux propriétés mécaniques diverses que ce soit des matériaux souples, rigides, monolithes ou des mousses expansées. On a pu voir aussi que le marché des polyols à base d'huiles végétales est largement dominé par l'utilisation des huiles époxydées. Dans ce chapitre, nous nous proposons de réaliser des matériaux polyuréthane à partir de nouveaux polyols d'origine oléagineuse différents des huiles époxydées ou fonctionnalisés par thiol-ène. L'intérêt de ces molécules est la présence d'une seconde fonction à proximité de la fonction alcool qui intervient lors de la réaction isocyanate-alcool. Deux polyols seront étudiés dans la partie suivante, l'un comprenant une fonction cétone en alpha de la fonction alcool, l'autre remplacera la fonction alcool par une fonction diol (**Figure IV-24**). Une première partie sera

centrée sur la synthèse de ces molécules, réalisée par l'équipe du Prof. M. Lemaire et du Dr. N. Duguet de l'ICBMS (équipe Casyens). L'étude de leur réactivité ainsi que de leur influence sur les propriétés du matériau polyuréthane final seront comparées avec celles obtenues à partir de l'huile de ricin sous la forme d'une publication qui s'intitule *Polyurethane Thermosets Using Lipidic Poly( $\alpha$ -hydroxyketone)* et prochainement soumise.

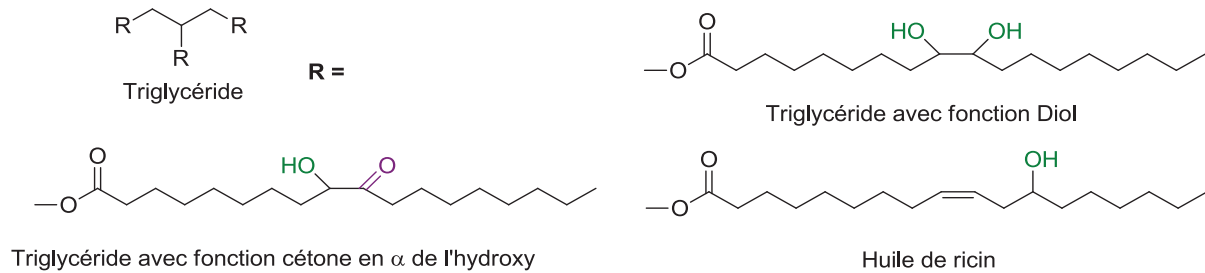


Figure IV-24 : Structures des polyols à base de triglycérides

## IV) Synthèse des composés $\alpha$ -hydroxycétone lipidiques

Dans le domaine des polyuréthanes, il existe peu d'études liées à l'influence de la présence d'une fonction  $\alpha$ -hydroxycétone présente sur les composés d'acides gras en comparaison avec des fonctions plus communes comme l'aldéhyde, l'époxyde, le diol, le carbonate, la cétone et la dicétone. À ce jour, ces dérivés ont été principalement utilisés pour la préparation de composés gras hétérocycliques<sup>42</sup>. Plus récemment, l'équipe Casyens a présenté une méthode originale pour le clivage de l'oléate de méthyle en  $\alpha$ -hydroxycétone<sup>43</sup>. Cette méthode permet d'accéder aux aldéhydes correspondants, c'est-à-dire, le nonanal et l'azelalaldéhyde de méthyle qui peuvent être utilisés pour la préparation de tensioactifs et de polymères (**Chapitre 3**). Plus important encore, le procédé se déroule dans des conditions non oxydantes et peut donc constituer une alternative plus sûre à l'ozonolyse réductrice<sup>44</sup>. Il existe plusieurs voies de synthèse pour obtenir la fonction  $\alpha$ -hydroxycétone.

Dans un premier temps, l'acide oléique a été directement utilisé comme molécule de départ pour la préparation de l'acide 9,(10)-hydroxy-10,(9)-oxo-stéarique en utilisant du  $\text{KMnO}_4$  neutre (**Figure IV-25, voie a**)<sup>45</sup>. A part l'utilisation d'un oxydant en quantité stœchiométrique, ces méthodes nécessitent des dilutions élevées et fournissent de faibles rendements. Cependant, un contrôle du pH (tampon phosphate) pourrait générer l' $\alpha$ -hydroxycétone désirée avec 61% de rendement<sup>46</sup>. Inspiré par les travaux de Cohen et Tsuji<sup>47</sup>, Brousse et Lefort ont préparé le 9,(10)-hydroxy-10-méthyle-(9)-oxostéarate par ouverture oxydative du 9,10-époxy-stéarate de méthyle en utilisant du DMSO comme oxydant en présence de  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  catalytique (**Figure IV-25, voie b**)<sup>48</sup>. Dans les travaux de Brousse et Lefort, l' $\alpha$ -hydroxycétone a été obtenue avec un rendement de 65%. Cependant, cette méthode souffre d'un manque de reproductibilité. Une procédure similaire a été appliquée aux acides *cis*- et *trans*-9,10-époxy-stéariques, mais la réaction a conduit à de faibles rendements<sup>49</sup>. De plus, les deux méthodes génèrent du sulfure de diméthyle, gaz malodorant et toxique, compromettant ainsi la mise à l'échelle industrielle. Alternativement, l'acide 9,10-dicétostéarique, préparé par l'oxydation  $\text{KMnO}_4$  de l'acide stéarique<sup>50</sup>, pourrait également servir de matériau de départ pour la génération de la fonction  $\alpha$ -hydroxycétone (**Figure IV-25, voie c**)<sup>51</sup>. La mono-oxydation de l'acide érythro-9,10-dihydroxystéarique a également été étudiée en utilisant le *N*-bromosuccinimide (NBS) comme oxydant (**Figure IV-25, voie d**). Dans ces conditions, l' $\alpha$ -cétol-acide correspondant a été obtenu avec un rendement de 63% (basé sur la récupération de la matière de départ) avec formation inévitable de l' $\alpha$ -dioxo-acide correspondant, compliquant ainsi la purification<sup>46</sup>.

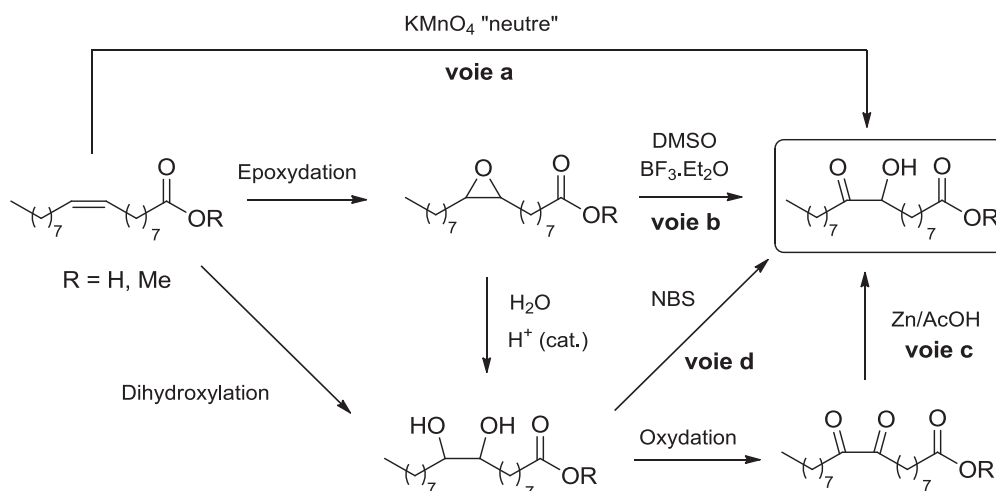


Figure IV-25 : Schéma répertoriant les différentes voies d'accès pour obtenir l'α-hydroxy cétone à partir d'un acide gras

Toutes ces voies permettent d'accéder aux dérivés gras d'α-hydroxycétone. Cependant, elles impliquent généralement l'utilisation de réactifs stœchiométriques (toxiques). Nam Duc Vu et *al.*<sup>52</sup> ont mis au point deux méthodologies pour préparer des α-hydroxycétone à partir de 1,2-diols gras en utilisant à la fois des systèmes catalytiques homogènes à base de palladium et hétérogènes à base de ruthénium (Figure IV-26).

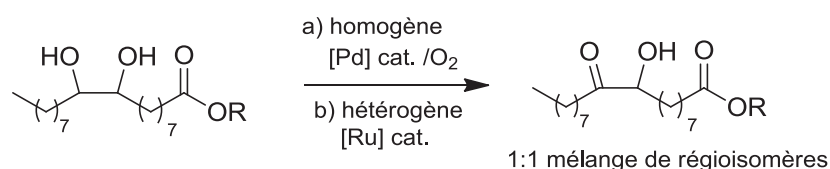


Figure IV-26 : Synthèse de l'α-hydroxycétone par voie catalytique à partir du dérivé 1,2-diol

La mono-oxydation du diol dérivé de l'oléate de méthyle en utilisant un système homogène complexe  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{néocuproïne}$  permet d'obtenir l'α-hydroxycétone avec une sélectivité allant jusqu'à 97% dans des conditions douces ( $\text{MeOH}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ). L'accès à l'α-hydroxycétone a également été étudié par déshydrogénation en utilisant des catalyseurs hétérogènes à base de ruthénium en masse à  $175^\circ\text{C}$ . Il a été démontré que le système  $\text{Ru} / \text{C}$  activé est le catalyseur le plus actif et la réaction menée sous vide est essentielle pour atteindre une conversion et une sélectivité élevées. Le catalyseur peut être réutilisé 5 fois sans perte de sélectivité. Ces conditions optimisées ont été appliquées à une gamme de 1,2-diols issus d'acides gras pour obtenir les α-hydroxycétone correspondantes avec jusqu'à 74% de rendement sur les produits isolés.

## V) Résumé et Publication

La synthèse de polyuréthanes thermodurcissables, sans ajout de catalyseur, a été entreprise ici avec l'utilisation de polyols lipidiques contenant une seconde fonction en position alpha de l'alcool. Deux polyols ont été étudiés, un polyol contenant un second alcool en alpha (TD) et un polyol contenant une fonction cétone en alpha (TAK). Une première étude cinétique a permis de mettre en évidence l'impact bénéfique de la présence de la fonction cétone sur le polyol, améliorant la réactivité de l'alcool vis-à-vis de l'isocyanate. L'étude des propriétés mécaniques et thermiques des thermodurcissables a permis de montrer un gain de souplesse apporté par l'utilisation du TAK. Les analyses thermiques ATG ont mis en évidence le caractère stabilisant de la fonction cétone sur la phase de dégradation des segments durs des polyuréthanes.

## Polyurethane Thermosets Using Lipidic Poly( $\alpha$ -hydroxyketone)

Benoit Briou<sup>1</sup>, Nam Duc Vu<sup>2</sup>, Sylvain Caillol<sup>1</sup>, Jean-Jacques Robin<sup>1</sup>, Nicolas Duguet<sup>2</sup>, Marc Lemaire<sup>2</sup>, Pascal Etienne<sup>3</sup>, Vincent Lapinte<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>: Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR-5253, CNRS, UM, ENSCM, Equipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires, Université Montpellier cc1702, Place Eugène Bataillon 34095 Montpellier Cedex 5, France.

<sup>2</sup>: Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon1, CNRS, INSA-Lyon, CPE-Lyon, Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires, ICBMS, UMR 5246, Equipe CAlyse, SYnthèse et ENvironnement (CASYEN), 43, bd du 11 novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cedex, France.

<sup>3</sup>: Laboratoire Charles Coulomb UMR 5221 CNRS-UM, Direction du laboratoire, Université de Montpellier, Campus Triolet, Place Eugène Bataillon - CC069F-34095 Montpellier Cedex 5 - France

### Abstract

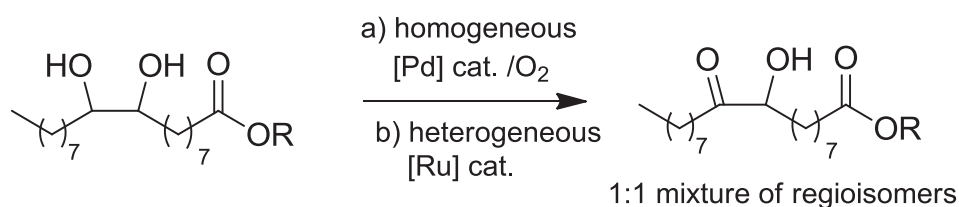
Lipidic polyols based on  $\alpha$ -hydroxyketone reactive groups were investigated for polyurethane thermosets. The reactivity of this peculiar secondary alcohol group in triglyceride structure was compared, without use of catalyst, to that of poly(1,2-diol)triglyceride and castor oil to demonstrate the influence of ketone in  $\alpha$  position of alcohol group in presence of HDMI for urethanisation rate. The kinetic effect of ketone group was also studied on various lipidic architectures: mono( $\alpha$ -hydroxyketone) ester, di( $\alpha$ -hydroxyketone) diester and tri( $\alpha$ -hydroxyketone) triglyceride. The presence of hydrogen bonds in the network coming from urethane, residual alcohol and ketone in hard segments of PU was discussed and correlated to the thermal stability and the soft mechanical properties of the resulting polyurethane thermosets.

## Introduction

Since their discovery in 1930 by Otto Bayer<sup>1</sup>, polyurethanes (PU)s production and use keep growing interest. Various physical aspects of PU materials have been investigated including coatings<sup>53,54</sup>, adhesives<sup>55,56</sup>, rigid or soft foams<sup>57-59</sup> and thermosets<sup>60</sup>. Based on the alcohol-isocyanate reaction, a well-understanding relationship between the structure of the precursors (mainly polyether polyol or polyester polyol<sup>61-63</sup>) and the properties of the resulting materials has already been established<sup>64,65</sup>. Nowadays, for economic and ecological reasons, the petro-based polyols are being substituted by polyols coming from natural and renewable resources<sup>66</sup>. The triglyceride structure of the vegetable oils (VO)s is a typical example of the agro-crosslinker structure. VOs have the advantage to be non-toxic, biodegradable, non-volatile, cheap and available in high quantity<sup>67</sup>. The fatty chains of VOs include, in the most cases, between 18 and 20 atoms of carbon and are saturated or unsaturated with 1 to 3 unsaturations<sup>5</sup>. From these unsaturations, the VOs are functionalized into polyols by epoxidation of the double bonds followed by the ring-opening of the oxirane groups with an alcohol<sup>36,37</sup>, carboxylic acid (acetic, glycolic<sup>38</sup> and lactic acid<sup>37</sup>) an amine<sup>68</sup> or by hydrogenation<sup>69,70</sup>. Fatty polyols can be also synthesized by ozonolysis of the unsaturations<sup>39</sup> or thiol-ene reaction<sup>31,33</sup>. The only natural polyol based on VO is the castor oil (CO)<sup>29</sup>. Nevertheless, a lot of lipidic polyols have already been described in the literature from rapeseed oil<sup>71</sup>, linseed oil<sup>36</sup> and soybean oil<sup>72</sup> and have been used in the polyurethane field. Recently, Duc Vu *et al.*<sup>52</sup> described the synthesis of lipidic compounds bearing  $\alpha$ -hydroxyketone moiety. These compounds have previously been produced by oxidation of oleic acid with neutral  $\text{KMnO}_4$ <sup>45</sup>, ring-opening with DMSO as oxidant of epoxidized acids in presence of  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ <sup>48</sup> or by oxidation of the diol obtained after hydroxylation of the lipidic acid<sup>51</sup>. These routes are of great interest to access the fatty  $\alpha$ -hydroxyketone derivatives even if stoichiometric (toxic) reagents were usually implied. Duc Vu *et al.*<sup>52</sup> investigated two complementary methods for the preparation of  $\alpha$ -hydroxyketones derived from fatty acids. The monooxidation of methyl oleate-derived diol using homogeneous  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ /neocuproine complex and by dehydrogenation of methyl oleate-derived diol using heterogeneous ruthenium-based catalysts under solvent-free conditions (**Figure IV-27**). Thanks to these two methods, original  $\alpha$ -hydroxyketone lipidic derivatives have been prepared.

Herein, we investigated this peculiar  $\alpha$ -hydroxyketone group based on fatty ester (MAK), fatty diester (DAK) and triacylglycerol (TAK) (**Figure IV-28**) in order to understand the

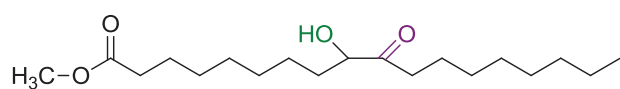
influence of functional group in  $\alpha$ -position of alcohol (ketone, another alcohol (1,2-diol)) related to the commercial CO which has a, no functional group in  $\alpha$ -position of the alcohol group along the fatty chain. The alcohol-isocyanate reaction often occurred using a catalyst like amine<sup>22</sup>, iron oxide<sup>25</sup> or tin alkoxide<sup>24</sup> while in this work, the reaction was considered without catalyst to limit the toxic residual by-products. Firstly, we will focus on the comparative urethanisation kinetic using  $\alpha$ -hydroxyketone ester (MAK) compare to a commercial reference, methyl ricinoleate (MR) before extending the kinetic to triglyceride (TAK and CO). Secondly, the structure-property relationship will be investigated to evaluate the influence of the ketone moiety of polyol on the mechanical and thermal properties of the resulting thermosets PU.



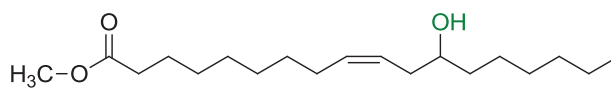
**Figure IV-27 : Catalytic synthesis of  $\alpha$ -hydroxyketone from fatty acid derivatives**



**Monofunctional**

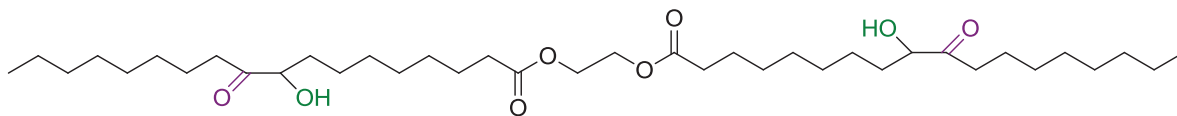


Mono  $\alpha$ -hydroxyketone (MAK)



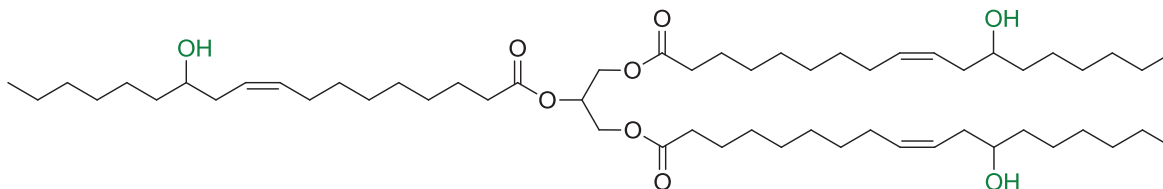
Methyl ricinoleate (MR)

**Difunctional**

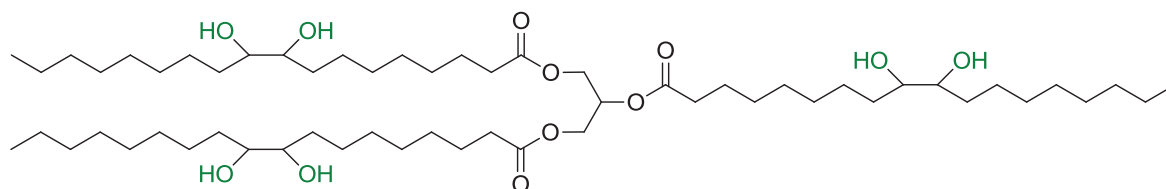


Di  $\alpha$ -hydroxyketone (DAK)

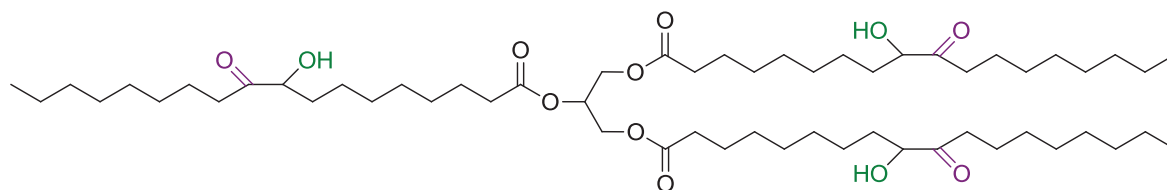
**Trifunctional**



Castor oil (CO)



Diol triglyceride (TD)



$\alpha$ -hydroxyketone triglyceride (TAK)

**Figure IV-28: Chemical structure of the lipidic polyols**

## Experimental

### Materials

Hexamethylene diisocyanate (HDI), methyl ricinoleate (MR), dichloromethane, ethanol and acetone were purchased from Sigma-Aldrich. Castor oil (CO) was purchased on a pharmacy. The  $\alpha$ -hydroxyketone fatty acid (MAK), the  $\alpha$ -hydroxyketone dimer (DAK), the  $\alpha$ -hydroxyketone triglyceride (TAK) and the diol triglyceride (TD) were provided by the ICBMS lab from Lyon and the synthesis was previously described by Nam Duc Vu et al.<sup>52</sup>.

### Kinetics of polyurethane formation

Alcohol (1 eq), HDI (1.1 eq/OH) after drying were mixed using manual agitation for 1 min in a test tube. One drop of the mix was disposed between two KBr pastilles. The kinetic studies were performed by IR monitoring at 90 °C during 140 min or 8 h.

### Synthesis of polyurethane materials

Polyol (1 mmol) was preheated at 90 °C for 10 min in an aluminum cup. HDI (1.1 eq/OH) was added to the mixture and was stirred manually for 2 min. The mixture was put in an oven at 90 °C for 24h-48h for a total conversion as it is well-known for the synthesis of polyurethane thermosets. Hydroxy moieties were quantified by NMR following the alcohol pic between 3 and 4 ppm .

### Characterizations and measurements

FTIR spectroscopic studies was recorded with a Perkin-Elmer Spectrum 100 spectrometer equipped with an attenuated total reflectance (ATR) crystal (ZnSe). The wavenumber ranges from 4000 to 650  $\text{cm}^{-1}$ . Kinetic studies were monitored in real time by FTIR spectroscopy on a Nicolet Nexus apparatus by using OMNIC software. The thermal stability of plasticized PVC films was carried out using a Q50 thermogravimetric analyzer (TGA) of TA instruments<sup>®</sup>. The experiments consisted in registering the weight loss of the sample under air flow (60  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) in function of temperature ranging from 25 to 500 °C with a heating rate of 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Calorimetric analyses were carried out at 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  under nitrogen atmosphere using a Star1 differential scanning calorimeter (DSC) from Mettler Toledo. Swelling ratio (Q) and insolubility ratio ( $I_r$ ) were characterized by gravimetric method. Polyurethane sample was soaked with an excess of solvent in a pre-weighted tube. After 24

h, the sample was dried at 60 °C for 24 h. Q were calculated from the masses of the wet and dry polymer following equation 1:

$$\text{Equation 1: } Q = \frac{(m_{wet} - m_{dry})}{m_{dry}}$$

It was calculated from the masses of the wet and initial polymer following equation 2:

$$\text{Equation 2: } I_r = 100 \times \frac{m_{dry}}{m_{ini}}$$

## Results and discussion

### Kinetic studies of urethanisation using $\alpha$ -hydroxyketone model (MAK)

To put in relief the influence of the ketone in  $\alpha$ -position function of alcohol group on the polyol reactivity in isocyanate-alcohol reaction, a kinetic study is performed on mono-functional molecules. They are methyl ricinoleate (MR) as fatty ester bearing an isolated alcohol group and the  $\alpha$ -hydroxyketone fatty ester (MAK). Both kinetic studies proceed in excess of HDI isocyanate 1.1 eq/OH without any use of catalyst at 90 °C and are monitored by Fourier-transform infra-red spectroscopy (FTIR). As shown in **Figure IV-29**, the urethanisation, illustrated by the appearance of urethane groups at 1515 and 1720  $\text{cm}^{-1}$ , performs in two stages. It's beginning by a rapid rise of conversion for 2 hours followed by a slower increase for several hours, a well-known phenomenon for PU synthesis. The kinetic of MAK urethanization is slightly accelerated over these two periods related to MR since after 120 min, 78% of MAK conversion are detected and only 65% for MR. A plateau at 98% conversion is reached for MAK and MR after 6 and 8 hours of reaction, respectively.

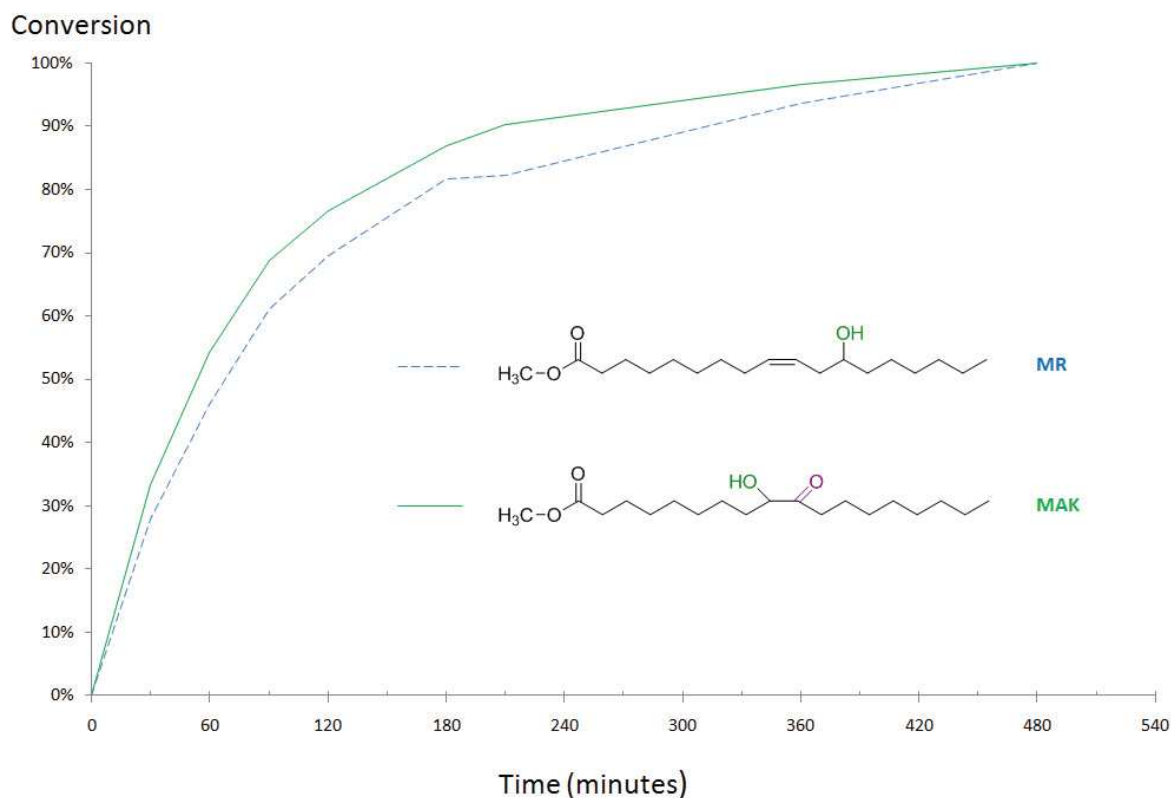
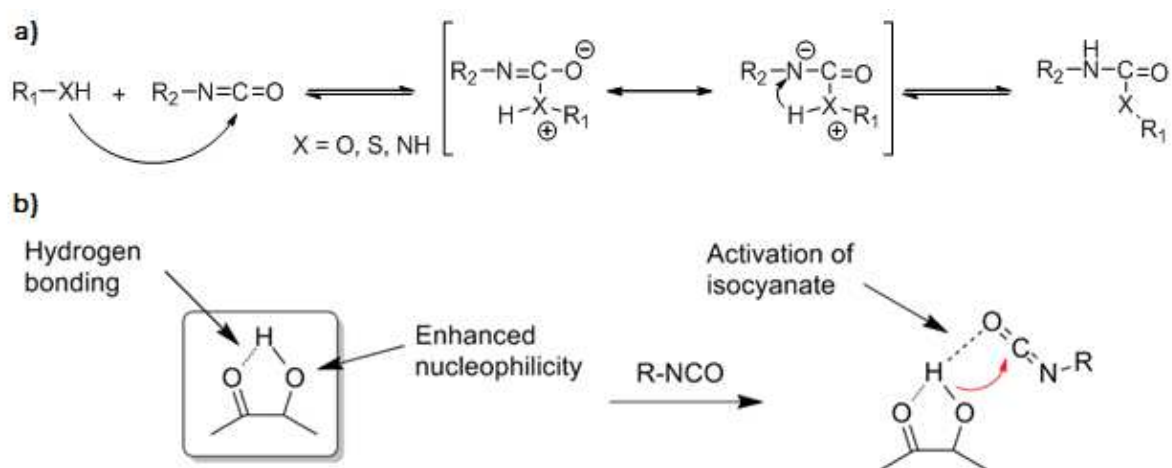


Figure IV-29: Kinetic curves of MAK and MR reaction with HDI

This slight increase in reactivity of  $\alpha$ -hydroxyketone (MAK) can be explained by the contribution of ketone group during the mechanism of the urethanisation as illustrated in **Figure IV-30**. The mechanism consists in a nucleophilic addition of an alcohol reactant to a highly electrophilic isocyanate function. The ketone function weakens the hydrogen bonding of the alcohol by pooling the hydrogen atom between the two oxygen atoms, by hydrogen assistance. Thus, increases the alcohol nucleophilicity as could a weak base such as triethylamine (one of the most amine catalyst used for polyurethane). In addition, by making the hydrogen atom more acidic, it can also allow a better activation of the isocyanate function.



**Figure IV-30:** a) Mechanism of nucleophilic attack of alcohol on isocyanate moiety, b) Ketone's effect on the kinetics of urethane formation

### Polyurethane kinetic using $\alpha$ -hydroxyketone triglyceride (TAK) and other triglycerides

The same urethanisation kinetic carried out on triglyceride polyols using HDMI for thermosetting polyurethanes. The reactivity of poly(1,2-diol) (TD) and poly( $\alpha$ -hydroxyketone) (TAK) are compared to that of isolated alcohol of castor oil (CO) using an excess of isocyanate 1.1 eq/OH. As previously described, the conversion achieves in two stages with a fast conversion during the first hour before decelerating as shown in **Figure IV-31**. The kinetics of TAK and TD are very close and faster than that of CO. For instance, at 60 min of reaction, TAK and TD conversions in urethane are about 88% against 75% for CO. Otherwise, TD and TAK reach the plateau at 98% of conversion after 100 min of reaction while CO requires 140 min. This comparative kinetic of triglyceride polyols (CO and TAK) confirms the results of linear alcohols (RM and MAK). The urethanization of alcohol is

activated by a ketone function in  $\alpha$  position of the alcohol function ( $\alpha$ -hydroxyketone). Moreover, the hydroxy function in  $\alpha$  position of the alcohol function (1,2-diol) has a similar effect that of the ketone one.

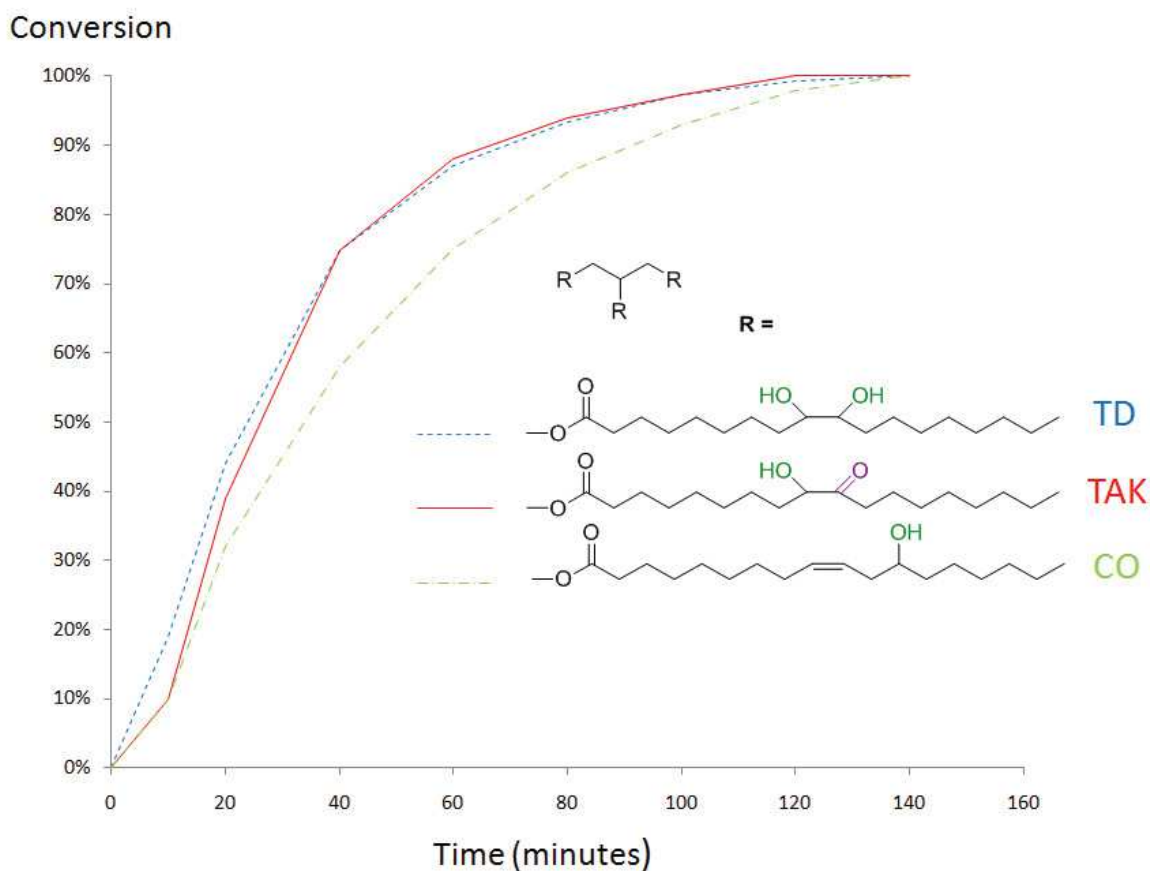


Figure IV-31: Kinetics of urethanisation between triglycerides (TAK, TD and CO) and HDI

Deepening the influence of  $\alpha$ -hydroxyketone on urethanisation kinetic, the  $\alpha$ -hydroxyketone ester (MAK), diester (DAK) and triglyceride (TAK) compounds are compared as illustrated in **Annexe 3-1 SI**. The di- (DAK) and tri-functional (TAK) polyols are faster than the fatty ester (MAK) with 2h instead of 6-8h to reach the maximum conversion. This phenomenon could be explained by the higher density of the structure in alcohol functions which gradually brings about an acceleration of the urethanisation. Moreover, the difference between the reactivity of DAK and TAK is probably caused by the higher viscosity of TAK which slows the polyurethane formation.

## Characterization of polyurethane thermosets

The thermal and mechanical properties of polyurethane thermosets are closely connected to the crosslinking density and the size of the network mesh including the presence of interactions inside the network. They are mostly estimated by the swelling test of the materials in water and organic solvents. The influence of ketone group in  $\alpha$  position of the urethane function is deduced of the swelling rate (Q) and the insoluble fraction (Ir) values of the resulting material (**Table IV-1**). The hydrophobic character of the PU coming from TD (PU-TD) and TAK (PU-TAK) is shown by the low swelling ratio in water close to 1% and, in ethanol - values ranged from 35 to 44%. By contrast, high Q values are observed in dichloromethane without dimensional and surface appearance alterations.

Otherwise, regarding the Ir and  $Q_{\text{ethanol}}$  values of TAK and TD, an excess of isocyanate is required for a complete crosslinking (low  $Q_{\text{ethanol}}$  and high Ir). This can be explained by the presence of water which can react with HDI and limit the cross-linking step, leaving free OH moiety. We noted that for the same NCO/OH equivalent: TD 0.5 eq (one in two hydroxy group of 1,2-diol) and TAK 1 eq, and with almost the same Ir, PU-TAK as a higher Q value related to PU-TD (300% against 189%). This result means that, for the same crosslinking rate, bigger meshes exist in PU-TAK network because ketone groups interact less than free alcohol groups of PU-TD network. Moreover, for PU-TD, the reaction of all the alcohol groups with isocyanate (1.1 eq) avoids hydrogen bonds coming from residual alcohols and induces weaker swelling in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (110 instead of 189%) and higher crosslinking (0.95 instead 0.87).

The isocyanate/alcohol stoichiometry and the presence of ketone or hydroxy group in  $\alpha$  position of urethane group have the same influence on the thermal and mechanical properties of the resulting material as illustrated with the glass transition temperature ( $T_g$ ) and Young's modulus (E) values (**Table IV-1** and **Annexe 3-2, SI**). We noted the increase of  $T_g$  (from -19 to -3 °C) with the insoluble ratio and the NCO eq/OH. Moreover, the presence of weak interactions in the network such as with ketone produces less flexible materials ( $T_g$  of -19 °C) than PU-CO ( $T_g$  of -35°C) while more rigid materials are elaborated with stronger interactions such as hydrogen bonds with alcohol groups ( $T_g$  of 4 °C) and urethane groups ( $T_g$  of 32 °C).

**Table IV-1:** Characterization of the PU networks

Polyol	Q <sub>Water</sub> (%)	Q <sub>Ethanol</sub> (%)	Q <sub>Dichloromethane</sub> (%)	Ir <sub>Dichloromethane</sub>	T <sub>g</sub> (°C)
TAK 1 eq	2.8	44	300	0.91	-19
TAK 1.1 eq	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	176	0.94	-3
TD 0.5 eq	1.3	35	189	0.87	4
TD 1.1 eq	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	110	0.95	32
CO 1.1eq	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	1128	0.89	-35

<sup>a</sup>: not measured.

### Thermal stability of PU thermosets

Polyurethane materials degrade mainly in two stages in thermogravimetric analysis (TGA). The first step is the degradation of the hard segments of the PU corresponding to the breaking of urethane bonds around 330 °C. The second step concerns the degradation of the polyol present in the material, followed by a release of HCN between 420 and 460 °C<sup>33,73</sup>. For castor oil based polyurethane, the two steps of degradation are observed, with values slightly higher than expected. The degradation of urethanes is around 342 °C (10% mass loss, **Table IV-2** and **Figure IV-32**). The degradation of the lipid polyol portion occurs at around 440 °C. For PU-TD (1.1 eq/OH), the degradation of the urethanes is located at 317 °C (10% mass loss) which is close to the values of other PU elaborated by Dien *et al.* using triol and pentaol synthesized by thiol-ene/yne<sup>33</sup> (**Figure IV-33**). The higher thermal stability of PU materials concerns TAK polyol-based PU with 338 °C for 10% mass loss and 79% at 400 °C without notable difference in value with the ratio of isocyanate. Regarding the residual weight of the sample at 500 °C named CHAR, we noted higher values for TD, 15% against around 5% for TAK and CO. These values have already been described for flame retardant additives based on triglyceride functionalized by phosphate (COFPL)<sup>74</sup> (**Figure IV-33**).

The first derivative of the TGA curves (DTG) related to **Figure IV-32** (**Annexe 3-3, SI**) permit a deep analysis of the effect of the interactions in hard segments of PU on the thermal stability. For PU-TAK, the lower intensity of the first degradation at 340 °C than PU-TD (1.1



eq/OH) and PU-CO and inversely the higher second degradation after 400 °C can be explained by a stabilization in temperature of PU materials by ketone-urethane groups (TAK) related to urethane groups (CO), hydroxy-urethane groups TD (0.5 eq/OH) and urethane-urethane groups TD (1.1 eq/OH). In other words, the increasing thermal stabilizing effect of the polyols is the following: poly(1,2-diol), isolated alcohol (castor oil) and poly( $\alpha$ -hydroxyketone).

**Table IV-2: TGA values of PU thermosets**

Polyol	T <sub>10%</sub> (°C)	W <sub>400°C</sub> (%)	CHAR <sub>500°C</sub> (%)
TAK 1 eq	<b>335</b>	<b>78</b>	<b>5</b>
TAK 1.1 eq	<b>338</b>	<b>79</b>	<b>5</b>
TD 0.5 eq	<b>330</b>	<b>44</b>	<b>14</b>
TD 1.1 eq	<b>317</b>	<b>47</b>	<b>15</b>
PU1 1.1 eq <sup>a</sup>	<b>310</b>	<b>22</b>	<b>3</b>
PU2 1.1 eq <sup>a</sup>	<b>295</b>	<b>35</b>	<b>6</b>
COFPL1.3 eq <sup>b</sup>	<b>250</b>	<b>61</b>	<b>16</b>
CO 1.1 eq	<b>342</b>	<b>51</b>	<b>9</b>

<sup>a</sup>: ref.<sup>33</sup>; <sup>b</sup>: ref.<sup>74</sup>.

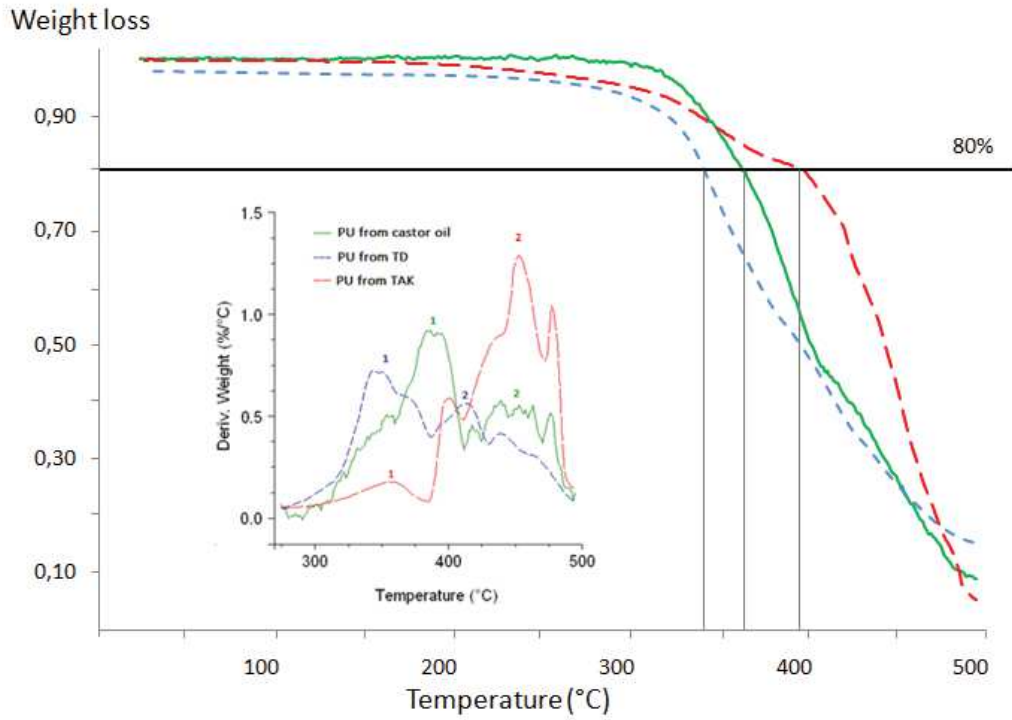


Figure IV-32 : TGA and DTG curves of the cross-linked PU materials

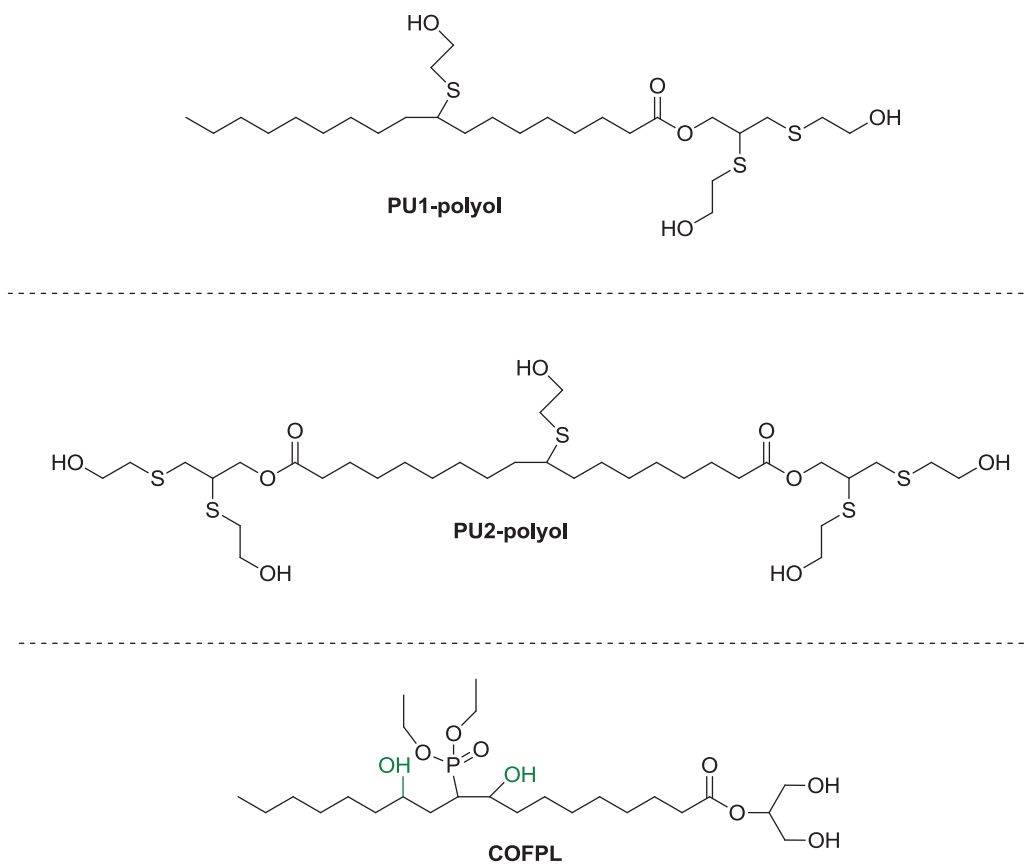


Figure IV-33: Chemical structure of PU1-polyol<sup>33</sup>, PU2-polyol<sup>33</sup> and COFPL<sup>74</sup>

## Conclusion

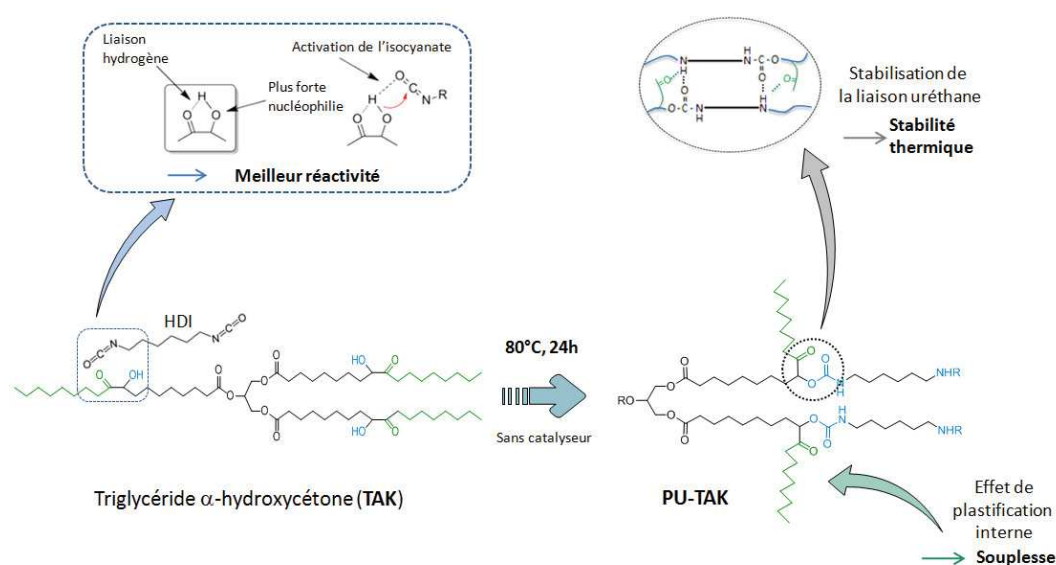
The free-catalyst reaction of various triglyceride polyols with HDI demonstrated the slightly activation of alcohol-isocyanate reaction in presence of ketone in  $\alpha$  position of alcohol group by hydrogen bond assistance. We noted the slower urethanisation rate of  $\alpha$ -hydroxyketone derivatives when the function is born by a fatty ester related to fatty diester or triglyceride structure. Otherwise, for the same crosslinking rate, the bigger meshes in PU-TAK network related to PU-TD one can be explained by the fewer interactions between urethane and ketone groups than between urethane and free alcohol groups. The presence of weak interactions such as urethane-ketone in the hard segments of PU thermosets also produced flexible materials while more rigid materials were elaborated with stronger interactions (hydrogen bonds) such as between urthane and residual alcohol group and between urethane groups. Among the PU obtained from polyols bearing isolated alcohol (PU-CO), 1,2-diol (PU-TD) and  $\alpha$ -hydroxyketone (PU-TAK), the latter offers the better thermal stability as illustrated in TGA study showing the stabilizing effect of the ketone groups in the hard segments of PU. It would subsequently be interesting to extend the study of the  $\alpha$ -hydroxyketone polyols to flexible polyurethane foams.

## Acknowledgments

This work was funded by the SAS PIVERT, within the frame of the French Institute for the Energy Transition (Institut pour la Transition Énergétique (ITE) P.I.V.E.R.T. ([www.institut-pivert.com](http://www.institut-pivert.com)) selected as an Investment for the Future (“Investissements d’Avenir”). This work was supported, as part of the Investments for the Future, by the French Government under the reference ANR-001-01. A special thanks to Dr Joël Couve for DSC analysis.

## VI) Conclusion

En collaboration avec l'équipe CASYENS (ICBMS), nous avons mis au point des matériaux thermodurcissables polyuréthanes à partir d'une nouvelle famille de polyols lipidiques bio-sourcés contenant une à trois fonctions  $\alpha$ -hydroxycétone. Synthétisés par un procédé vert par catalyse homogène et hétérogène, ces molécules  $\alpha$ -hydroxycétone ont démontré une meilleure réactivité avec une fonction isocyanate que leur homologue alcool simple. La présence de la cétone à proximité de la fonction alcool permet un gain en nucléophilie de cette dernière. De plus, l'acidité amplifiée de l'atome d'hydrogène de cette fonction alcool aide à activer le diisocyanate, déjà très électrophile. Réalisés sans ajout de catalyseur, les matériaux PU possèdent une certaine souplesse (quantifiée prochainement par nano-indentation), en particulier due au rôle de plastifiant interne des chaînes grasses pendantes positionnées en aval de la fonction uréthane (**Figure IV-34**), phénomène amplifié en présence de la fonction cétone. Les liaisons hydrogène présentes dans les segments durs des polyuréthanes sont par ailleurs, elles aussi, impactées et stabilisées par la présence de cette fonction cétone, permettant un gain en stabilité thermique du matériau, en particulier lors de la première étape de dégradation consistant en la rupture de la liaison uréthane. Augmentant la réactivité de formation des polyuréthanes, la souplesse et la stabilité thermiques des matériaux obtenus, ces monomères  $\alpha$ -hydroxycétone semblent alors être de bons candidats pour l'élaboration de mousses PU souples, projet actuellement en perspective pour de nouveaux travaux.



**Figure IV-34 : Influence de la fonction  $\alpha$ -hydroxycétone lors de l'élaboration de matériaux PU, schéma récapitulatif**

## Références

- 1 Bayer, O. Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane). *Angewandte Chemie* **59**, 257-272, (1947).
- 2 H.W.Carothers, U. P., 2130947, 1938. Diamine-dicarboxylic acid salts and process of preparing same
- 3 H.W.Carothers, U. P., 2130948, 1938. Synthetic fiber.
- 4 H.W.Carothers, U. P., 2130523, 1938. Linear polyamides and their production.
- 5 Petrović, Z. S. Polyurethanes from Vegetable Oils. *Polymer Reviews* **48**, 109-155, (2008).
- 6 Cornille, A., Auvergne, R., Figovsky, O., Boutevin, B. & Caillol, S. A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. *Eur Polym J* **87**, 535-552, (2017).
- 7 Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E. & Natarajan, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**, (2012).
- 8 Allaudin, S. Somisetti, V. Ravinder, T. Rao, B. Narayan, R. Raju, K. One-pot synthesis and physicochemical properties of high functionality soy polyols and their polyurethane-Urea coatings. *Industrial Crops and Products* **85**, 361-371, (2016).
- 9 Karol, M. H. & Kramarik, J. A. Phenyl isocyanate is a potent chemical sensitizer. *Toxicology Letters* **89**, 139-146, (1996).
- 10 Gupta S., U. R., Cancer and p21 protein expression: in relation with isocyanate & toxicity in cultured mammalian cells, *Int J Pharm Res Bio-Sc.*, 2014, 20-28.
- 11 Merenyi S., REACH: Regulation (EC) No 1907/2006: Consolidated version (June 2012) with an introduction and future prospects regarding the area of Chemicals legislation: GRIN Verlag; 2012.
- 12 Cornille, A., Ecochard, Y., Blain, M., Boutevin, B. & Caillol, S. Synthesis of hybrid polyhydroxyurethanes by Michael addition. *Eur Polym J* **96**, 370-382, (2017).
- 13 Cornille, A. Guillet, C. Benyahya, S. Negrell, C. Boutevin, B. Caillol, S. Room temperature flexible isocyanate-free polyurethane foams. *Eur Polym J* **84**, 873-888, (2016).
- 14 Arnold, R. G., Nelson, J. A. & Verbanc, J. J. Recent advances in isocyanate chemistry *Chemical Reviews* **57**, 47-76, (1957).
- 15 Dyer, E., Glenn, J. F. & Lendrat, E. G. Kinetics of reactions of phenyl isocyanate with thiols *J. Org. Chem.* **26**, 2919-&, (1961).
- 16 Allen, M. A., Ivanovich, R. A., Polat, D. E. & Beauchemin, A. M. Synthesis of N-Oxyureas by Substitution and Cope-Type Hydroamination Reactions Using O-Isocyanate Precursors. *Organic Letters* **19**, 6574-6577, (2017).
- 17 Chen, Z., Yang, W., Yin, H. & Yuan, S. Kinetics of water–isocyanate reaction in N,N-dimethylformamide. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **25**, 1435-1441, (2017).
- 18 Ming-Chow, C. & Show-An, C. Kinetics and mechanism of urethane reactions: Phenyl isocyanate–alcohol systems. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **25**, 2543-2559, (1987).
- 19 Delebecq, E., Pascault, J.-P., Boutevin, B. & Ganachaud, F. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. *Chemical Reviews* **113**, 80-118, (2013).
- 20 Oertel, G. *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties.* (1985).
- 21 Berthier, J.-C. Polyuréthane PUR. (2009).
- 22 Sridaeng, D., Jitree, W., Thiampanya, P. & Chantarasiri, N. Preparation of rigid polyurethane foams using low-emission catalysts derived from metal acetates and ethanolamine. *e-Polymers* **16**, 265-275, (2016).

- 23 Qiwen, H. & W., U. M. Kinetics and mechanisms of catalyzed and noncatalyzed reactions of OH and NCO in acrylic polyol–1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI) polyurethanes. VI. *J Appl Polym Sci* **86**, 2322-2329, (2002).
- 24 Luo, S. G. Tan, H.M. Zhang, J.G. Wu, Y.J. Pei, F.K. Meng, X.H. Catalytic mechanisms of triphenyl bismuth, dibutyltin dilaurate, and their combination in polyurethane-forming reaction. *J Appl Polym Sci* **65**, 1217-1225, (1997).
- 25 Ahmad, I., Zaidi, J. H., Hussain, R. & Munir, A. Synthesis, characterization and thermal dissociation of 2-butoxyethanol-blocked diisocyanates and their use in the synthesis of isocyanate-terminated prepolymers. *Polym Int* **56**, 1521-1529, (2007).
- 26 Korah Bina, C., Kannan, K. G. & Ninan, K. N. DSC study on the effect of isocyanates and catalysts on the HTPB cure reaction. *J. Therm. Anal. Calorim.* **78**, 753-760, (2004).
- 27 Bloodworth, A. J. & Davies, A. G. N-stannylcarbamates, and their role as possible intermediates in formation of urethanes. *Proceedings of the Chemical Society of London*, 264- & (1963).
- 28 Coutelier, O. El Ezzi, M. Destarac, M. Bonnette, F. Kato, T. Baceiredo, A. Sivasankarapillai, G. Gnanou, Y. Taton, D N-Heterocyclic carbene-catalysed synthesis of polyurethanes. *Polymer Chemistry* **3**, 605-608, (2012).
- 29 Bresolin, D. Valerio, A. de Oliveira, D. Lenzi, M. Sayer, C. de Araujo, P. H. H. Polyurethane Foams Based on Biopolyols from Castor Oil and Glycerol. *J. Polym. Environ.* **26**, 2467-2475, (2018).
- 30 Palaskar. V. Boyer A. Cloutet E. Le Meins J-F. Gadenne B. Alfos C. Farcet C. Cramail H. Original diols from sunflower and ricin oils: Synthesis, characterization, and use as polyurethane building blocks. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **50**, 1766-1782, (2012).
- 31 Desroches, M., Caillol, S., Lapinte, V., Auvergne, R. & Boutevin, B. Synthesis of Biobased Polyols by Thiol–Ene Coupling from Vegetable Oils. *Macromolecules* **44**, 2489-2500, (2011).
- 32 González-Paz R. J. Lluch C. Lligadas G. Ronda J. C. Galià M. Cádiz V. A green approach toward oleic- and undecylenic acid-derived polyurethanes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **49**, 2407-2416, (2011).
- 33 Dien, P. P., Vincent, L., Yann, R. & Jean-Jacques, R. Lipidic polyols using thiol-ene/yne strategy for crosslinked polyurethanes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **52**, 1597-1606, (2014).
- 34 O. Türünc, M. A. R. M., *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 1822–1826.
- 35 Kong, X., Liu, G., Qi, H. & Curtis, J. M. Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols. *Progress in Organic Coatings* **76**, 1151-1160, (2013).
- 36 Alisa, Z., Charlene, L., Wei, Z. & S., P. Z. Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **42**, 809-819, (2004).
- 37 Shida, M., Songping, Z., Zhiguo, S. & Ping, W. A novel vegetable oil–lactate hybrid monomer for synthesis of high-Tg polyurethanes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **48**, 243-250, (2010).
- 38 Caillol S. Desroches M. Boutevin G. Loubat C. Auvergne R. Boutevin B. Synthesis of new polyester polyols from epoxidized vegetable oils and biobased acids. *Eur J Lipid Sci Tech* **114**, (2012).
- 39 Petrović, Z. S., Zhang, W. & Javni, I. Structure and Properties of Polyurethanes Prepared from Triglyceride Polyols by Ozonolysis. *Biomacromolecules* **6**, 713-719, d (2005).
- 40 Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M. & Cádiz, V. Novel Silicon-Containing Polyurethanes from Vegetable Oils as Renewable Resources. Synthesis and Properties. *Biomacromolecules* **7**, (2006).
- 41 Galbis, J. A., García-Martín, M. d. G., de Paz, M. V. & Galbis, E. Synthetic Polymers from Sugar-Based Monomers. *Chemical Reviews* **116**, 1600-1636, (2016).

- 42 Furmeier, S. & Metzger, J. O. Synthesis of new heterocyclic fatty compounds. *Eur. J. Org. Chem.*, 885-893 (2003).
- 43 Deruer, E., Duguet, N. & Lemaire, M. Thiazolylidene-Catalyzed Cleavage of Methyl Oleate-Derived  $\alpha$ -Hydroxy Ketone to the Corresponding Free Aldehydes. *ChemSusChem* **8**, 2481-2486, (2015).
- 44 Louis, K. Vivier, L. Clacens, J. M. Brandhorst, M. Dubois, J. L. Vigier, K. D. Pouilloux, Y. Sustainable route to methyl-9-hydroxononanoate (polymer precursor) by oxidative cleavage of fatty acid methyl ester from rapeseed oil. *Green Chemistry* **16**, 96-101, (2014).
- 45 Holde D. Marcusson J. Oxydation von Oelsäure durch Permanganat bei Gegenwart geringer Mengen Alkali. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **36**, 2657-2662, (1903).
- 46 Cramp, W. A., Julietti, F. J., McGhie, J. F., Rao, B. L. & Ross, W. A. Aliphatic acids .1. Some aliphatic ketol-acids and related compounds. *Journal of the Chemical Society*, 4257-4263, (1960).
- 47 Cohen, T. & Tsuji, T. Oxidation of epoxides by dimethyl sulfoxide- a simple synthesis of  $\alpha$ -hydroxy ketones. *J. Org. Chem.* **26**, 1681-&, (1961).
- 48 Brousse, E. & Lefort, D. Oxydation depoxystearate de methyle en acyloine par le dimethylsulfoxide. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences* **261**, 1990-& (1965).
- 49 Santosusso, T. M. & Swern, D. Chemistry of epoxides. 31. acid-catalyzed reactions of epoxides with dimethyl-sulfoxide. *J. Org. Chem.* **40**, 2764-2769, (1975).
- 50 Khan, N. A., Deatherage, F. E. & Brown, J. B. The preparation of stearic acid and methyl dideutero-oleate, and certain of their derivatives *J. Am. Oil Chem. Soc.* **28**, 27-31, (1951).
- 51 McGhie, J. F. Some transformations of the 9-10 dihydroxystearic and 13-14 dihydroxybehenic acids. *Chem. Ind.*, 131-132 (1954).
- 52 Vu, N. D., Guicheret, B., Duguet, N., Metay, E. & Lemaire, M. Homogeneous and heterogeneous catalytic (dehydrogenative) oxidation of oleochemical 1,2-diols to  $\alpha$ -hydroxyketones. *Green Chemistry* **19**, 3390-3399, (2017).
- 53 Jang, S.-H., Kim, D.-H., Park, D. H., Kim, O. Y. & Hwang, S.-H. Construction of sustainable polyurethane-based gel-coats containing poly( $\epsilon$ -caprolactone)-grafted lignin and their coating performance. *Progress in Organic Coatings* **120**, 234-239, (2018).
- 54 Patil, C. K. Rajput, S. D. Marathe, R.J. Kulkarni, R. D. Phadnis, H. Sohn, D. Mahulikar, P.P. Gite, V. V. Synthesis of bio-based polyurethane coatings from vegetable oil and dicarboxylic acids. *Progress in Organic Coatings* **106**, 87-95, (2017).
- 55 Raghunanan, L. C. Fernandez-Prieto, S. Martínez, I. Valencia, C. Sánchez, M. C. Franco, J. M. Molecular insights into the mechanisms of humidity-induced changes on the bulk performance of model castor oil derived polyurethane adhesives. *Eur Polym J* **101**, 291-303, (2018).
- 56 Xie, L. Li, W. Liu, Z. Wang, X. Guo, H. Wang, R. Guo, X. Li, C. Jia, X. Underwater polyurethane adhesive with enhanced cohesion by postcrosslinking of glycerol monomethacrylate. *J Appl Polym Sci* **135**, 46579, (2018).
- 57 Jiang, T. Wang, W. J. Yu, D. H. Huang, D. Wei, N. Hu, Y. Huang, H. Synthesis and characterization of polyurethane rigid foams from polyether polyols with isosorbide as the bio-based starting agent. *J. Polym. Res.* **25**, (2018).
- 58 Prociak, A., Malewska, E., Kurańska, M., Bąk, S. & Budny, P. Flexible polyurethane foams synthesized with palm oil-based bio-polyols obtained with the use of different oxirane ring opener. *Industrial Crops and Products* **115**, 69-77, (2018).
- 59 Edyta, H. B., A. Ozimek, J. Raftopoulos, Ko. N. Wroński, S. Tarasiuk, J. Pielichowski, J. Leszczyńska, A. Pielichowski, K. Rigid polyurethane foams reinforced with disilanolisobutyl POSS: Synthesis and properties. *Polymers for Advanced Technologies* **29**, 1879-1888, (2018).
- 60 Tale, N. V., Jagtap, R. N. & Tathe, D. S. An efficient approach for the synthesis of thermoset polyurethane acrylate polymer and its film properties. *Des. Monomers Polym.* **17**, 147-155, (2014).

- 61 Kong, X., Liu, G. & Curtis, J. M. Novel polyurethane produced from canola oil based poly(ether ester) polyols: Synthesis, characterization and properties. *Eur Polym J* **48**, 2097-2106, (2012).
- 62 Duldner, M. Bartha, E. Iancu, S. Capitanu, S. Nica, S. Garea, S. Polyester-ether Polyols for Rigid Polyurethane Foams, Prepared from PET Wastes by a Clean Method. *Mater. Plast.* **53**, 347-353 (2016).
- 63 Datta, J., Kosiorek, P. & Włoch, M. Synthesis, structure and properties of poly(ether-urethane)s synthesized using a tri-functional oxypropylated glycerol as a polyol. *J. Therm. Anal. Calorim.* **128**, 155-167, (2017).
- 64 Marcano, A. Fatyeyeva, K. Koun, M. Dubuis, P. Grimme, M. Marais, S. Barrier behavior of biomedical polyurethanes: relationship of structure, morphology and properties. *Biointerface Res. Appl. Chem.* **8**, 3324-3334 (2018).
- 65 Parcheta, P. & Datta, J. Structure-rheology relationship of fully bio-based linear polyester polyols for polyurethanes - Synthesis and investigation. *Polym Test* **67**, 110-121, (2018).
- 66 Alam, M., Akram, D., Sharmin, E., Zafar, F. & Ahmad, S. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. *Arabian Journal of Chemistry* **7**, 469-479, (2014).
- 67 Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M. & Cádiz, V. Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current State-of-the-Art. *Biomacromolecules* **11**, 2825-2835, (2010).
- 68 Biswas, A., Adhvaryu, A., Gordon, S. H., Erhan, S. Z. & Willett, J. L. Synthesis of Diethylamine-Functionalized Soybean Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **53**, 9485-9490, (2005).
- 69 Andrew, G., Youngjin, C. & S., P. Z. Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **38**, 3900-3910, (2000).
- 70 S., P. Z., Andrew, G. & Wei, Z. Structure and properties of polyurethanes based on halogenated and nonhalogenated soy-polyols. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **38**, 4062-4069, d (2000).
- 71 Zieleniewska, M. Leszczyński, M. K. Kurańska, M. Prociak, A. Szczepkowski, L. Krzyżowska, M. Ryszkowska, J. Preparation and characterisation of rigid polyurethane foams using a rapeseed oil-based polyol. *Industrial Crops and Products* **74**, 887-897, (2015).
- 72 Zhang, L., Jeon, H. K., Malsam, J., Herrington, R. & Macosko, C. W. Substituting soybean oil-based polyol into polyurethane flexible foams. *Polymer* **48**, 6656-6667, d (2007).
- 73 Chattopadhyay, D. K. & Webster, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science* **34**, 1068-1133, (2009).
- 74 Zhang, L., Zhang, M., Hu, L. & Zhou, Y. Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flame retardant polyols. *Industrial Crops and Products* **52**, 380-388, (2014).





# Méthodes



# Méthodes

---

## I) Matériel et méthodes de synthèse

### 1- Synthèse des plastifiants

La synthèse des plastifiants se déroule en deux étapes (**Chapitre 1**) :

#### **Estérification**

Différents acides (acide acétique, myristique et oléique) ont été utilisés en suivant le même protocole. Dans un ballon, on ajoute à un mélange de cardanol (1 éq), d'acide (1 éq), du DMAP (0,5 éq) et de l'EDC (2 éq). Le mélange est agité à température ambiante pendant 4h. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM) (**renvoie CCM**). Une fois la réaction terminée, le résidu est dissous dans l'acétate d'éthyle et est lavé trois fois avec de l'eau. Le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit est ensuite purifié sur colonne de silice avec comme éluant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle 95:5 (**renvoie Colonne de silice**). Le produit obtenu (CEx) est ensuite caractérisé par RMN.

#### **Epoxydation**

Le produit obtenu par estérification (CEx) (1 éq), de l'acide formique (3 éq), de l'acide sulfurique (0,01 éq) sont mélangés dans un ballon à 50 °C. Le peroxyde d'oxygène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est ajouté au mélange, goutte-à-goutte pour 2 éq par double liaison à époxyder. Le mélange est agité pendant 3 h à 60 °C. A la fin de la réaction, l'eau est retirée du mélange par extraction liquide-liquide eau-acétate d'éthyle. La phase organique est lavée trois fois avec de l'eau puis séchée avec du MgSO<sub>4</sub>. Le solvant de la phase organique est retiré par évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit obtenu (CExEp) est ensuite caractérisé par RMN.

### 2- Elaboration des films plastifiés

Les films de PVC ont été formulés en mélangeant du PVC avec différents plastifiants à différents ratio massiques. Après agitation pendant 5 min à température ambiante, un plastisol se forme. Ce dernier est étalé sur une plaque de verre à l'aide d'un applicateur de film Elcometer 3580 afin de réaliser des films de 0,3 mm d'épaisseur. La plaque est ensuite

mise à l'étuve pendant 10 min à 190 °C. Les films de PVC sont aussi refroidis à température ambiante pendant une heure avant caractérisation.

### **3- Synthèse d'une résine phénolique**

La synthèse des résines phénoliques se fait en deux étapes. En premier lieu, on réalise la synthèse du prépolymère en mélangeant les deux précurseurs cardanol (1 éq) et le nonanal (0,5 éq) avec le catalyseur l'APTS (0,05 éq) dans un ballon. On agite la solution pendant 3h à 120°C jusqu'à obtenir un prépolymère marron visqueux. Dans un second temps, on verse le prépolymère dans un bécher, à 60 °C sous agitation pour baisser sa viscosité et on y ajoute la quantité de nonanal voulue pour la réticulation du matériau. On agite le temps d'avoir une solution homogène et on coule aussitôt cette solution dans une coupelle en aluminium. On place ensuite la coupelle, à plat, dans une étuve sous vide Heraeus de Thermo-scientific à 80 °C pendant une heure et demi. Après vérification de la qualité du moulage, on augmente ensuite la température à 100 °C. Après trois heures et demi, on vérifie s'il y a la présence de bulles, puis on augmente la température de l'étuve à 160 °C en coupant le vide. On laisse réagir à l'étuve pendant 72h. La résine est prête et peut être sortie de l'étuve.

### **4- Extrudeuse et Presse à chaud**

Les travaux présentés dans ce rapport ont été effectués en milieu fondu, en utilisant la micro-extrudeuse HAAKE MiniLab II (Thermo Scientific). Avant l'extrusion, le PLA est séché dans une étuve sous vide à 50 °C pendant 24 h. Les grains de PLA sont ensuite introduits dans l'extrudeuse et fondus à 160 °C sous agitation, à une vitesse de 20 rpm. Le plastifiant est ensuite introduit dans l'extrudeuse. On laisse agiter le mélange 15 min puis on récupère le PLA extrudé dans un bécher.

Le PLA extrudé est ensuite refroidi à température ambiante. Le PLA est posé sur une plaque en aluminium, dans un moule carré de 10 cm x 10 cm et de 1 mm d'épaisseur. On met alors la plaque sur la presse, préalablement chauffée à 160 °C. Le PLA est ensuite pressé sous la forme d'une plaque. Cette plaque de PLA est alors découpée en bande de 1 cm \* 10 cm et 1 mm d'épaisseur.

## 5- Chromatographie préparative sur colonne de silice

Les plastifiants ont été purifiés sur colonne à base de silice en utilisant un mélange cyclohexane-acétate d'éthyle 95/5 comme éluant. La réalisation d'une colonne suit certaines règles pour permettre une séparation efficace. On place tout d'abord un morceau de coton au fond de la colonne. On rajoute un demi centimètre du sable environ au-dessus du coton, afin que la phase stationnaire ne puisse pas s'échapper de la colonne. On mélange dans un erlenmeyer la silice et le mélange de solvant éluant utilisé. Le gel ainsi formée, liquide, est introduit lentement dans la colonne. On rince avec l'éluant et on le laisse s'écouler. Une fois la colonne remplie, on rajoute un demi centimètre de sable en tête de colonne au-dessus de la surface de silice, après s'être assuré que cette dernière était plane. Cette couche permet de réaliser des dépôts et d'ajouter de l'éluant sans perturber la surface de silice, ce qui empêcherait une bonne séparation (**Figure M-1**). On stabilise la colonne en faisant passer trois volumes de colonne de l'éluant. On peut réutiliser le mélange de solvant récupéré en fin de colonne tant qu'aucun produit n'a été déposé sur le sable. On s'assure régulièrement de ne pas assécher la phase stationnaire, en vérifiant qu'il reste toujours de l'éluant au niveau du sable. On peut ensuite déposer doucement, à l'aide d'une pipette pasteur, le produit à purifier.

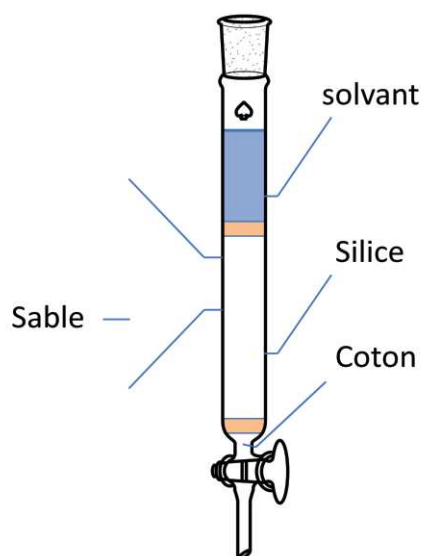


Figure M-1 : Schéma d'une colonne de silice

On commence la colonne en faisant couler le produit à l'intérieur. Une fois le sable sec, on ajoute lentement l'éluant et l'on peut commencer à réaliser la séparation. Les fractions de colonne sont récupérées dans différents tubes et les espèces sont identifiées à l'aide de CCM. Une fois les fractions obtenues, elles sont concentrées par évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif. Une RMN est ensuite réalisée pour identifier chaque fraction.

## II) Caractérisations structurales

### 1- Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince est réalisée sur des plaques de silice avec pour éluant un mélange cyclohexane / acétate d'éthyle (80/20, v/v). Les différents composés sont visualisés par deux méthodes différentes : par détection UV à l'aide d'un révélateur UV à une longueur d'onde de 365 nm ou après immersion de la plaque de silice dans une solution révélatrice à base de vanilline puis chauffage à 200 °C pendant quelques min. Les spots obtenus sont alors comparés aux réactifs de départ.

#### **Préparation de la solution révélatrice de vanilline**

Dans un bécher, ajouter 2 mL d'acide sulfurique à 200 mL d'éthanol à 96%. Ajouter 1 g de vanilline et agiter jusqu'à dissolution complète. La solution est prête et est conservée à l'abri de la lumière.

### 2 -Analyse spectroscopique (FTIR)

Les spectres FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) ont été enregistrés avec un spectromètre Perkin-Elmer Spectrum 100 équipé d'une cellule ATR (*Attenuated Total Reflectance*) muni d'un cristal de ZnSe. La gamme de longueur d'onde étudiée est de 4 000 à 650  $\text{cm}^{-1}$ . Les suivis cinétiques FTIR ont été enregistrés sur spectromètre infra-rouge Nicolet Nexus en temps réel avec le logiciel d'acquisition OMNIC. Les échantillons sont placés entre deux pastilles de KBr et le suivi cinétique est réalisé à 80 °C pendant 140 min.

### 3- Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique ont été effectuées sur un appareil équipé d'un détecteur à indice de réfraction Waters 2410, une pompe HPLC Waters et de colonnes PL gel Mixed D 5  $\mu\text{m}$  (7,5 x 300 mm). Le chloroforme (0,1% toluène) est utilisé comme solvant à 70 °C avec un débit de 0,8 mL/min, la calibration a été réalisée avec des standards de polystyrène (gamme de masses moléculaires comprise entre 162 et 1 238 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Le logiciel d'acquisition est Cirrus GPC 3.2 (Agilent technologies). L'échantillon injecté a été préparé à l'aide d'une solution de chloroforme (0,1% de toluène) à une

concentration de 10 mg/mL et chaque échantillon est filtré à travers un filtre PTFE de 0,2  $\mu$ m avant injection.

#### 4- Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés selon les cas par un spectromètre Bruker Avance III à 600 MHz muni d'une sonde QXI avec le logiciel TOPSPIN 3.0, avec un spectromètre Bruker avance I à 300 MHz muni d'une sonde QP avec le logiciel XWIN-NMR 2.1 ou avec un spectromètre Bruker Avance DRX 400 à 400 MHz à 20°C. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ). Les déplacements chimiques sont référencés par rapport au pic du signal du  $\text{CDCl}_3$  à 7,26 ppm. Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés selon le cas à 150,9 MHz avec un spectromètre Bruker Avance III ou à 75,47 MHz avec un spectromètre Bruker Avance I à une température de 20 °C. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport au pic du signal du  $\text{CDCl}_3$  à 77 ppm.

##### - Calcul du nombre d'insaturations du cardanol

Le cardanol possède une chaîne alkyle sur laquelle il peut y avoir entre aucune et trois insaturations. Quand on parle de cardanol, on parle d'un mélange de ses quatre composés possibles. A l'aide de la RMN, il est possible d'évaluer, le nombre d'insaturations moyen par chaîne alkyle du cardanol ainsi que la proportion de ses quatre composés dans le mélange.

Si on appelle le cardanol saturé x, avec une double liaison y, avec deux doubles liaisons z et avec trois doubles liaisons w, on peut établir les équations suivantes en fonction des intégrales des protons correspondant à ces configurations (**Figure M-2**).



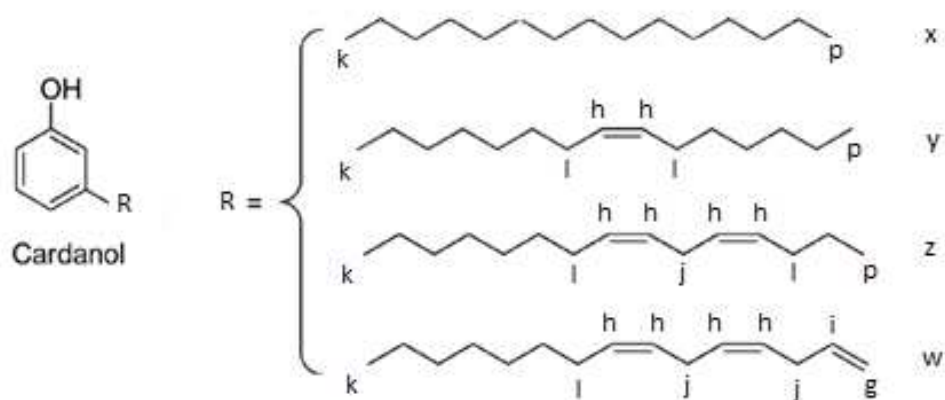


Figure M-2 : Composition chimique du cardanol

Cinq équations suffisent alors à déterminer le pourcentage de x, y, z et w dans le mélange.

$$i = g/2 = w$$

$$k = 2x + 2y + 2z + 2w$$

$$l = 4y + 4z + 2w$$

$$p = 3x + 3y + 3z$$

$$j = 2z + 4w$$

On peut alors en déduire grâce à ce spectre RMN (**Figure M-3**) que la composition du cardanol est 4% de chaîne saturée (x), 41% de monoène (y), 20 de diène (z) et 35 % de triène (w)

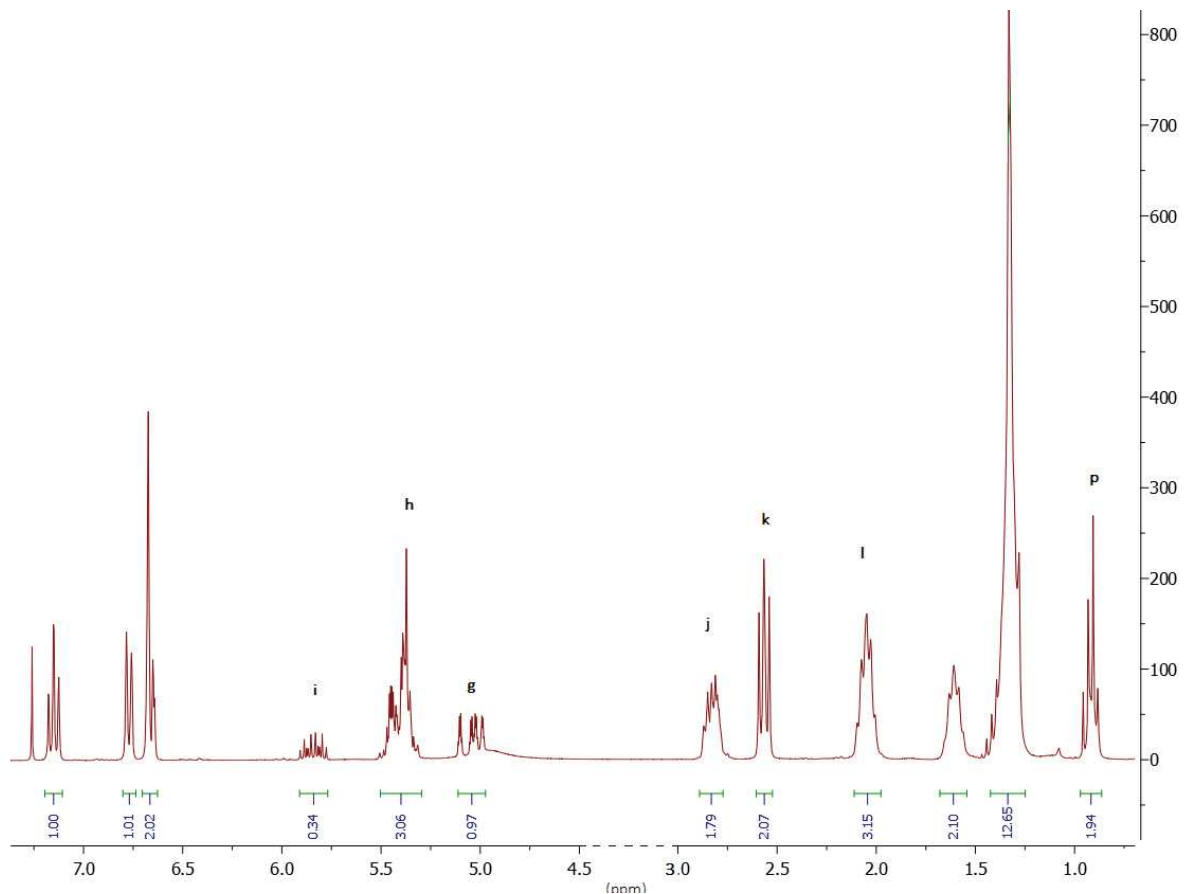


Figure M-3 : Spectre RMN du cardanol

Pour calculer le nombre d'insaturations moyen ( $N_{\text{imoy}}$ ), il suffit de faire la moyenne du nombre d'insaturations fournis par chaque composé en fonction du pourcentage de ces derniers présents dans le mélange. Ici on a :

$$N_{\text{imoy}} = (x \times 0) + (y \times 1) + (z \times 2) + (w \times 3) = 1,86$$

## 5- Taux de gonflement et fraction d'insoluble

La mesure du taux de gonflement ( $Q$ ) et de fraction d'insoluble ( $I_r$ ) est réalisée en deux étapes. Une première étape consiste à totalement immerger dans un tube à hémolyse contenant un solvant le polymère de masse connue notée masse initiale ( $m_i$ ). Après 24h, le polymère gonflé du solvant est retiré et pesé. On note alors sa masse humide ( $m_{\text{wet}}$ ). On place ensuite le polymère dans une capsule en aluminium et on le fait sécher 24h à 60 °C sous étuve. On pèse de nouveau le polymère et on retient sa masse sèche ( $m_{\text{dry}}$ ).

Le taux de gonflement ( $Q$ ) est calculé à partir des masses sèches et humides du polymère en suivant l'équation 1 :

$$\text{Equation 1 : } Q = \frac{(m_{wet} - m_{dry})}{m_{dry}}$$

La fraction d'insoluble ( $I_r$ ) est calculée à partir des masses initiale et sèche du polymère en suivant l'équation 2 :

$$\text{Equation 2 : } I_r = 100x \frac{m_{dry}}{m_{ini}}$$

### III) Analyses thermiques

#### 1- Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique des échantillons a été mesurée à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique Q50 de TA Instruments. Les expériences ont été réalisées sous flux d'air ( $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) de la température ambiante à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  en suivant une rampe de température de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le logiciel utilisé pour traiter les données est TA Universal Analysis 2000. Les produits de dégradation ont été identifiés à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique STA SS9 F1 Jupiter couplé à un spectromètre de masse GMS 403 D Aëolos (ATG-MS) de NETZCH.

#### 2- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses DSC ont été effectuées sur un appareil Mettler Toledo Star1. Les mesures sont réalisées dans une capsule trouée en aluminium placée sur la cellule de mesure et une seconde capsule vide sert de référence. Les analyses sont réalisées en mode dynamique avec une rampe de température allant de  $-100$  à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et sont traitées avec le logiciel STARE.

### IV) Analyses mécaniques

#### 1- Traction

Les mesures de traction ont été réalisées à l'aide d'un appareil Instron 3366L5885 et traitées par le logiciel Bluehill 3. Pour les films plastiques, les mesures ont été faites conformément à la norme ISO 527-3 concernant les films plastiques inférieurs à  $1 \text{ mm}$  d'épaisseur. Les films

plastifiés sont découpés en 10 éprouvettes de 1,5 x 10 cm qui sont ensuite placés entre les mors de traction de l'appareil, à une distance initiale de 5 cm. La vitesse de traction est de 200 mm.min<sup>-1</sup> et la cellule de force utilisée est de 10 kN. Pour les monolithes phénoliques, les échantillons se présentent sous la forme d'altère de 8 cm de longueur totale, 1,2 cm x 1,2 cm pour la partie large, 2,5 cm x 0,3 mm pour la partie la plus fine. L'échantillon est placé entre les mors sur les languettes les plus larges et la vitesse de traction est de 20 mm.min<sup>-1</sup>.

## 2- Analyse mécanique dynamique (DMA)

Afin de mesurer les valeurs de  $T\alpha$  des matériaux, des analyses mécaniques dynamiques ont été réalisées à l'aide de la DMA 242 E Artemis de NETZCH équipée d'un porte échantillon pour test en traction. Les mesures ont été réalisées de -100 à 100 °C à une vitesse de 2 °C.min<sup>-1</sup> et chaque mesure a été répétée 3 fois par échantillon.

## 3- Dureté

La dureté a été mesurée à l'aide d'un duromètre shore A (HBA 100-0) de la marque Sauter. Les mesures sont répétées au moins cinq fois par échantillons.

## V) Rhéologie

Des essais de rhéologie ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre Anton Paar MCR 302 équipé d'un système cylindrique coaxial et d'un système de refroidissement thermostaté. Les mesures ont été réalisées à 80 °C pendant 5000 s afin de déterminer le point de gel des résines, c'est-à-dire le point de croisement des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$ .

## VI) Angle de contact

Les mesures ont été réalisées avec un appareil DIGIDROP modèle FAST/60 de GBX à température ambiante et équipé d'un distributeur de liquide automatique. Une goutte de 4 mL d'eau milliQ ou de diiodométhane est placée sur la surface du matériau et est enregistrée par une caméra couplée à l'appareil. L'angle de contact est déterminé à l'aide de l'équation de

Young-Laplace. Par soucis de reproductibilité, les mesures sont répétées cinq à six fois par échantillon.

## VII) Calcul d'économie d'atome et du facteur E

Dans une démarche basée sur la chimie verte, nous proposons d'évaluer les synthèses de chaque chapitre à l'aide de deux outils présentés dans le chapitre bibliographique (**Chapitre 1**). L'économie d'atome (AE) et le facteur E (E) :

$$\text{-Economie d'atome : } AE = \frac{\sum m_{\text{produit}}}{\sum m_{\text{réactif}}}$$

$$\text{-Facteur E : } E = \frac{\sum m_{\text{déchet}}}{m_{\text{produit}}}$$

Plus AE est proche de 100% et E est proche de 0, plus la réaction est considérée comme verte.

### Calcul pour le Chapitre 2

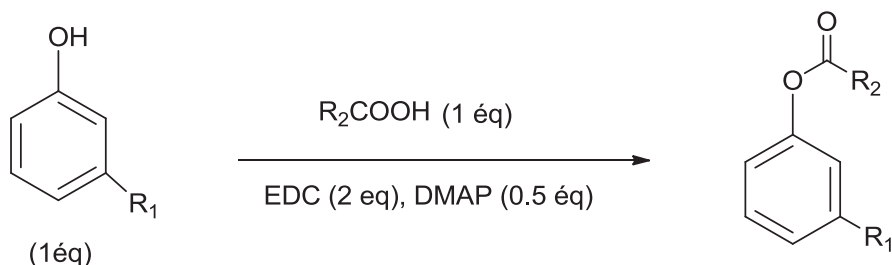


Figure M-4 : Schéma réaction de la réaction d'estérification du cardanol

#### Calcul d'AE pour la réaction d'estérification (Figure M-4)

$$AE_{\text{estérification}} = \frac{\sum m_{\text{produit}}}{\sum m_{\text{réactif}}} = \frac{1 \times M_{CEX}}{(Nb_{eq} \times M_{DMAP}) + (Nb_{eq} \times M_{EDC}) + (Nb_{eq} \times M_{Cardanol}) + (Nb_{eq} \times M_{Acide})}$$

Avec  $Nb_{eq}$  le nombre d'équivalent.

#### Calcul du Facteur E pour la réaction d'estérification :

$$E_{\text{estérification}} = \frac{\sum m_{\text{déchet}}}{m_{\text{produit}}} = \frac{((Nb_{eq} \times M_{DMAP}) + (Nb_{eq} \times M_{EDC}) + ((1-R) \times ((Nb_{eq} \times M_{Cardanol}) + (Nb_{eq} \times M_{Acide}))))}{R \times Nb_{eq} \times M_{CEX}}$$

Avec R le rendement de la réaction.

Le résultat des calculs pour chaque produit obtenu est résumé dans le tableau suivant (Tableau M-1) :

Tableau M-2 : Résultat du calcul de AE et du facteur E pour la réaction d'estérification du cardanol

	CE2	CE14	CE18 :1
AE (%)	50	60	62
$E_R$	2.1	1.52	0.86
$E_{R=100\%}$	0.98	0.66	0.60

Au vu des résultats, on remarque qu'il est possible d'améliorer la valeur de AE. Elle est principalement due à l'utilisation de la DMAP et de l'EDC. De plus, ces produits peuvent présenter un potentiel caractère toxique. On peut donc penser à d'autres techniques d'estérification, comme l'utilisation de lipase réutilisable après réaction.

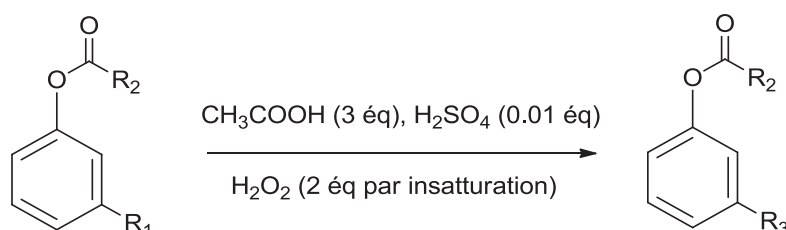


Figure M-5 : Schéma réaction de la réaction d'époxydation de CEx

Calcul d'AE pour la réaction d'époxydation (Figure M-5) :

$$AE_{\text{époxydation}} = \frac{\sum m_{\text{produit}}}{\sum m_{\text{réactif}}} = \frac{1 \times M_{\text{CExEp}}}{(Nb_{\text{eq}} \times M_{\text{H}_2\text{SO}_4}) + (Nb_{\text{eq}} \times M_{\text{CH}_3\text{COOH}}) + (Nb_{\text{eq}} \times Nb_{\text{ins}} \times M_{\text{H}_2\text{O}_2}) + (Nb_{\text{eq}} \times M_{\text{CEx}})}$$

Avec  $Nb_{\text{eq}}$  le nombre d'équivalent et  $Nb_{\text{ins}}$ , le nombre d'insaturation moyen de la molécule.

Calcul du Facteur E pour la réaction d'estérification :

$$E_{\text{époxydation}} = \frac{\sum m_{\text{déchet}}}{m_{\text{produit}}} = \frac{((Nb_{\text{eq}} \times M_{\text{H}_2\text{SO}_4}) + (Nb_{\text{eq}} \times M_{\text{CH}_3\text{COOH}}) + ((1-R)+1) \times (Nb_{\text{ins}} \times M_{\text{H}_2\text{O}_2}))}{R \times Nb_{\text{eq}} \times M_{\text{CExEp}} + ((1-R) \times Nb_{\text{eq}} \times M_{\text{CEx}})}$$

Avec R le rendement de la réaction. Ici le CEx non époxydé n'est pas considéré comme un déchet mais comme un produit car il sera utilisé ensuite, mélangé au CExEp.

Le résultat des calculs pour chaque produit obtenu est résumé dans le tableau suivant (Tableau M-2) :

Tableau M-3: Résultat du calcul de AE et du facteur E pour la réaction d'époxydation de CEx

	CE2	CE14	CE18 :1
AE (%)	63	71	68
E <sub>R</sub>	0.56	0.39	0.44
E <sub>R=100%</sub>	0.55	0.38	0.42

On remarque, ici, que les valeurs du facteur E sont faibles et que les valeurs de l'AE sont proches des 70%. Pour optimiser AE, il faudrait pour cela utiliser moins d'équivalents d'acide formique lors de la réaction.

### Calcul pour le Chapitre 3

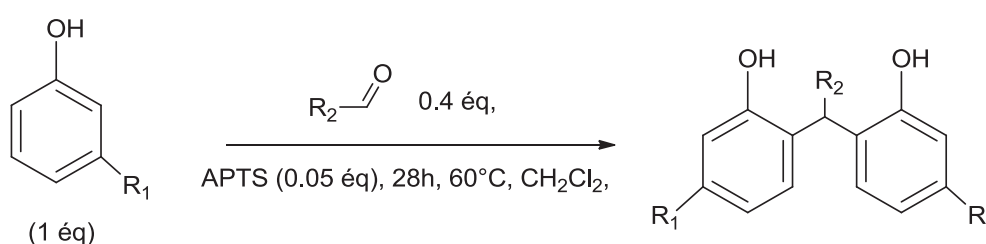


Figure M-6: Schéma réaction de la synthèse du dimère cardanol-nonanal

Calcul d'AE pour la synthèse du dimère cardanol-nonanal (Figure M-6) :

$$AE_{\text{dimère}} = \frac{\sum m_{\text{produit}}}{\sum m_{\text{réactif}}} = \frac{1 \times M_{\text{dimère}}}{(Nb_{\text{eq}} \times M_{\text{APTS}}) + (Nb_{\text{eq}} \times M_{\text{nonanal}}) + (Nb_{\text{eq}} \times M_{\text{Cardanol}})}$$

Avec  $Nb_{\text{eq}}$  le nombre d'équivalent.

Calcul du Facteur E pour la synthèse du dimère cardanol-nonanal :

$$E_{\text{dimère}} = \frac{\sum m_{\text{déchet}}}{m_{\text{produit}}} = \frac{((Nb_{\text{eq}} \times M_{\text{APTS}}) + (Nb_{\text{eq}} \times M_{\text{H}_2\text{O}}) + ((Nb_{\text{eq}} - Nb_{\text{eqconso}}) \times M_{\text{Cardanol}}))}{Nb_{\text{eq}} \times M_{\text{dimère}}}$$

Avec  $Nb_{\text{eqconso}}$  le nombre d'équivalent de cardanol consommé lors de la réaction.

$$Nb_{\text{eqconso}} = 2 \times Nb_{\text{eq nonanal}} = 2 \times 1 = 2$$

On obtient ici AE = 80% et E = 0.24 ce qui est un très bon résultat. Ici, les équivalents de nonanal ont été vus à la baisse dans l'objectif de réaliser un suivi cinétique. Tout le nonanal a

été converti. Si on extrapole cette réaction dans de parfaites conditions stœchiométriques, on atteint pour AE des valeurs de 97% et pour E de 0,03. Pour optimiser la réaction, il faudrait réfléchir comment substituer le solvant, ici le dichlorométhane, par un solvant moins toxique. On n'a pas besoin de calculer AE ou E pour la synthèse du polymère étant donné que la réaction se fait en masse et que l'on conserve tout ce qui est produit en fin de réaction, nous sommes dans un cas où  $AE = 100\%$  et  $E = 0$ . Il s'agit du même cas de figure pour les matériaux polyuréthane du Chapitre 4.





# Conclusion générale



## Conclusion générale

---

S'inscrivant dans un contexte économique et environnemental fort, l'objectif de cette thèse est d'apporter des propositions efficaces pour la **substitution** de molécules pétrosourcées dans la synthèse de matériaux polymères et l'**élaboration** de matériaux **totale**ment **bio-sourcés**. Pour ce faire, deux types de molécules plateforme provenant de ressources naturelles ont été utilisés : le **cardanol** et les **huiles végétales**, sous forme d'acides gras, de triglycérides et leurs dérivés. Un intérêt particulier a été porté sur la faible ou la **non toxicité** des molécules utilisées, ainsi que sur des méthodes de synthèse les plus **respectueuses** possible **de l'environnement**.

Au travers d'un **premier chapitre** exclusivement bibliographique, nous avons pu voir comment s'articulait et évoluait le concept qu'Anastas et Warner ont appelé la chimie verte. Il existe un **réel engouement** que ce soit chez les industriels ou les chercheurs académiques. Ce phénomène est notamment lié à une **prise de conscience** par l'Homme de son influence sur l'environnement. C'est ce changement d'orientation, lié à des vérités économiques et géopolitiques qui a permis aux molécules provenant **des ressources naturelles** de s'inscrire durablement dans le paysage de la chimie moderne des polymères. Parmi ces molécules provenant de ressources naturelles, le **cardanol** et les **huiles végétales** se sont révélés être de solides concurrents des produits issus du pétrole. En effet, possédant des insaturations, des cycles aromatiques, des fonctions acide, ester ou alcool, le cardanol et les produits dérivés des huiles végétales permettent de **nombreuses réactions** et **fonctionnalisations**. Ils sont utilisés dans des **synthèses ou des matériaux très variés**, allant des **polyuréthanes** aux **résines phénoliques**, en passant par **des additifs de formulation**.

Une des premières propositions de l'utilisation du **cardanol** et des **dérivés lipidiques** est présentée dans le **Chapitre 2**. L'objectif principal de ces travaux est de trouver des **plastifiants de substitution des phtalates**, molécules toxiques en cours d'interdiction, pour la plastification du PVC. Une génération de **plastifiants primaires** a été réalisée en utilisant une chimie simple, utilisant une réaction d'estérification et une réaction d'époxydation, transposable à l'échelle industrielle. Les PVC souples, s-PVC, obtenus à partir des additifs étudiés, et en particulier avec le **CE18:1Ep**, ont démontré de **meilleures propriétés mécaniques** et **stabilités thermiques** que ceux formulés avec les plastifiants commerciaux.

De plus, sur **CE18:1Ep** des tests **d'écotoxicité** et des tests sur la **perturbation endocrinienne** ont révélé, contrairement aux phtalates, **aucune influence** de la molécule sur la sécrétion d'hormones sexuelles mâles et femelles chez l'être humain. Des travaux de plastification **du PLA** ont, par ailleurs, été initiés et semblent apporter une **perspective intéressante**. Des travaux seront poursuivis sur cette voie. Il sera bon aussi, dans un avenir proche, de synthétiser des plastifiants à l'aide d'une chimie, à la fois facile d'accès et plus respectueuse des principes de la chimie verte (**voir calcul E et AE**).

Dans le **chapitre 3**, nous nous sommes intéressés à la synthèse de **matériaux phénoliques**. L'idée est ici, d'utiliser la chimie des résines phénoliques, connue depuis près d'un siècle, pour l'élaboration de **matériaux phénoliques souples** en **remplaçant les précurseurs d'origine**, le phénol et le formaldéhyde, par des **molécules bio-sourcées**. L'utilisation du **cardanol** et du **nonanal**, molécules **non toxiques** a permis d'obtenir dans des procédés en **accord avec la chimie verte**, des matériaux alliant la **résistance chimique** et la **stabilité thermique** des résines phénoliques. Leur souplesse est apportée par **plastification interne** des chaînes grasses présentes sur les deux précurseurs. Il a aussi été mis en évidence que la **souplesse** de ces résines phénoliques sans formaldéhyde est **ajustable** en faisant varier le taux de **nonanal** lors de la réticulation du polymère, faisant ici non plus office de précurseur des résines mais d'agent de réticulation. Une étude plus approfondie en utilisant d'autres synthons bio-sourcés est envisagée avec l'utilisation en plus du cardanol, de l'eugénol et d'autres aldéhydes biosourcés afin d'établir une relation structurepropriété de ces matériaux phénoliques. De plus, le **dimère bis-cardanol-nonanal** a pu être isolé, permettant d'entrevoir son éventuelle utilisation pour la synthèse de nouveaux monomères ou agents de réticulation.

Enfin, dans le **chapitre 4**, nous nous sommes focalisés sur des **polyols lipidiques** originaux possédant une **fonction  $\alpha$ -hydroxycétone** pour la synthèse de matériaux **polyuréthanes thermodurcissables**. Leur synthèse a récemment été développée par l'équipe CASYEN (ICBMS) en suivant une **voie verte** alliant des réactions d'époxydation et d'oxydation par catalyse homogène et hétérogène. Nous avons mis en évidence le léger **rôle accélérateur** de la fonction **cétone** sur la réactivité du groupement alcool, permettant par le jeu de liaisons d'hydrogène, **d'augmenter la nucléophilie** du polyol lipidique. Une fois le matériau synthétisé, on observe que cette fonction cétone génère au sein de la structure des interactions qui permettent **d'augmenter la stabilité thermique** du matériau, notamment lors

de sa première étape de dégradation. Elles permettent également **d'accroître la souplesse** des polyuréthanes grâce aux chaînes grasses lipidiques pendantes. Les polyols comportant des fonctions  **$\alpha$ -hydroxycétone** semblent être de bons candidats pour l'élaboration de **mousses polyuréthanes souples**, matériaux actuellement en cours d'étude. On peut aussi envisager, par la suite, la synthèse de toute une gamme de polyols  $\alpha$ -hydroxycétone lipidiques et l'étude de la relation structure-propriétés des polyuréthanes résultants.



# Annexes





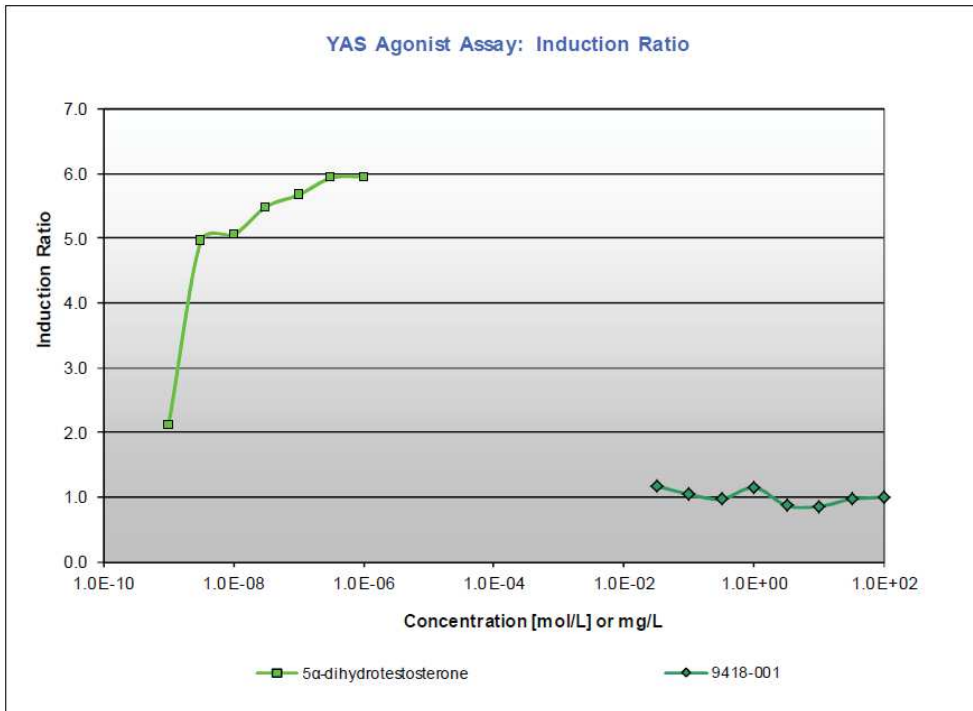
## Annexe 1: Supporting information of Non-endocrine disruptor effect for cardanol based plasticizer

Annexe 1-1: Composition of the alga medium solutions

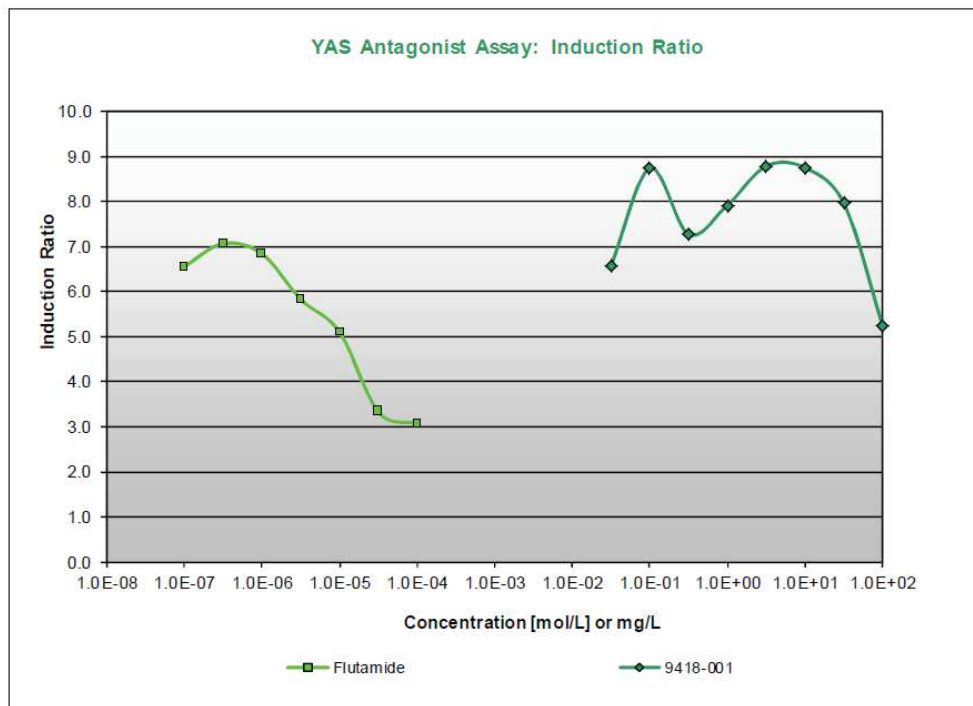
Solution 1		Solution 2		Solution 3		Solution 4	
Substance	Quantity (g.L <sup>-1</sup> )	Substance	Quantity (g.L <sup>-1</sup> )	Substance	Quantity (g.L <sup>-1</sup> )	Substance	Quantity (g.L <sup>-1</sup> )
NH <sub>4</sub> Cl	1.5	FeCl <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O	0.064	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.185	NaHCO <sub>3</sub>	50
MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	1.2	Na <sub>2</sub> EDTA, 2H <sub>2</sub> O	0.1	MnCl <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O	0.415		
MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	1.5			ZnCl <sub>2</sub>	0.003		
CaCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	1.8			CoCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	0.0015		
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.16			CuCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	0.00001		
				Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	0.007		

Annexe 1-2: Composition of the daphnia medium solution

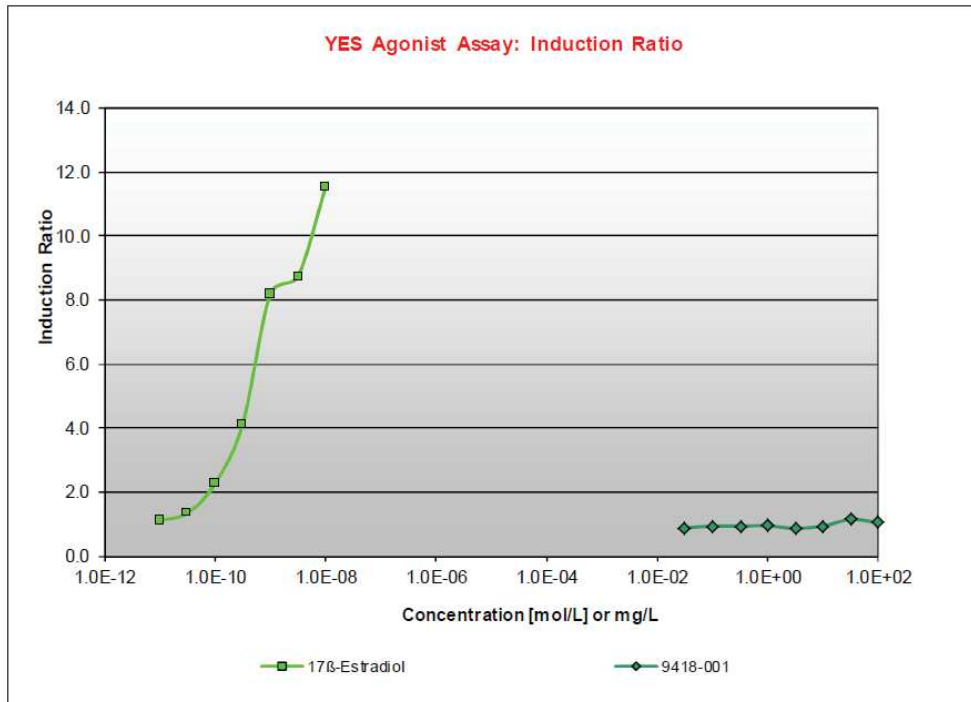
Substance	amount
NaHCO <sub>3</sub>	2.0 g
CaCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	2.6 g
MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	1.48 g
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.26 g
Water	10 L



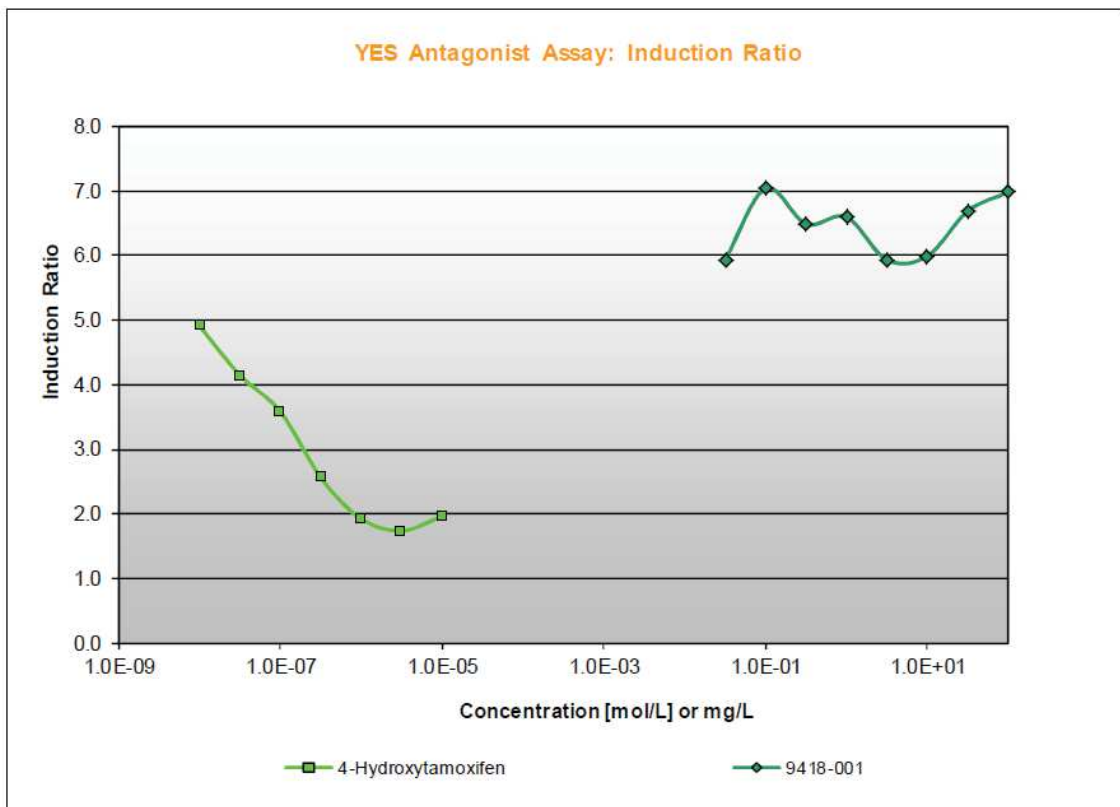
Annexe 1-3. YAS agonist assay on CEC18:1Ep



Annexe 1-4. YAS antagonist assay on CEC18:1Ep

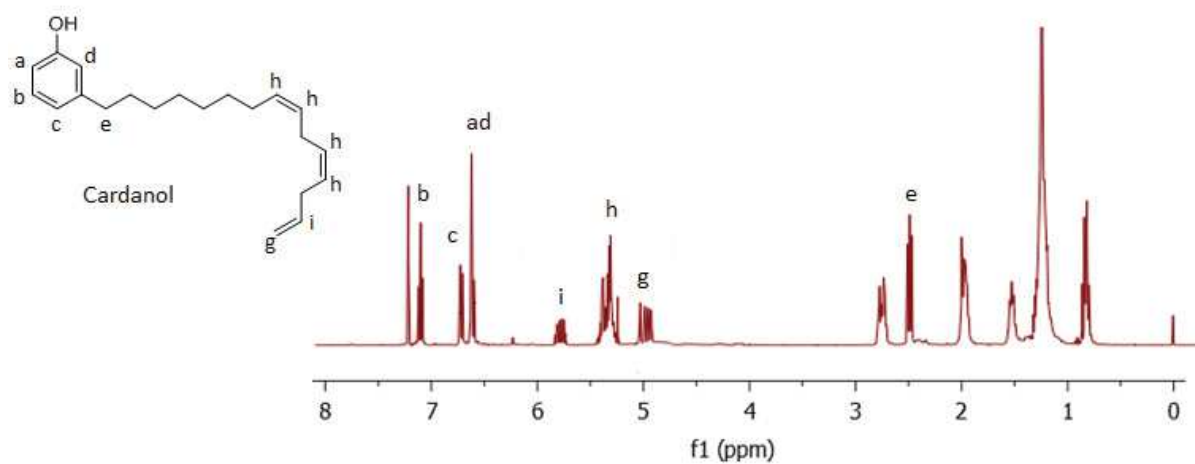


Annexe 1-5. YES agonist assay on CEC18:1Ep

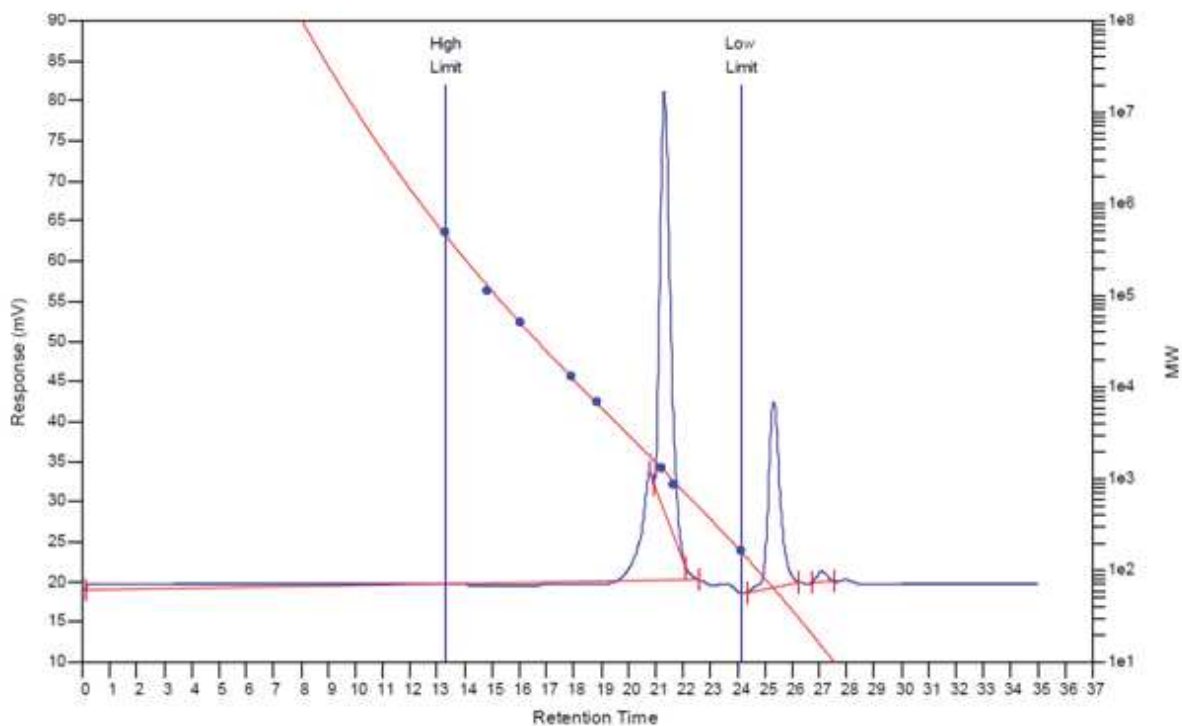


Annexe 1-6. YES antagonist assay on CEC18:1Ep

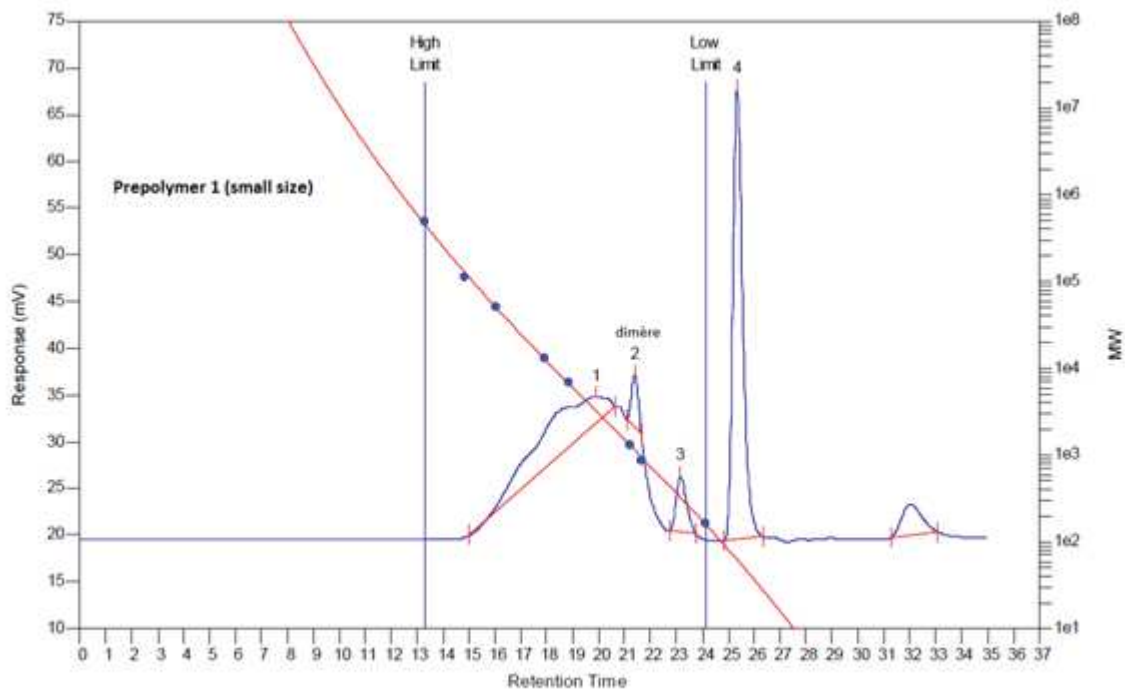
## Annexe 2: Supporting information of Soft Phenolic Network Based on Cardanol and Bio-Based Aldehyde



Annexe 2-1: <sup>1</sup>H NMR spectrum of Cardanol in CDCl<sub>3</sub>

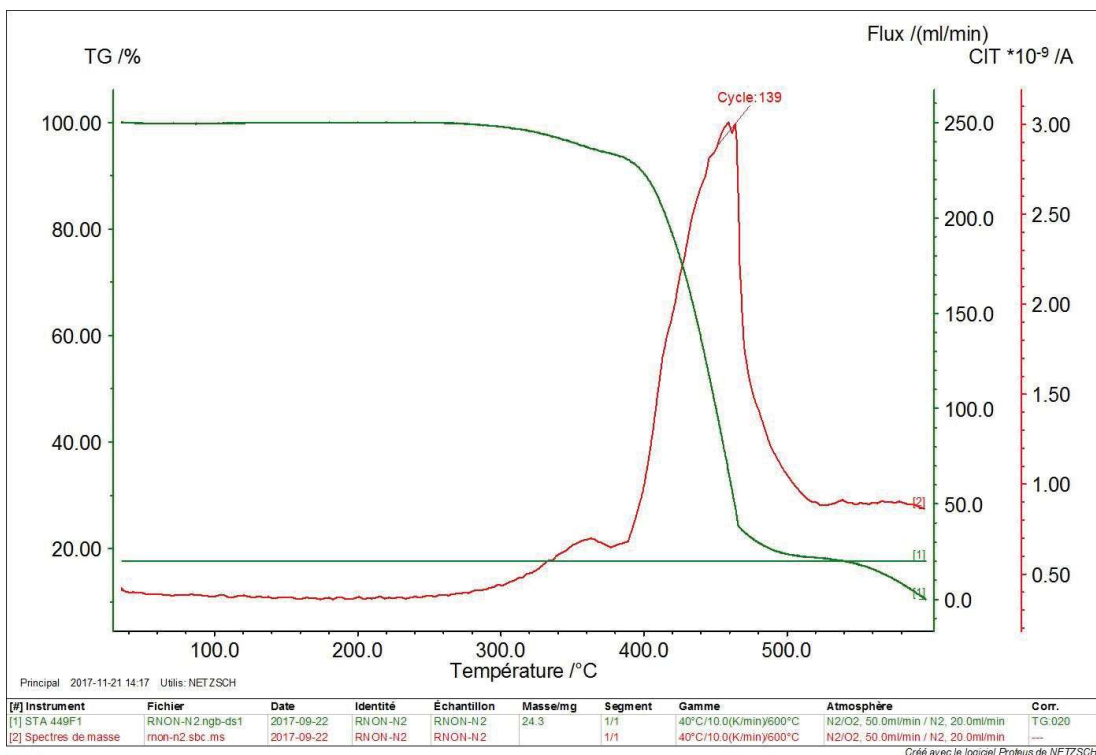


Annexe 2-2: SEC trace in CHCl<sub>3</sub> of DCN

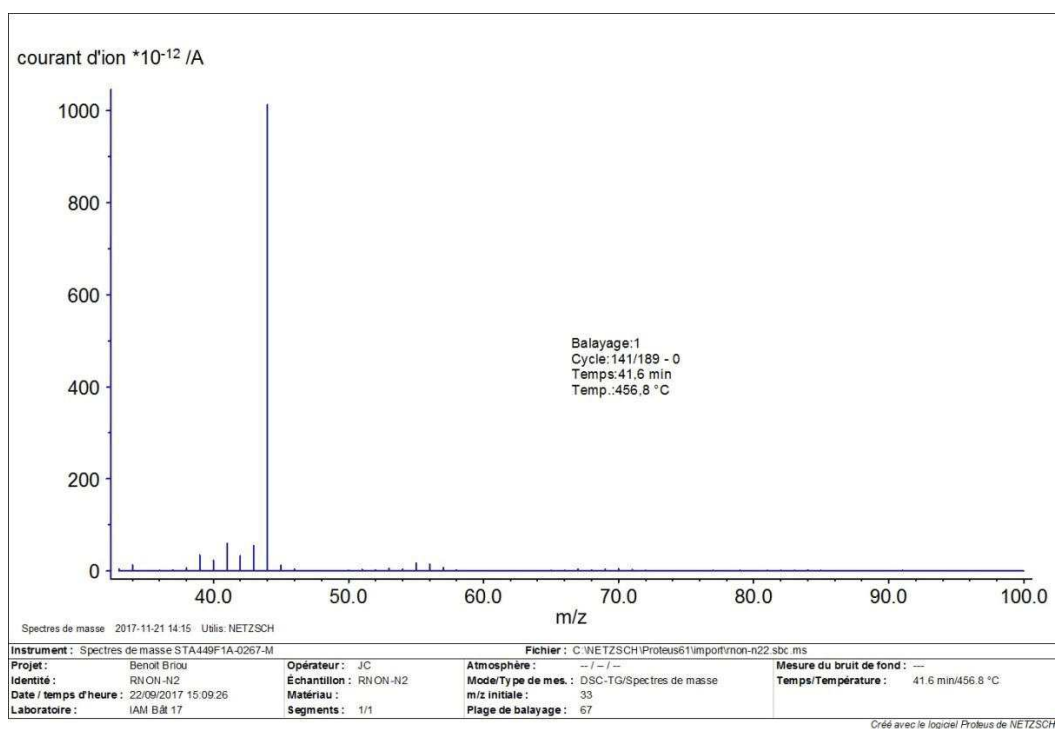
Annexe 2-3: SEC trace in  $\text{CHCl}_3$  of PCN

Annexe 2-4: prepolymer PCN + eq nonanal ou paraformaldehyde

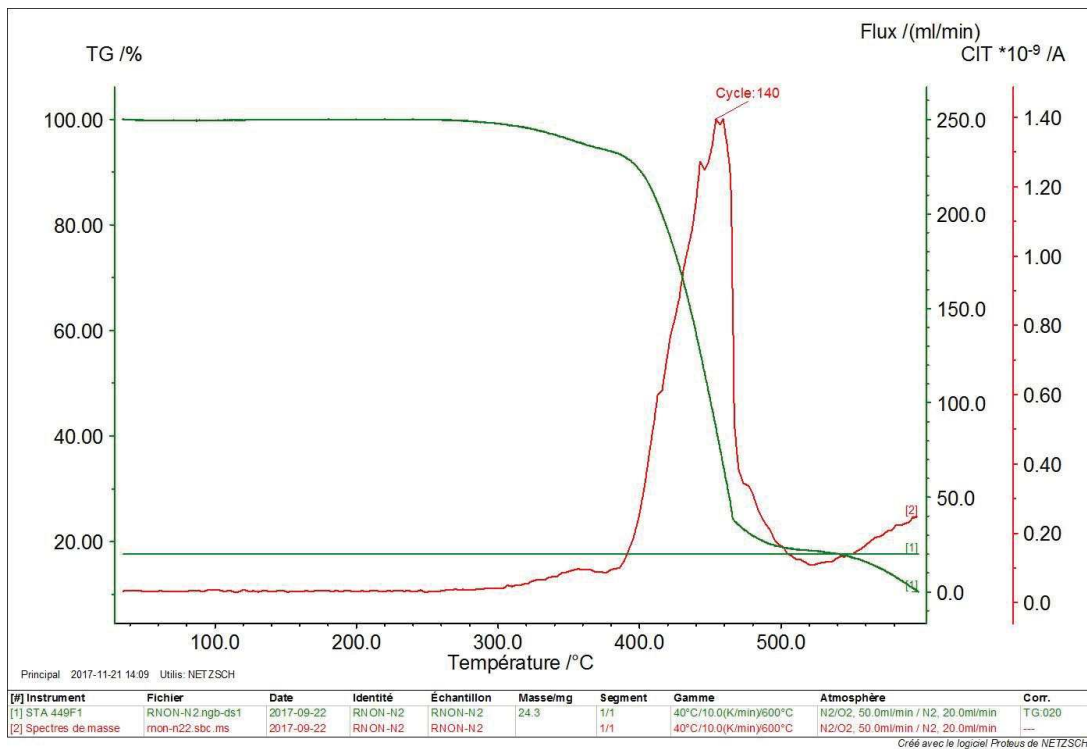
Eq nonanal	Tg <sub>DSC</sub> (°C)	Q	E (MPa)
0.25	-24	2.55	42
0	-7	2.16	115



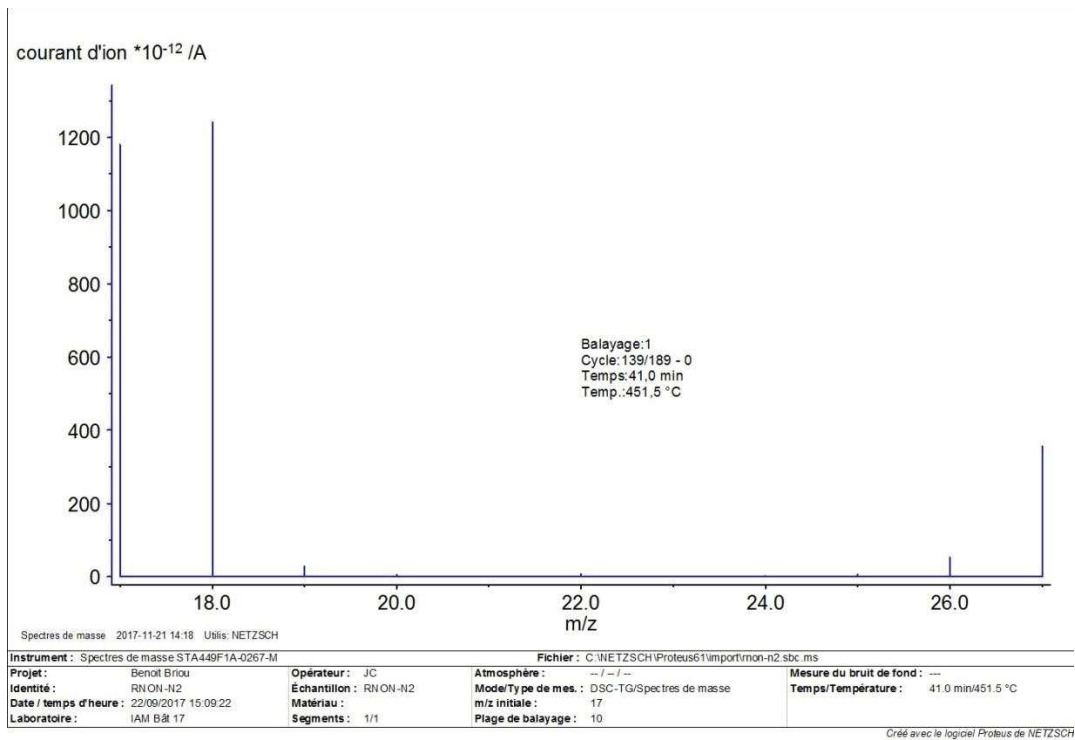
Annexe 2-5: TGA thermogram of RCN under nitrogen



Annexe 2-6: Mass spectrogram of cycle 139 corresponding to loss of mass of 44 (CO<sub>2</sub>)



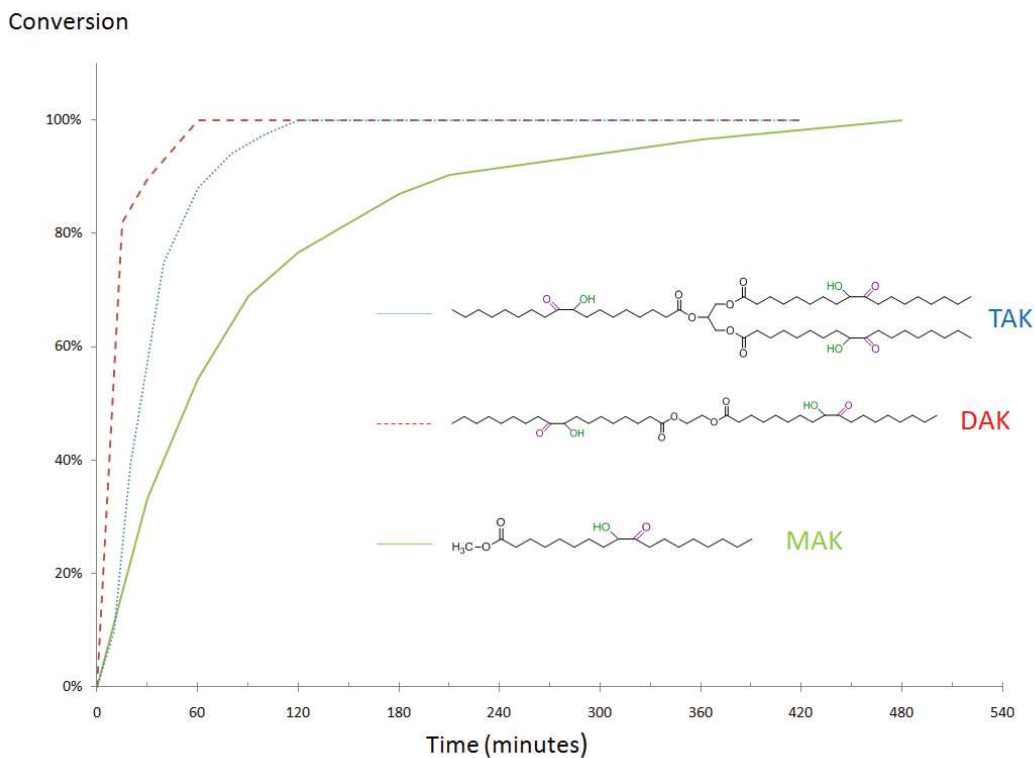
Annexe 2-7: TGA thermogram of RCN under nitrogen



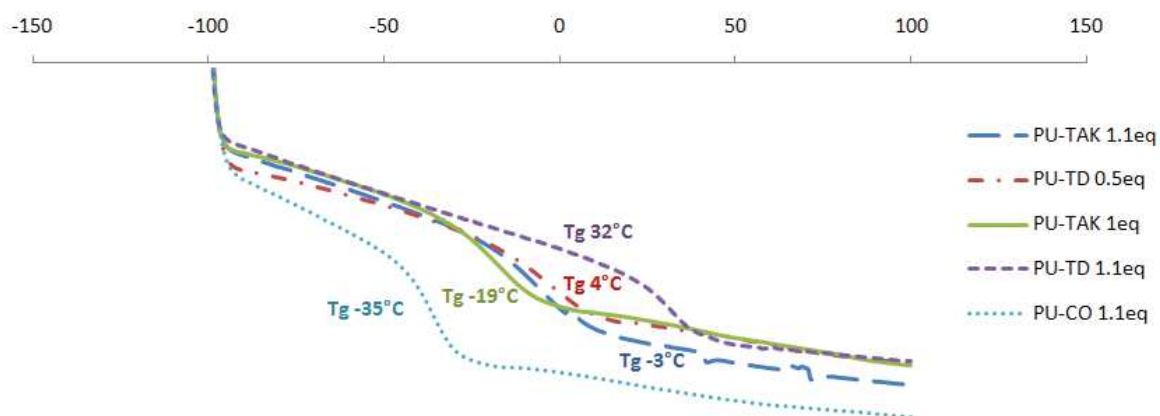
Annexe 2-8: Mass spectrogram of cycle 140 corresponding to loss of mass of 18 (H<sub>2</sub>O)



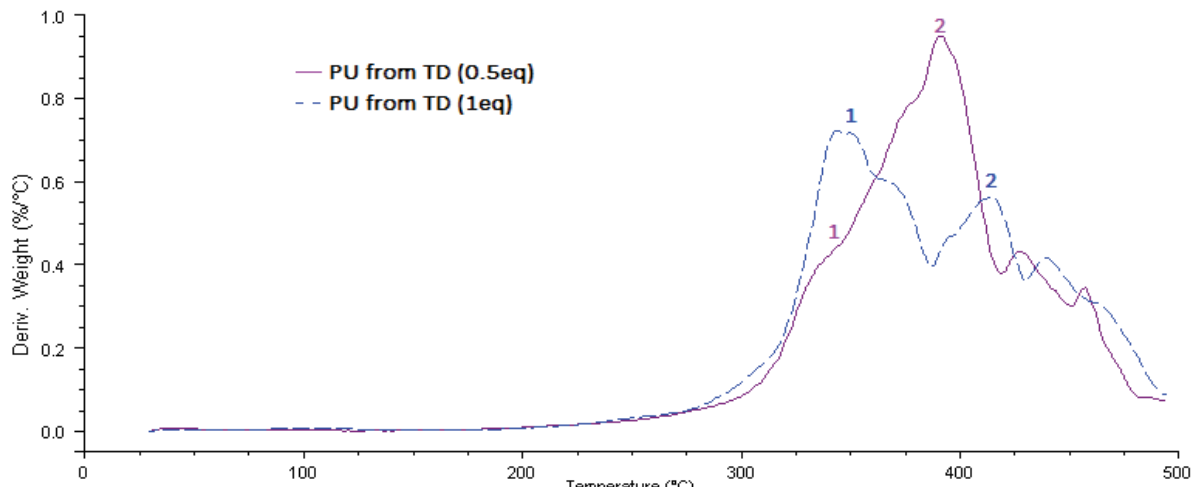
## Annexe 3: Supporting information of Polyurethane Thermosets Using Lipidic Poly( $\alpha$ -hydroxyketone)



Annexe 3-1 : Kinetics of urethanisation between  $\alpha$ -hydroxyketone compound (MAK, DAK, TAK) and HDI



Annexe 3-2 : DSC curves of TD 0.5 eq, TD 1.1 eq, TAK 1 eq, TAK 1.1 eq 10 °C/min



Annexe 3-3: DTG curves of PU-TD using various ratio of HDMI