

ACADEMIE DE MONTPELLIER
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

Sciences et Techniques du Languedoc

THESE

Présentée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Pour le titre de DOCTEUR

Spécialité : Chimie des matériaux

Ecole doctorale : Sciences chimiques

Fonctionnalisation d'huiles végétales et de leurs dérivés pour la formulation de nouveaux revêtements polyuréthanes agro-ressourcés

Par

Myriam DESROCHES

Soutenue le 8 décembre 2011 devant le jury composé de :

M. Henri CRAMAIL	Professeur Université Bordeaux I	Rapporteur
M. Jean-Pierre PASCAULT	Professeur INSA Lyon	Rapporteur
M. Jean COUDANE	Professeur Université Montpellier I	Président du jury
M. Bernard BOUTEVIN	Professeur ENSC Montpellier	Directeur de thèse
M. Sylvain CAILLOL	Ingénieur de recherche, CNRS	Examineur
M. Stéphane CARLOTTI	Maître de conférences Université Bordeaux I	Examineur
M. Marc MALISZEWICZ	Directeur Résipoly Chrysor	Examineur
M. Jean-Paul JOUBERT	R&D SEG Dielectriques	Invité

A tous ceux de mon clan.

Mes fondements, mon refuge, mon élan.

REMERCIEMENTS

Le doctorat est fait d'une bonne dose de labeur, de découvertes, d'apprentissages mais aussi et surtout de rencontres hors du commun. Comment exprimer ma gratitude, en quelques lignes seulement, à tous les êtres qui ont rendu ces trois années passionnantes, enrichissantes, inoubliables ? J'essayerai d'être brève, et malheureusement, j'oublierai des gens formidables, je leur présente mes sincères excuses.

Tout d'abord, je remercie Messieurs Pascault et Cramail d'avoir accepté de juger ce travail. Je suis également reconnaissante à Messieurs Coudane, Carlotti, Maliszewicz et Joubert d'avoir participé à mon jury de thèse.

J'aimerais exprimer ma profonde reconnaissance et mon admiration sans limite à Mr Boutevin. Il m'a non seulement transmis sa passion si contagieuse pour la science mais également sa vision de la vie. Ce fut un véritable honneur, et une chance inouïe d'apprendre à ses côtés ces trois dernières années. Que vais-je devenir, loin de sa(ses) lumière(s) ?! Je remercie chaleureusement Mr Caillol, pour ses conseils avisés, sa présence rassurante tout au long de ce travail et par-dessus tout, pour les nombreuses discussions partagées dans le monde entier (ou presque !), parfois bien loin des questions chimiques. Je n'oublie pas Mr Auvergne, qui m'a porté et supporté au quotidien, et ce jusque dans les moments les plus difficiles. Il a su tempérer mon impatience et faire taire mes doutes lorsque j'en étais incapable. Si mon expérience de la thèse a été tellement positive, cette équipe d'encadrants de choc n'y est pas étrangère.

J'aimerais exprimer ma gratitude à l'entreprise SEG Diélectrique pour m'avoir ouvert les portes de leur laboratoire. Je remercie également très sincèrement l'entreprise Résipoly Chrysor, plus particulièrement Mesdames Valette et Steiger, et l'ensemble de l'équipe, pour leur accueil chaleureux et leur aide précieuse lors de mes visites au sein de leur laboratoire. La formation que j'ai reçue à leur contact a été très complémentaire. Je tiens à remercier sincèrement Mr Maliszewicz pour son enthousiasme et son naturel. J'espère avoir le plaisir de collaborer à nouveau très prochainement ! Je remercie également l'équipe de Specific Polymers pour les discussions scientifiques pétillantes et pour m'avoir permis de concrétiser mes travaux à « grande » échelle !

Comment aurais-je traversé la grande aventure, mais aussi la redoutable épreuve que représente la thèse, sans Mariot et Tinou ?... Cette incroyable épopée aurait été, à n'en pas douter, beaucoup moins amusante, enrichissante (belle, tout simplement ?!) sans eux. Je ne les remercierai jamais assez pour leur amitié qui m'a tant apporté. On nous a surnommé les Mousquetaires, les Inséparables, et même si désormais nos chemins vont un peu diverger, je ferai de mon mieux pour que les liens tissés perdurent, et que d'incroyables moments soient à nouveau partagés (mais vous allez me manquer...).

Un grand merci à Claire, notre petite maman à tous, toujours présente en cas de besoin. Merci Ghis pour les leçons de coinche (oh combien nécessaires !) et pour ta bonne humeur communicative. J'espère être un jour une disciple à la hauteur de tes efforts et de tes espérances... Je remercie également p'tit Georges, Abdou, Amédée, Christine, Marion pour les coups de main quotidiens. Bien évidemment, je n'oublie pas mes « vieux », à commencer par Juju (Yves du Manoir forever !), mais aussi Russel, Nelly, Guillaume, Serguei pour leur accueil et la facilité avec laquelle ils m'ont intégré dans cet univers étrange de paillasses, de hottes et de chambres froides... Je remercie également mes « p'tits jeunes », Etienne dit le frisé, Guillaume le druide, Fanny la douce, Benjamin le rugbyman, Vincent le compagnon de cellule chantant, Alain le p'tit gars et tous les autres (il y en a tant) qui me font regretter de partir si tôt. Une petite pensée pour les stagiaires que j'ai martyrisés mais qui m'ont beaucoup appris sur la diplomatie et la pédagogie.

Mille mercis à mes amis d'ici et d'ailleurs, Sev, Lilie, Bibi, Gwen, p'tit Picot, Fremem, Marco, Tanguy, JD, Cyril, Emer, Perrine, Gwen, Delph, Alicia, Maeva, Fabi, et bien sûr Will... Malgré mes absences, mes obsessions d'apprentie chercheuse, mes manquements, vous m'avez donné une vie en dehors du labo, vous m'avez offert votre temps et votre affection dans les moments les plus sombres, et la possibilité de vivre dans l'instant...

Enfin, je suis heureuse de profiter de cette occasion pour remercier ce « clan » à qui je dois tant. Je remercie mes parents, grands parents, Céline et Seb pour leur confiance, leur soutien, leurs encouragements qui me poussent chaque jour à tenter de devenir meilleure, et pour leurs exemples et leurs valeurs qui me tirent vers le haut. Et bien sûr je remercie mes « petits tous », Antoine, Chloé et la petite crevette à venir, pour leur amour inconditionnel et leurs rires magiques qui effacent tous les malheurs instantanément !

ABREVIATIONS

AC	4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one	HPRE	huile de pépins de raisins époxydée
AED	analyse enthalpique différentielle	HS	huile de soja
AGA	mélange d'acides gras+acide thioglycolique	HSE	huile de soja époxydée
AGAC	dicyclocarbonate issu de AGA	Ip	indice de polydispersité
AGC	4-((allyloxy)methyl)-1,3-dioxolan-2-one	LM	linoléate de méthyle
AGE	mélange d'acides gras estérifiés	LMH	Linoléate de méthyle fonctionnalisé
AIBN	asobisisobutyronitrile	LUP	luperox
AL	acide linoléique	MAD	monoamide diol
Aln	acide linoléinique	MDI	méthylène diphénylisocyanate
AO	acide oléique	MED	monoester diol
AOA	acide oléique greffé+acide thioglycolique	Mn	masse molaire moyenne en nombre
AOAC	dicyclocarbonate issu de AOA	NIPU	polyuréthane sans isocyanate
AOH	acide oléique hydroxylé	OM	oléate de méthyle
APTS	acide para toluène sulfonique	OMH	oléate de méthyle hydroxylé
ATG	analyse thermogravimétrique	PAIBN	huile+mercaptoéthanol (amorçage AIBN)
AUA	acide undécénoïque+acide thioglycolique	PBT	polybutylène téréphtalate
AUAC	dicyclocarbonate issu de AUA	PHU	polyhydroxyuréthane
AUD	acide undécénoïque dimérisé	PMMA	polyméthacrylate de méthyle
AUDC	dicyclocarbonate issu de AUD	PTRIGO	huile+mercaptoéthanol (amorçage trigonox)
BSA	bistriméthylacétamide	PU	polyuréthane
CDCl3	chloroforme deutéré	PUV	huile+mercaptoéthanol (amorçage UV)
CES	chromatographie d'exclusion stérique	PVC	polychlorure de vinyle
CL	chromatographie liquide	RMN	résonance magnétique nucléaire
CLHP	chromatographie liquide haute pression	SM	spectrométrie de masse
CMR	cancérogène, mutagène, reprotoxique	T5%	température à 5% de perte de masse
DAD	diamide diol	TDI	toluène diisocyanate
DEAD	diéthylazodicarboxylate	Tf	température de fusion
DED	diester diol	Tg	température de transition vitreuse
DMF	diméthylformamide	TG	taux de gonflement
DPU	durée pratique d'utilisation	tgel	temps de gel
EM	ester méthylique	THF	tétrahydrofurane
HC	huile de colza	TI	taux d'insolubles
HCE	huile de colza époxydée	Tmax	température de dégradation maximum
HDI	hexaméthylène diisocyanate	TRIGO	trigonox 125
HPR	huile de pépins de raisins	TRIGO2	trigonox C36

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	3
I. SYNTHÈSE DE POLYOLS A PARTIR D'HUILES VÉGÉTALES : ETAT DE L'ART AU NIVEAU ACADEMIQUE ET INDUSTRIEL	7
1. LES POLYOLS POUR POLYURETHANES : ETAT DE L'ART DE LA CHIMIE DES HUILES VÉGÉTALES	11
1.1. Ouverture des huiles végétales époxydées.....	13
1.2. OXIDATION DES INSATURATIONS DES HUILES VÉGÉTALES.....	23
1.3. REACTIONS SUR LE GROUPEMENT CARBONYLE	33
2. LES POLYOLS COMMERCIAUX : ETAT DE L'ART DE L'INDUSTRIE.....	40
2.1. Polyols synthétisés à partir de polysaccharides.....	40
2.2. Polyols issus de l'ouverture des cycles oxirane.....	41
2.3. Autres types de fonctionnalisation	45
II. SYNTHÈSE DE SYNTHONS A PARTIR D'HUILES VÉGÉTALES.....	65
1. REACTION THIOL-ENE.....	68
1.1. Couplage thiol-ène sur les huiles végétales	68
1.2. Thiol-ène sur les dérivés d'acides gras	91
1.3. Thiol-ène pour la formation de dicyclocarbonates	106
2. SYNTHÈSE DE POLYOLS PAR OUVERTURE D'EPOXYDES.....	115
III. UTILISATION DES SYNTHONS BIOSOURCES POUR LA FORMULATION DE POLYURETHANES	129
1. MATERIAUX SYNTHETISES AU LABORATOIRE	131
1.1. Polyuréthanes à partir de polyols obtenus par addition du mercaptoéthanol sur les huiles végétales insaturées.....	131
1.2. Synthèse de polyuréthanes à partir d'esters et d'amides pseudo-téléchéliques	138
1.3. Utilisation d'isocyanates de structures variées.....	144
1.4. Les polyuréthanes sans isocyanate	147
2. MATERIAUX SYNTHETISES A L'ECHELLE PILOTE	150

2.1.	Propriétés des monomères	151
2.2.	Synthèse des matériaux	153
3.	COMPARAISON AVEC LES PU BIOSOURCES DECRITS DANS LA LITTERATURE	166
IV.	MATERIEL ET METHODES	175
1.	PROTOCOLES EXPERIMENTAUX POUR LA SYNTHÈSE DES PRECURSEURS	176
1.1.	Couplage thiol-ène thermique du mercaptoéthanol sur les huiles végétales à l'échelle pilote – Synthèse de G1.....	176
1.2.	Couplage thiol-ène du mercaptoéthanol sur les dérivés d'acides gras – Synthèse des MED/DED/MAD/DAD	176
1.3.	Thiol-ène pour la formation de dicyclocarbonates	178
1.4.	Ouverture des époxydes – Synthèse de G2, G3, G4.....	180
2.	METHODES D'ANALYSES.....	181
2.1.	Analyses chimiques	181
2.2.	Analyses rhéologiques.....	183
2.3.	Analyses massiques	184
2.4.	Analyses thermiques	184
2.5.	Analyses mécaniques	184
	CONCLUSION GENERALE	187

INTRODUCTION GENERALE

La demande en produits chimiques ne cesse d'augmenter avec l'industrialisation galopante des pays émergents, le développement fulgurant de la zone asiatique et la croissance démographique mondiale. La consommation globale de produits chimiques va en effet augmenter de 50 % d'ici une dizaine d'années (source UIC). Or les ressources fossiles, et principalement le pétrole, sur lesquelles s'appuie la chimie organique posent des problèmes de disponibilité et de volatilité des prix. En outre, les enjeux de réduction des émissions de CO₂, et plus généralement des impacts sur l'environnement, pèsent de plus en plus dans la balance des gouvernements, des industries et des consommateurs. Ainsi, les principaux enjeux pour la chimie, formulés à l'occasion du Grenelle de l'environnement, sont d'augmenter la part de carbone renouvelable dans les produits de l'industrie chimique avec pour objectif d'utiliser 15 % de matières premières renouvelables dans les approvisionnements à l'horizon 2017 contre 7 % aujourd'hui ¹. De la même manière, des études américaines estiment que 90 % des produits chimiques organiques proviendront de ressources renouvelables en 2090 ². La part de carbone renouvelable présent dans un matériau est d'ailleurs mesurable par le dosage du carbone 14 selon la norme ASTM D6866. De plus, la réglementation européenne REACH impose des contraintes pour l'accès au marché de plus en plus drastiques aux utilisateurs de produits dangereux, et interdit même certaines substances. Il est donc crucial de proposer de nouvelles ressources renouvelables aux professionnels de la chimie et de travailler sur la substitution des molécules dangereuses.

En effet, remplacer des produits issus de ressources pétrolières par des composés biosourcés permet de réduire la consommation de ressources fossiles et les émissions de gaz à effet de serre en fin de vie des produits, mais il faut tenir compte de la dangerosité des composés. Il ne suffit pas de biosourcer les composés existants issus de ressources fossiles, il faut aussi s'affranchir de leur toxicité en développant des composés innovants et moins dangereux. Le cas du Bisphénol A illustre parfaitement cette question. Il s'agit d'un composé qui peut être biosourcé à partir de phénols extraits des déchets de l'industrie du bois (gamme Epobiox de la société AMROY) mais il reste toxique, quelle que soit sa provenance.

Parmi les développements menés pour remplacer les intermédiaires issus de ressources fossiles par des réactifs issus de ressources végétales, citons notamment les polyamides synthétisés à partir d'huile de ricin et commercialisés par l'entreprise Arkema sous le nom Rilsan^{3, 4}, l'éthanol (bioéthanol) issu de la bioconversion des sucres, et enfin les polyols qui sont au centre de cette étude.

Il existe de nombreuses utilisations des molécules organiques issues de la pétrochimie, mais les polymères en sont de grands consommateurs. Parmi eux, les polyuréthanes se classent au sixième rang mondial des polymères les plus utilisés, après le polyéthylène, le polychlorure de vinyle, le polypropylène, le polystyrène et le polyéthylène téréphtalate. Malgré des prix élevés, ils atteignent une production mondiale de plus de 14 Mt en 2006⁵. Ils trouvent de multiples applications industrielles grâce à leur grande versatilité : caoutchoucs, peintures et vernis, simili cuir, revêtement de papier, revêtement de sol, construction automobile, isolant électrique... Les polyuréthanes sont obtenus par réaction entre un polyol et un diisocyanate, le plus souvent issus de ressources fossiles. L'introduction de ressources renouvelables dans leurs formulations implique donc des quantités importantes. De plus, si les polyols présentent en général une dangerosité très limitée, les diisocyanates les plus utilisés (MDI, TDI) sont classés CMR. Il existe donc un véritable besoin de substituer ces composés.

Pour répondre à cette problématique globale, plusieurs solutions se sont imposées. Dans un premier temps, en considérant que le polyol représente presque 70 % en masse du liant utilisé dans les matériaux polyuréthanes, il paraît avantageux de trouver une méthode d'obtention de ces composants à partir de ressources renouvelables. En outre, étant donné la dangerosité inhérente à la fonction isocyanate, il n'y a pas d'intérêt à proposer de nouveaux diisocyanates biosourcés, qui se révéleraient eux aussi potentiellement toxiques.

Dans un deuxième temps, et pour contourner la difficulté de l'emploi de réactifs dangereux, la synthèse de polyuréthanes biosourcés sans isocyanate paraît être une voie attrayante. Il est effectivement possible d'obtenir une fonction carbamate par la réaction entre une amine et un cyclocarbonate.

Se pose enfin la question de la ressource renouvelable à exploiter pour répondre à ces deux objectifs. Les huiles végétales sont une ressource naturelle abondante, variée, peu onéreuse et disponible. Par ailleurs, elles présentent une fonctionnalité intéressante et ne sont pas dangereuses pour l'homme ou l'environnement. Nous nous sommes donc attachés à synthétiser des polyols puis des dicyclocarbonates biosourcés à partir d'huiles végétales, pour enfin parvenir à la formulation de matériaux polyuréthanes agro-ressourcés.

La première partie de ce manuscrit rend compte de l'étude bibliographique sur les méthodes de fonctionnalisation des huiles végétales pour la synthèse de polyols. Cette recherche nous a permis de sélectionner deux voies de synthèse pour l'obtention de nouveaux intermédiaires réactifs.

La deuxième partie est consacrée à la synthèse des synthons, polyols et dicyclocarbonates, issus des huiles végétales ou de leurs dérivés.

La troisième partie porte sur l'élaboration des matériaux polyuréthanes à partir des synthons mis au point, et leur caractérisation physico-chimique.

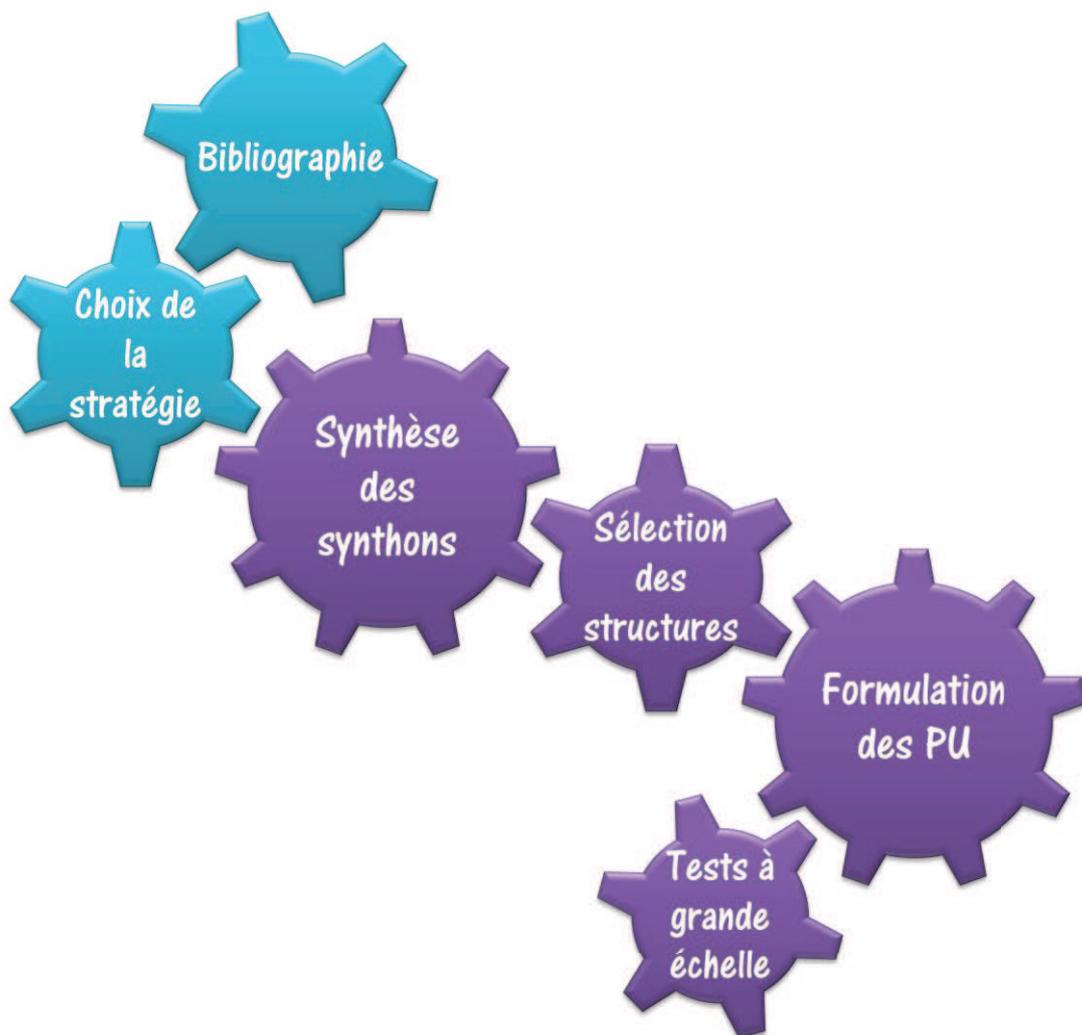
Une quatrième partie présente les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques employés au cours de cette étude.

Enfin, sont regroupées en annexe les représentations ainsi que les appellations des diverses structures des précurseurs développés afin de faciliter la lecture, ainsi que les publications sur lesquelles s'appuient les discussions.

REFERENCES

1. Prudhon, P. 2011. *Industrie Chimique et le grenelle de l'environnement*, Union des Industries Chimiques
2. Eissen, M.; Metzger, J.; Schmidt, E.; Schneidewind, U. "10 years after Rio - Concepts on the contribution of chemistry to a sustainable development", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 414-436.
3. Genas, M. "Rilsan (Polyamid 11), Synthese und Eigenschaften", *Angewandte Chemie* **1962**, *74*, 535-540.
4. Lê, G.; Jouanneau, J.; Saillard, B. "Polyamide, composition comprising such a polyamide and uses thereof", **US 2011/0,111,154 A1**.
5. Shen, L.; Haufe, J.; Patel, M. K. **2009**. *Product overview and market projection of emerging bio-based plastics*, Utrecht University commissioned by European Polysaccharide Network of Excellence and European Bioplastics

I. SYNTHÈSE DE POLYOLS A PARTIR D'HUILES VEGETALES : ETAT DE L'ART AU NIVEAU ACADEMIQUE ET INDUSTRIEL



INTRODUCTION

Les incertitudes concernant l'évolution du prix et des réserves mondiales du pétrole, associées aux volontés politiques et institutionnelles de développer une industrie chimique de plus en plus respectueuse de l'homme et de l'environnement invitent les entreprises du secteur à substituer leurs matières premières d'origine fossile par des matières premières renouvelables provenant de la biomasse, i.e. l'ensemble des matières organiques d'origine végétale, animale ou fongique, pour la fabrication de produits dits « biosourcés ». Ainsi, les principaux enjeux pour la chimie formulés à l'occasion du Grenelle de l'environnement sont d'augmenter la part de carbone renouvelable dans les produits de l'industrie chimique avec pour objectif d'utiliser 15 % de matières premières renouvelables dans les approvisionnements à l'horizon 2017 contre 7 % aujourd'hui. La part de carbone renouvelable présent dans un matériau est mesurable par le dosage du carbone 14 selon la norme ASTM D6866.

Depuis leur découverte par Bayer en Allemagne^{1, 2} et par la société Dupont de Nemours aux Etats Unis³, les polyuréthanes ont trouvé de nombreuses applications et représentent aujourd'hui l'un des polymères les plus vendus dans le monde. Les polyuréthanes sont obtenus par la réaction entre un polyol et un diisocyanate (Figure I-1). Les deux réactifs sont généralement des composés issus de ressources fossiles. Cependant, les recherches académiques et industrielles s'intéressent de plus en plus aux polyols agro-ressourcés, issus notamment des dianhydrohexitols⁴ ou des huiles végétales⁵⁻⁷.

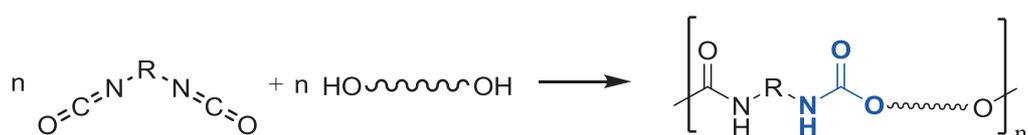


Figure I-1 : Schéma de la formation d'un polyuréthane.

La majorité des polyols utilisés pour la fabrication de polyuréthanes sont des polyéthers polyols, représentant 75 % de la consommation. Ils sont issus de la réaction entre un polyol (« starter ») et un oxyde d'alkylène, tous les deux pétrosourcés. Les autres polyols utilisés pour la formation de polyuréthanes sont des polyesters polyols, qui représentent environ 25 % du marché). Ils sont majoritairement obtenus par polycondensation entre un acide dicarboxylique et un polyol en excès⁸.

Une première approche pour essayer de diminuer l'emploi d'intermédiaires issus de ressources pétrolières est de remplacer le polyol « starter » par un polyol biosourcé (sorbitol, sucrose) pour la fabrication de polyéthers polyols biosourcés, présentant ainsi un taux de 30 % de carbone

renouvelable. Cependant, cela n'aboutit qu'à des polyuréthanes faiblement biosourcés, avec environ 8 % de carbone renouvelable. Il est donc plus intéressant de travailler directement sur les prépolymères, représentant un fort pourcentage en masse du produit final, plutôt que sur les polyols courts, pour augmenter le nombre de carbones renouvelables du matériau. On peut aussi envisager d'obtenir un polyéther polyol biosourcé par polycondensation du 1,3-propanediol obtenu à partir de glycérol. Les polyesters polyols biosourcés peuvent quant à eux être obtenus en condensant des acides di-carboxyliques biosourcés, comme l'acide adipique ou l'acide succinique, avec des polyols biosourcés (de type 1,3-propanediol).

Une autre approche pour obtenir des polyols d'origine renouvelable consiste à utiliser les huiles naturelles (végétales ou animales) considérées comme la matière première renouvelable la plus abondante et la moins chère⁹.

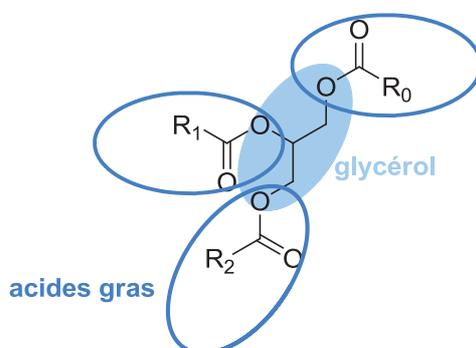


Figure I-2 : Structure d'un triglycéride avec R₀, R₁ et R₂ les chaînes aliphatiques d'acides gras.

Les huiles végétales proviennent de plantes variées (soja, palme, tournesol...) et contiennent en grande majorité des triglycérides dans lesquels les trois groupements hydroxyles du glycérol sont estérifiés par des acides gras (Figure I-2). Ces acides gras peuvent être saturés, i.e. présenter des chaînes non réactives (acide stéarique, palmitique...) ou insaturés, i.e. présenter des chaînes porteuses de doubles liaisons fonctionnalisables (acide oléique, linoléique, linoléique, ricinoléique...). L'huile de ricin insaturée est composée à 80 % d'acide ricinoléique (Figure I-3). Elle est l'une des seules huiles à posséder naturellement des fonctions alcool, elle peut donc être directement utilisée comme polyol^{10,11}, ou en mélange avec d'autres polyols^{12,13} pour l'obtention de polyuréthanes.

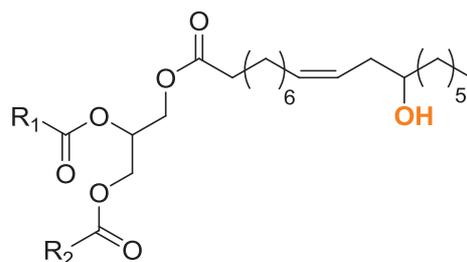


Figure I-3 : Schéma de l'huile de ricin, avec la chaîne R0 correspondant à l'acide ricinoléique, R1 et R2 étant majoritairement l'acide ricinoléique.

Toutes les autres huiles doivent donc être hydroxylées pour pouvoir réagir avec les diisocyanates. Or les huiles sont des composés particulièrement intéressants car de nombreuses réactions chimiques peuvent être réalisées sur les différents sites réactifs (les fonctions ester et les doubles liaisons notamment). Elles peuvent donc être fonctionnalisées selon diverses méthodes afin d'obtenir des polyols biosourcés, capables de réagir avec des poly-isocyanates.

Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que nous ne développerons pas les nombreuses réactions chimiques applicables aux huiles végétales et à leurs dérivés qui n'aboutissent pas à l'introduction de fonctions hydroxyle. Citons notamment l'utilisation des triglycérides insaturés comme macromonomères^{14, 15}, directement ou après modification avec l'anhydride maléique par exemple, permettant la copolymérisation avec des monomères comme le styrène, le divinylbenzène ou les diisocyanates¹⁶⁻¹⁸. Citons également l'utilisation de dimères d'acides gras fonctionnalisés par une réaction avec la diéthylènetriamine puis l'urée pour mener à des élastomères auto-cicatrisants^{19, 20}.

La recherche fondamentale se penche depuis de nombreuses années sur la fonctionnalisation des huiles végétales pour la synthèse de polyols. De nombreuses revues ont d'ores et déjà été publiées sur le sujet²¹⁻³⁴. La présentation générale de la chimie des huiles végétales et de ses applications industrielles représente l'objet principal de cette première partie. Cette étude bibliographique doit nous permettre de sélectionner une ou plusieurs voies de fonctionnalisation d'huiles végétales, selon différents critères :

- La disponibilité, la toxicité ainsi que le coût des réactifs ;
- L'adaptabilité de la synthèse à la variabilité des huiles végétales naturelles ;
- La simplicité de purification ;
- La facilité de transposition à l'échelle industrielle ;
- La pertinence par rapport à la propriété intellectuelle et aux travaux déjà publiés.

1. LES POLYOLS POUR POLYURETHANES : ETAT DE L'ART DE LA CHIMIE DES HUILES VEGETALES

La chimie mise en œuvre pour réaliser les fonctionnalisations des huiles est très variée et fait appel à de multiples réactions. Afin de clarifier cela, les principales réactions sont résumées dans le Tableau I-1 dont il sera fait référence tout au long de cette étude.

Dans le but de faciliter la lecture des schémas réactionnels qui seront présentés dans les paragraphes suivants, les triglycérides sont formalisés par la formule présentée (Figure I-4) dans laquelle la chaîne aliphatique R_0 correspond à l'acide oléique, qui possède une insaturation entre les carbones 9 et 10. Les chaînes R_1 et R_2 peuvent correspondre à n'importe quel acide gras, saturé, mono ou polyinsaturé.

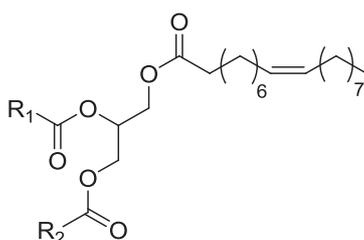


Figure I-4 : Triglycéride formalisé avec la chaîne R_0 correspondant à l'acide oléique.

Tableau I-1 : Principales réactions applicables aux huiles végétales.

	Réaction	Schéma bilan
A	Epoxydation	$ \begin{array}{c} R & R'' \\ & \backslash / \\ & C=C \\ & / \backslash \\ R' & R''' \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} O \\ / \backslash \\ R' & R'' \\ \backslash / \\ R' & R''' \end{array} $
B	Ouverture du cycle époxyde	$ \begin{array}{c} O \\ / \backslash \\ R' & R'' \\ \backslash / \\ R' & R''' \end{array} \xrightarrow{NuH} \begin{array}{c} HO & R'' \\ & \\ R' & R''' \\ & \\ R' & Nu \end{array} + \begin{array}{c} Nu & R'' \\ & \\ R' & R''' \\ & \\ R' & OH \end{array} $ <p style="text-align: center;">NuH = RNH₂, RCO₂H, RSH, ROH</p>
C	Hydrogénation des époxydes	$ \begin{array}{c} O \\ / \backslash \\ R' & R'' \\ \backslash / \\ R' & R''' \end{array} \xrightarrow{H_2, cat.} \begin{array}{c} HO & R'' \\ & \\ R' & R''' \\ & \\ R' & H \end{array} $
D	Hydroformylation	$ \begin{array}{c} O \\ / \backslash \\ R' & R'' \\ \backslash / \\ R' & R''' \end{array} \xrightarrow{CO, H_2, cat.} \begin{array}{c} R' & R'' \\ & \\ R & C & C & R''' \\ & / \backslash \\ O & & & \end{array} $
E	Carbonatation	$ \begin{array}{c} O \\ / \backslash \\ R' & R'' \\ \backslash / \\ R' & R''' \end{array} \xrightarrow{CO_2} \begin{array}{c} O \\ \\ O & O \\ / \backslash \\ R' & R'' \\ \backslash / \\ R' & R''' \end{array} $
F	Oxydation	$ \begin{array}{c} R & R'' \\ & \backslash / \\ & C=C \\ & / \backslash \\ R' & R''' \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R & R'' \\ & \\ R' & C & C & R''' \\ & / \backslash \\ HOO & & & \end{array} $
G	Ozonolyse	$ \begin{array}{c} R & R'' \\ & \backslash / \\ & C=C \\ & / \backslash \\ R' & R''' \end{array} \xrightarrow{O_3} \begin{array}{c} O \\ \\ R & R' \end{array} + \begin{array}{c} O \\ \\ R'' & R''' \end{array} $
H	Métathèse	$ \begin{array}{c} R & R'' \\ & \backslash / \\ & C=C \\ & / \backslash \\ R' & R''' \end{array} \xrightarrow{\text{éthylène, cat.}} \begin{array}{c} R & R'' \\ & \\ R' & C & C & R''' \\ & / \backslash \\ R'' & & & \end{array} + \begin{array}{c} R'' \\ \\ C=C \\ \\ R''' \end{array} $
I	Hydrogénation	$ \begin{array}{c} R & R'' \\ & \backslash / \\ & C=C \\ & / \backslash \\ R' & R''' \end{array} \xrightarrow{H_2, cat.} \begin{array}{c} R & R'' \\ & \\ R' & C & C & R''' \\ & / \backslash \\ R' & & & \end{array} $
J	Addition thiol-ène	$ \begin{array}{c} R & R'' \\ & \backslash / \\ & C=C \\ & / \backslash \\ R' & R''' \end{array} \xrightarrow{R^{\#}SH} \begin{array}{c} R & R'' \\ & \\ R' & C & C & R''' \\ & / \backslash \\ R^{\#}S & & & \end{array} $
K	Diels Alder	$ \begin{array}{c} R \\ \\ C=C \\ \\ R' \end{array} + \begin{array}{c} R''' \\ \\ C=C \\ \\ R'' \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R''' \\ \\ C=C \\ \\ R \\ \\ C=C \\ \\ R' \end{array} $
L	(Trans)estérification	$ \begin{array}{c} O \\ \\ R & O-R' \end{array} \xrightarrow{R''OH} \begin{array}{c} O \\ \\ R & O-R'' \end{array} + R'OH $
M	Amidification	$ \begin{array}{c} O \\ \\ R & O-R' \end{array} \xrightarrow{R''R'''NH} \begin{array}{c} O \\ \\ R & N-R'' \\ \\ R''' \end{array} + R'OH $
N	Réduction	$ \begin{array}{c} O \\ \\ R & O-R' \end{array} \longrightarrow RCH_2OH $
O	Ethoxylation/ propoxylation	$ ROH \longrightarrow RO \left(\begin{array}{c} R' \\ \\ C \\ \\ C \\ \\ C \end{array} \right)_n OH \quad R' = H, CH_3 $

1.1. Ouverture des huiles végétales époxydées

L'huile de soja époxydée, accompagnée de polyols commerciaux, peut être employée directement dans la formulation d'un mélange réactif de polyuréthane³⁵. La fonction époxyde offre surtout la possibilité d'accéder à différents dérivés du fait de la variété des nucléophiles permettant l'ouverture du cycle. La première voie décrite pour fonctionnaliser les triglycérides se déroule donc en deux étapes : l'époxydation des insaturations présentes sur les chaînes d'acides gras (réaction A, Tableau I-1) suivie de l'ouverture de la fonction époxyde par un nucléophile (réaction B). Une ou plusieurs fonctions alcools sont donc ajoutées sur chaque chaîne aliphatique, en fonction du nucléophile.

1.1.1. Epoxydation des insaturations

Les huiles insaturées peuvent dans un premier temps être époxydées (réaction A), pour conduire à des dérivés très utiles pour la chimie agro-ressourcée³⁶. La méthode la plus couramment employée pour époxyder une huile végétale met en jeu l'acide peracétique formé in situ par réaction entre l'acide acétique et le peroxyde d'hydrogène, catalysée par une résine échangeuse d'ions à 60 °C dans le toluène pendant 12h (Figure I-5). Les taux de conversion des doubles liaisons en époxydes peuvent atteindre 100 %³⁷. Les huiles époxydées sont ainsi considérées comme des réactifs de l'oléochimie à part entière. Il est également possible d'utiliser les micro-ondes pour l'époxydation des acides gras. Ce procédé très intéressant permet l'obtention de dérivés époxydés avec des rendements supérieurs à 90 %, les temps de réaction n'excédant pas 5 minutes³⁸.

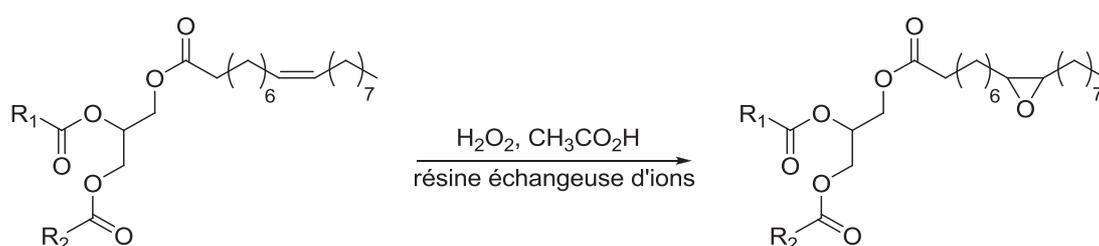


Figure I-5 : Synthèse de triglycérides époxydés.

L'époxydation par voie enzymatique a également été développée mais ne sera pas détaillée ici³⁹⁻⁴¹.

1.1.2. Ouverture des groupements époxyde in situ

L'ouverture in situ des époxydes d'un triglycéride (Figure I-6) s'opère en ajoutant au mélange réactionnel de l'époxydation décrit dans le paragraphe précédent de l'acide sulfurique à une température de 65 °C. Dans un premier temps, les insaturations sont transformées en époxydes puis, sous l'action de l'acide et de l'eau présents dans le milieu réactionnel, les époxydes sont ouverts, laissant apparaître deux alcools secondaires vicinaux⁴²⁻⁴⁴. Un protocole faisant intervenir un catalyseur organométallique a également été proposé⁴⁵.

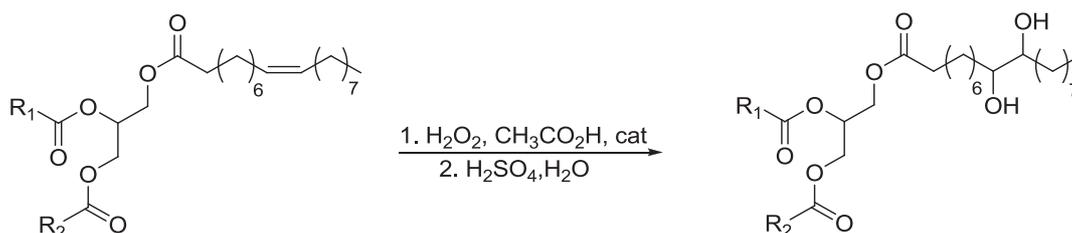


Figure I-6 : Ouverture in situ des groupements époxyde d'un triglycéride.

1.1.3. Conversion des groupements époxydes en alcool par une molécule monofonctionnelle

Les huiles époxydées peuvent subir une alcoolyse accélérée par catalyse acide (réaction B dans laquelle NuH est un alcool). Ce procédé conduit à la formation de polyols portant des fonctions hydroxyle secondaires lorsque l'alcool employé est un mono alcool. Une méthode très simple consiste à utiliser l'eau comme alcool, sous catalyse acide, il est ainsi possible d'obtenir une huile hydroxylée⁴⁵⁻⁵¹. Le méthanol est également très employé (Figure I-7), la synthèse de base consiste à chauffer à la température de reflux un mélange de triglycérides époxydés et de méthanol en présence d'un catalyseur acide. Ce catalyseur peut être l'acide sulfurique concentré⁵²⁻⁵⁴ ou l'acide p-toluenesulfonique⁵⁵. D'autres alcools, comme l'éthylhexanol peuvent être employés suivant la même méthode^{56,57}.

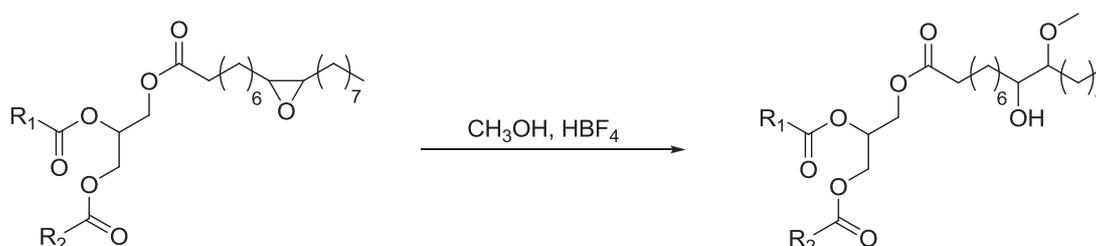


Figure I-7 : Ouverture des groupements époxydes d'un triglycéride par le méthanol.

Récemment, le protocole préférentiellement adopté consiste à introduire une huile époxydée dans un mélange de méthanol (ou tout autre mono alcool), d'eau et d'acide fluoborique en quantité catalytique. Après environ 30 minutes de chauffage à température de reflux du méthanol, la réaction atteint environ 80 % de rendement^{7, 37, 58-63}. Le polyester polyol obtenu peut alors réagir avec des diisocyanates pour la synthèse de polyuréthanes, notamment par dispersion aqueuse cationique, permettant la formation de films polyuréthane aux propriétés d'élongation intéressantes⁶⁴.

Citons également le cas de la trioléine époxydée ayant subi une métathèse (réaction H) puis soumise à une méthanolyse en présence d'acide fluoborique. Ce protocole donne accès à des fonctions hydroxyle terminales qui peuvent réagir avec des diisocyanates pour former des polyuréthanes possédant des chaînes pendantes particulièrement courtes³⁷ (Figure I-8).

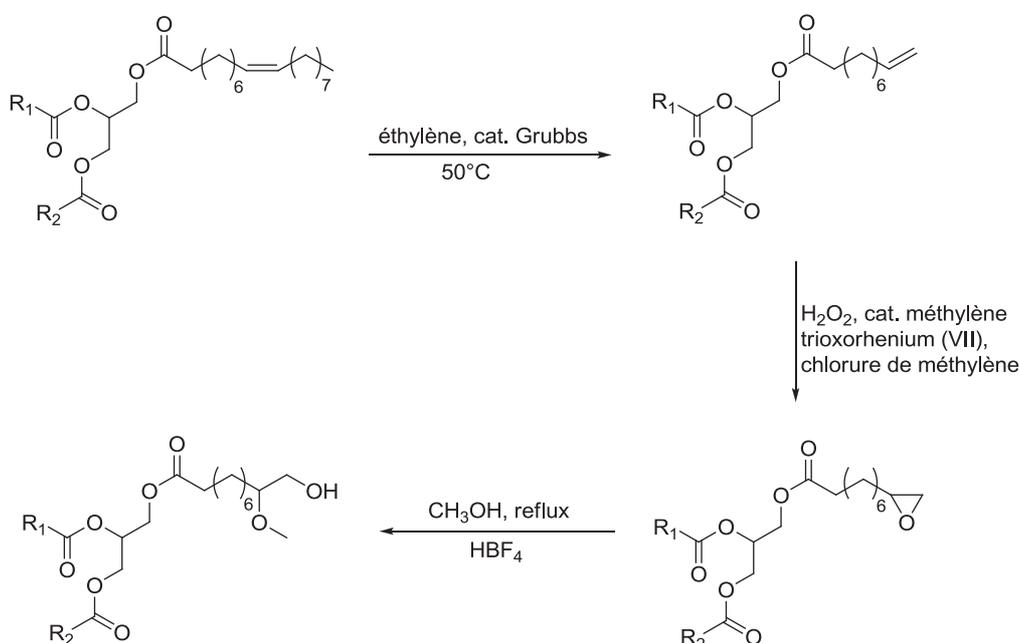


Figure I-8 : Synthèse d'alcools secondaires terminaux à partir de trioléine pour la formulation de polyuréthanes.

Des catalyseurs hétérogènes ont également été proposés. L'argile activée a notamment été employée comme catalyseur pour la production de polyols par alcoololyse d'huiles époxydées⁶⁵. Il est également possible de réaliser l'opération à l'aide de résines échangeuses d'ions⁶⁶.

Un cas particulier traite de la polymérisation par ouverture de cycle d'oléate de méthyle époxydé en présence de HSbF₆. Cette opération est suivie d'une réduction partielle des fonctions esters, menant à un polyéther polyol⁶⁷ (Figure I-9). Cette méthode permet d'obtenir des polyols de fonctionnalité comprise entre 2 et 5, modulation intéressante pour la synthèse de polyuréthanes.

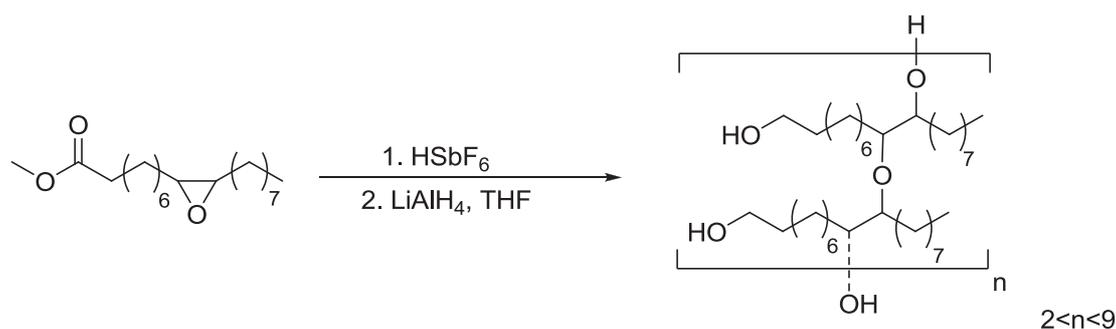


Figure I-9 : Polymérisation par ouverture de cycle de l'oléate de méthyle époxydé.

D'autres voies similaires sont envisageables pour l'ouverture de l'époxyde. Il est notamment possible d'utiliser un thiol comme nucléophile⁶⁸⁻⁷⁰, par exemple le 1-butanethiol, et l'acide perchlorique comme catalyseur (Figure I-10). La réaction s'effectue à 45 °C pendant 4h sous azote⁶⁹.

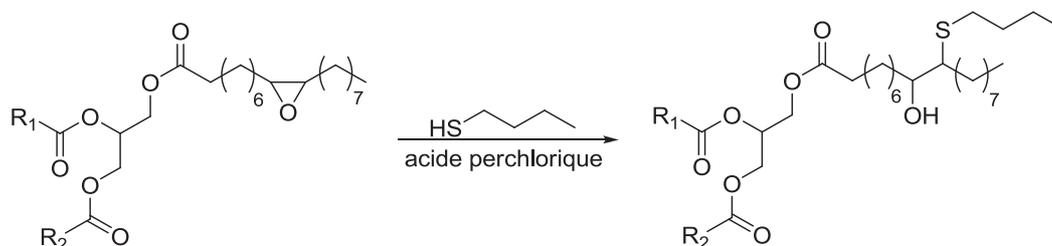


Figure I-10 : Ouverture des groupements époxyde d'un triglycéride par le butanethiol.

Le nucléophile peut également être une amine secondaire (réaction B). Par exemple, la diéthylamine est utilisée pour ouvrir les époxydes des chaînes aliphatiques des triglycérides en présence de chlorure de zinc, à 80 °C pendant 4h⁷¹ (Figure I-11). Les paramètres de synthèse ont été étudiés, et ce catalyseur et cette amine ont été choisis car ils favorisent la réaction d'ouverture de cycle par rapport à la formation de l'amide (réaction M). En effet, la réaction des amines avec la fonction ester des triglycérides peut entrer en compétition avec l'ouverture de cycle.

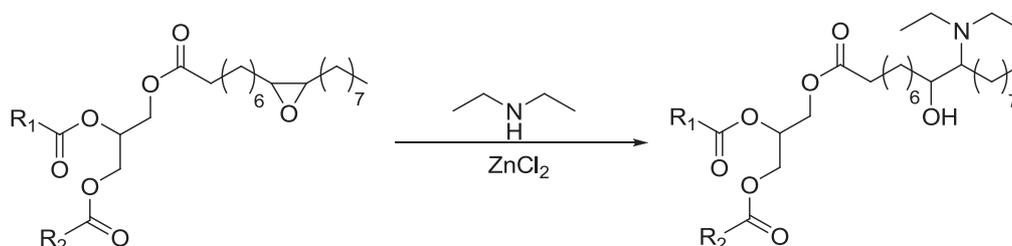


Figure I-11 : Ouverture des cycles époxyde d'un triglycéride par la diéthylamine.

Des réactions avec les composés halogénés comme HCl ou HBr ont également été étudiées⁷²⁻⁷⁴. Les polyols bromés et chlorés obtenus présentent des densités et des viscosités plus importantes que les polyols méthoxylés ou hydrogénés.

Une ouverture de cycle pratiquée par un acide carboxylique (réaction B), notamment un acide gras⁷⁵, l'acide acétique⁷⁶, l'acide cinnamique⁷⁷, l'acide acrylique⁷⁸, l'acide levulinique⁷⁹, hexanoïque⁸⁰⁻⁸² (Figure I-12) ou un anhydride^{49, 83} donne accès à des polyesters polyols totalement saturés possédant une meilleure stabilité vis à vis de l'oxydation, aux propriétés intéressantes notamment dans le domaine des lubrifiants.

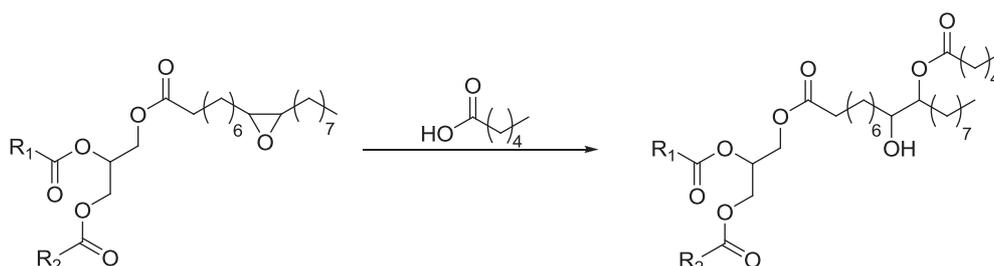


Figure I-12 : Ouverture des groupements époxyde d'un triglycéride par l'acide hexanoïque.

1.1.4. Hydrogénation des groupements époxydes

Les époxydes sont susceptibles d'être directement hydrogénés par le dihydrogène (réaction C), le nickel de Raney jouant le rôle de catalyseur (Figure I-13). Les triglycérides obtenus sont alors uniquement porteurs de fonctions hydroxyle secondaires^{72, 73, 84}. Il est intéressant de remarquer la similitude entre la structure obtenue par cette méthode et l'huile de ricin (Figure I-3). L'avantage de pratiquer une hydrogénation permet de supprimer les insaturations présentes au sein des triglycérides, et donc d'améliorer la tenue à l'oxydation.

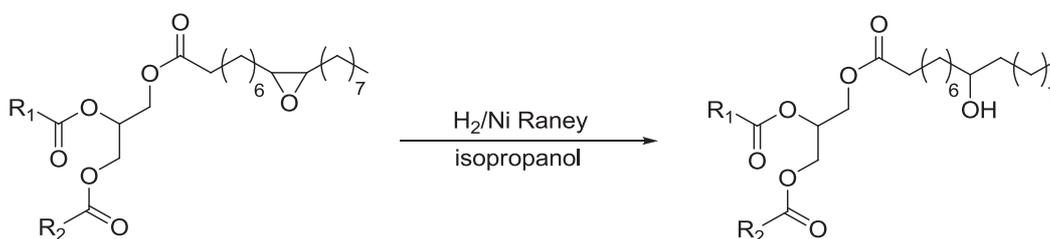


Figure I-13 : Hydrogénation des groupements époxyde d'un triglycéride.

Ces triglycérides ont été utilisés pour la formation de polyuréthanes⁵. Toutefois, étant donnée la meilleure réactivité des alcools primaires vis-à-vis des isocyanates, il est intéressant de travailler avec des réactifs plurifonctionnels permettant d'introduire ces fonctions hydroxyle primaires.

1.1.5. Conversion des groupements époxyde en alcool par une molécule polyfonctionnelle

Utilisation de polyols comme nucléophiles

Un diol peut être employé comme nucléophile pour ouvrir l'époxyde (réaction B). Cette voie permet de greffer au moins une fonction alcool primaire et une fonction alcool secondaire sur chaque chaîne aliphatique insaturée du triglycéride, structure exemplifiée pour l'éthylène glycol (Figure I-14). La réaction peut s'effectuer en présence d'acide sulfurique concentré à 100 °C^{53, 85}, en présence d'acide tétrafluoroborique à 95 °C pendant 2 h⁸⁶⁻⁸⁸ ou encore en présence d'un complexe diéthyléther-trifluorure borate entre 60 °C et 100 °C⁸⁹.

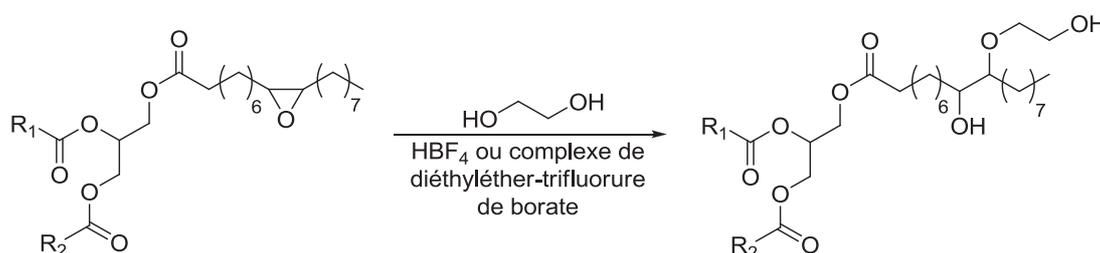


Figure I-14 : Ouverture des groupements époxyde d'un triglycéride par l'éthane-1,2-diol.

D'autres polyols ont également été exploités⁹⁰. Ainsi, la triéthanolamine a été utilisée pour insérer deux fonctions hydroxyle primaires par époxyde, l'hydroxylation a alors été catalysée par LiOH à 150 °C⁹¹.

Plusieurs problèmes se posent lors de la formation de dérivés utilisant des molécules plurifonctionnelles⁹²:

- Une oligomérisation se produit pendant la réaction, entre triglycérides porteurs de fonctions alcool primaires et triglycérides époxydés. Une forte concentration de catalyseur ou une faible concentration d'alcool augmente la quantité d'oligomères.
- Les réactions faisant intervenir le groupement ester des triglycérides (réaction L, M) entrent en compétition avec les réactions d'ouverture du cycle époxyde.

Les paramètres expérimentaux permettent de favoriser une réaction par rapport à l'autre. Par exemple, une étude portant sur la formation de polyols à partir de suif⁹³ considère l'emploi de triméthylolpropane sous catalyse acide et basique. En catalyse acide (acide p-toluènesulfonique), le groupement époxyde est attaqué rapidement par le polyol, alors que la catalyse basique (méthoxyde de sodium) favorise l'attaque sur le groupement ester.

Utilisation d'hydroxyamines comme nucléophiles

La compétition entre réaction sur la fonction ester et ouverture de l'époxyde est également rencontrée dans le cas de l'utilisation d'amines. En modifiant les conditions expérimentales lors de la réaction avec la diéthanolamine par exemple, il est possible d'obtenir trois monoglycérides polyols accompagnés d'une molécule de glycérol, ou un triglycéride polyol par molécule (Figure I-15). La réaction se déroule entre 110 °C et 180 °C pendant 5 à 7 h. Le ratio molaire triglycéride/diéthanolamine est de 1/3. L'ouverture des époxydes dépend de la température et du temps de réaction. Une température élevée (~180 °C) et un temps de réaction long (~7 h) favorisent l'ouverture des époxydes⁹⁴.

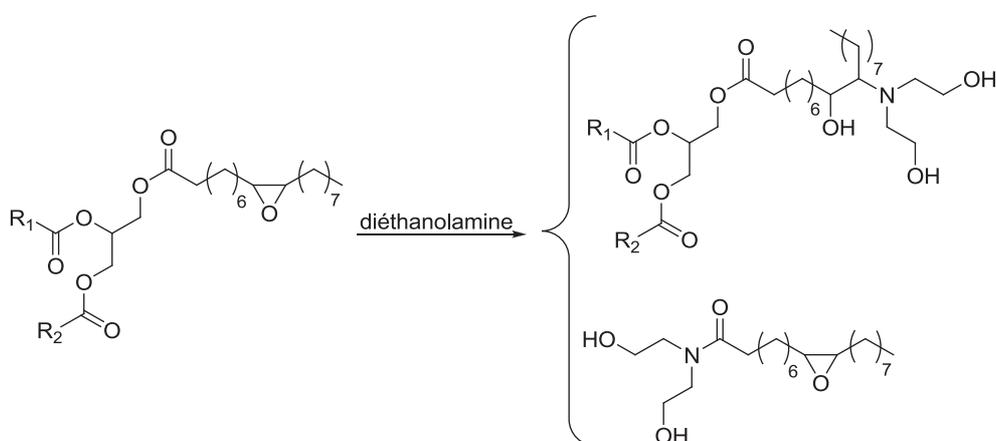


Figure I-15 : Ouverture des groupements époxyde d'un triglycéride par la diéthanolamine et réaction secondaire d'amidification.

Un brevet⁹⁵ revendique un procédé d'obtention de polyols à partir d'huiles végétales en deux étapes. Dans un premier temps, l'huile est époxydée par réaction avec un acide et de l'eau oxygénée, les époxydes sont ensuite ouverts par des alcoolamines. Il est noté que plus de 80 % des fonctions ont réagi. Le produit obtenu est un mélange de polyesters résultant de transestérification partielle des triglycérides (réaction L), d'alcools secondaires et éthers provenant de la réaction d'ouverture de cycle (réaction B), et enfin d'alcools primaires.

Utilisation d'hydroxy-acides comme nucléophiles

Une autre possibilité est d'utiliser un hydroxy-acide comme l'acide lactique (Figure I-16). La réaction se déroule sous atmosphère d'azote pendant 6 h à 90 °C. On obtient des taux de conversion des époxydes de l'ordre de 70 %⁶.

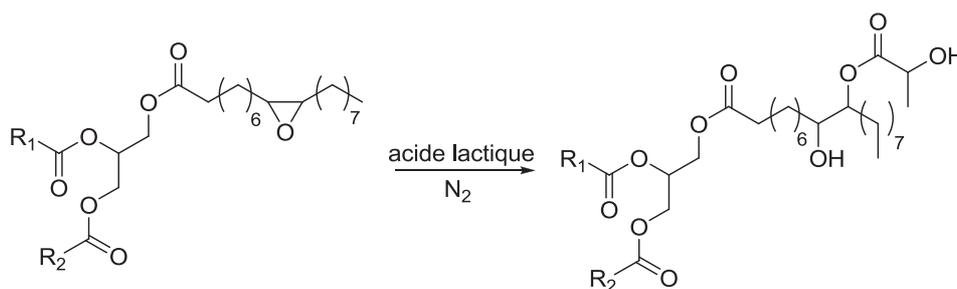


Figure I-16 : Ouverture des groupements époxyde d'un triglycéride par l'acide lactique.

L'ouverture du cycle oxirane par un nucléophile difonctionnel donne ainsi accès à des polyols avec une fonctionnalité plus élevée. La classe des alcools qui constitue le polyol ainsi obtenu dépend du nucléophile. Le polyol a forcément des alcools secondaires qui proviennent de l'ouverture du cycle époxyde et des alcools primaires ou secondaires qui proviennent de la fonction hydroxyle du nucléophile.

1.1.6. Carbonatation

Des études⁹⁶⁻⁹⁸ ont été menées sur la carbonatation de l'huile de soja époxydée (réaction E). Le dérivé carbonaté réagit ensuite avec l'éthanolamine pour former des polyols porteurs de fonctions hydroxyle primaires et secondaires (Figure I-17).

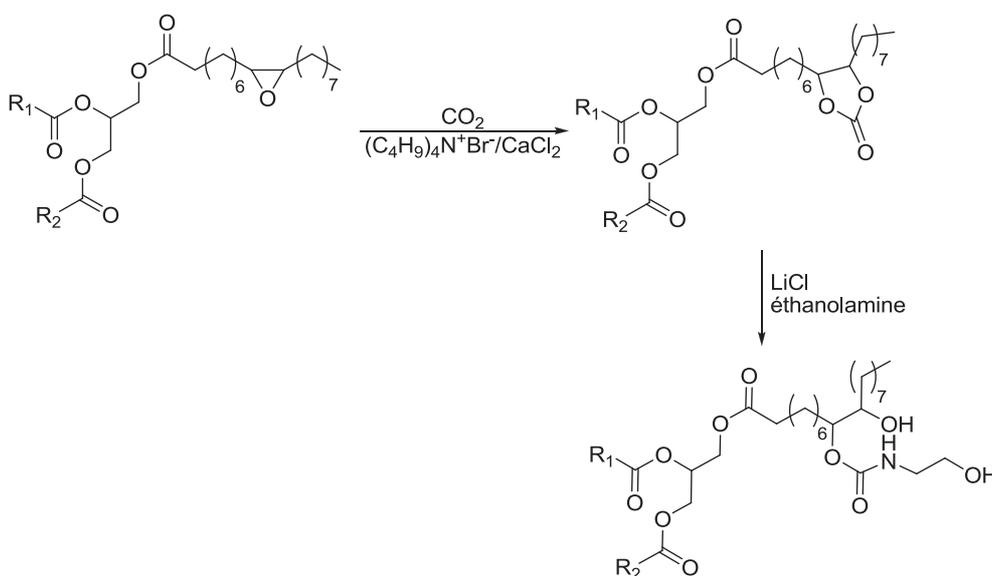


Figure I-17 : Synthèse de polyol à partir d'une huile carbonatée.

Les huiles végétales carbonatées peuvent également être utilisées directement avec des polyamines pour la synthèse de polyuréthanes sans isocyanate^{99, 100}. La réaction cyclocarbonate/amine permet

en effet de synthétiser des polyhydroxyuréthanes, i.e. des polyuréthanes possédant des fonctions alcool au sein de leur chaîne (Figure I-18).

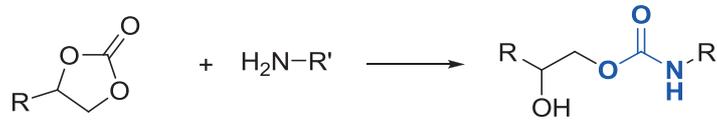


Figure I-18 : Obtention de la liaison uréthane à partir de la réaction cyclocarbonate/amine.

Cette méthode d'accès aux polyuréthanes représente un enjeu fondamental pour la recherche et l'industrie, étant donné qu'elle permet d'éliminer les diisocyanates, dont certains sont classés CMR, des formulations. C'est pour cette raison que la synthèse de dicyclocarbonates fait partie intégrante de cette étude. De nouvelles molécules sont d'ailleurs proposées dans la Partie II.

Les méthodes d'hydroxylation des huiles végétales époxydées sont résumées par la Figure I-19.

Résumé

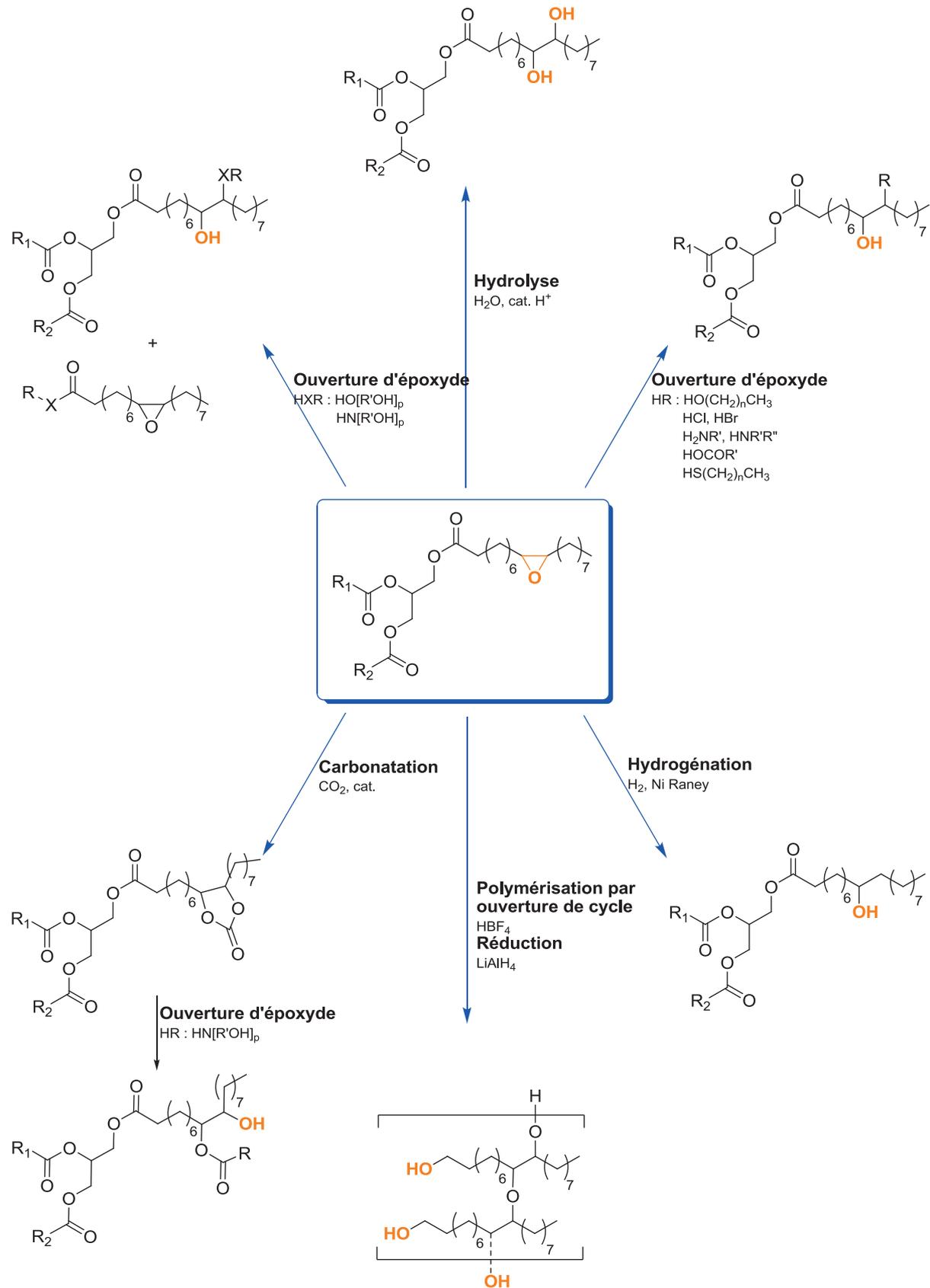


Figure I-19 : Résumé des fonctionnalisations courantes effectuées sur les huiles végétales époxydées.

1.2. OXIDATION DES INSATURATIONS DES HUILES VEGETALES

1.2.1. Mécanisme d'ozonolyse-hydrogénation

La coupure oxydante d'une double liaison par l'intermédiaire de l'ozone (réaction F) conduit à la formation d'un aldéhyde ¹⁰¹. Ainsi, en appliquant cette réaction sur une huile insaturée, on obtient donc au maximum trois aldéhydes. Une étape de réduction des aldéhydes en alcools primaires permet d'obtenir un polyol avec une fonctionnalité maximale de 3, si toutes les chaînes aliphatiques du triglycéride sont insaturées (réaction N).

L'ozonolyse (Figure I-20) a été pratiquée sur les huiles de soja, de colza ou sur des triglycérides synthétiques, elle permet l'obtention de polyols possédant des fonctions alcool primaires. Le clivage oxydant de l'acide oléique par l'ozone en acide azelaïque et pelargonique est la plus importante application industrielle de l'ozonolyse ⁴⁰. Plusieurs protocoles ont été mis au point.

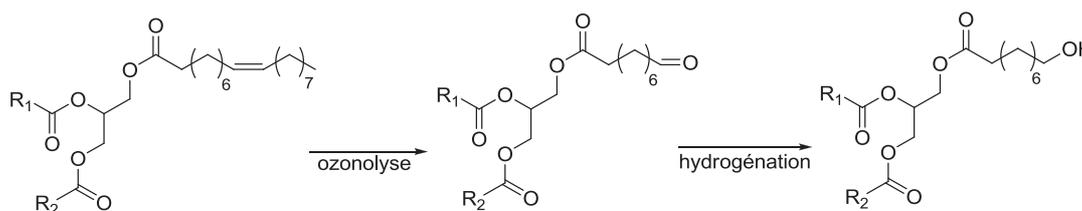


Figure I-20 : Ozonolyse de triglycérides insaturés conduisant à la formation de fonctions hydroxyle primaires terminales.

L'ozonolyse des huiles insaturées peut être menée dans un mélange de solvants, par exemple de méthanol et de chlorure de méthylène, avec comme agent réducteur le borohydrure de sodium ^{102, 103}. Une seconde méthode est pratiquée dans l'eau, suivie d'une hydrogénation dans le THF en présence de nickel de Raney ¹⁰⁴. L'emploi de l'acétate d'éthyle et de zinc permet la formation de polyols possédant un plus grand indice d'hydroxyle ¹⁰⁵.

1.2.2. Oxydation des insaturations en peroxydes puis réduction en alcool

L'oxydation à l'air des huiles insaturées conduit à des dérivés porteurs de fonctions hydroxyle et de doubles liaisons ¹⁰⁶⁻¹⁰⁸. Il est également possible de produire des dérivés des huiles végétales porteurs de groupements énonés ³² (Figure I-21). Les méthodes d'oxydation des huiles sont rassemblées dans la revue de Köckritz et Martin ¹⁰⁹.

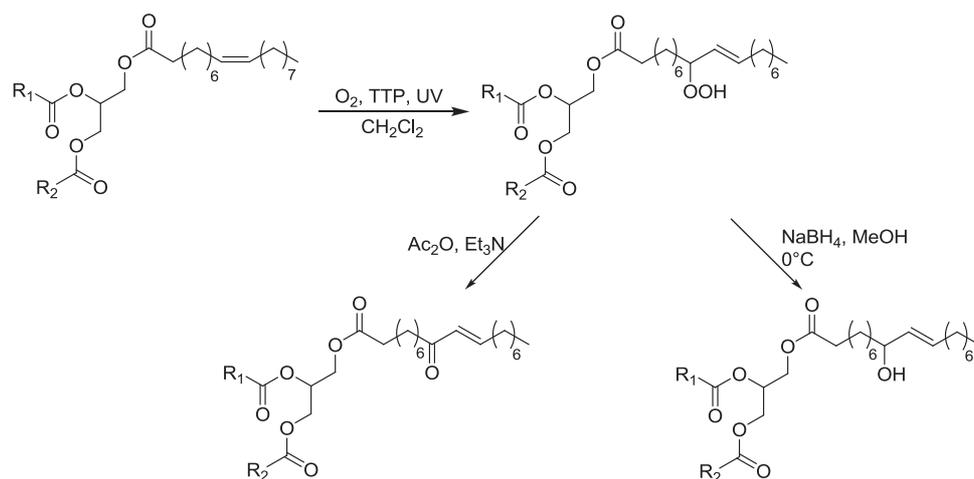


Figure I-21 : Synthèse d'hydroperoxydes allyliques, convertis en énones ou réduits en alcools secondaires.

Les doubles liaisons peuvent être oxydées (réaction F) pour former des hydro-péroxydes allyliques qui peuvent être ensuite réduits en alcools secondaires (réaction N). Pour cela, la réaction se déroule dans un réacteur photochimique équipé d'une lampe à vapeur de sodium sous flux d'oxygène en présence de pyrophosphate de thiamine (TTP) et de dichlorométhane. Après 4 heures d'irradiation, le composé hydro-péroxyde se forme. La réduction est alors effectuée à l'aide de borohydrure de sodium dans du méthanol à 0 °C. Enfin une hydrogénation catalytique sur un support platine/carbone (Pt/C) est menée dans l'acétate d'éthyle pendant 3 h.

1.2.3. Hydroformylation

L'hydroformylation des huiles (réaction D) donne accès à des fonctions aldéhyde pendants qui peuvent subir une hydrogénation débouchant sur des alcools primaires^{24, 110} (Figure I-22). L'étape d'hydroformylation peut être réalisée grâce à un catalyseur à base de rhodium^{111, 112}, comme le rhodium triphénylphosphine^{113, 114} ou le rhodium dicarbonyl acétylacétonate¹¹⁵, à 110 °C sous courant d'un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène. Elle peut aussi être effectuée avec un catalyseur à base de cobalt¹¹¹ menant à des taux de conversion plus faibles (67 % au lieu de 95 %) et donc à des insaturations résiduelles. L'étape d'hydrogénation (réaction I) est très souvent réalisée sous courant de dihydrogène en présence de nickel de Raney^{112, 114, 115}. Les polyols obtenus par cette voie de synthèse peuvent être utilisés directement dans la formation de polyuréthanes¹¹⁵ ou être modifiés, par exemple lors d'une estérification¹¹⁶. Il est également possible d'obtenir des polyacétals par acétalisation de la fonction aldéhyde¹¹⁷.

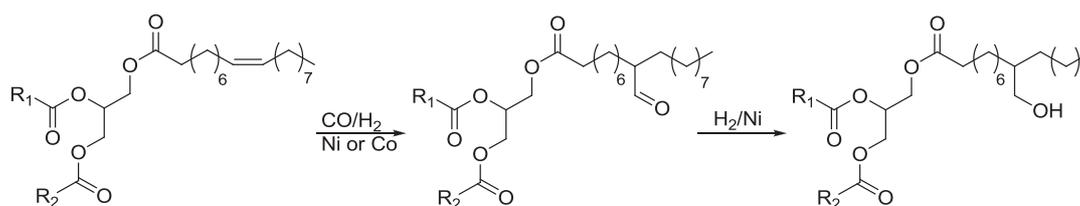


Figure I-22 : Réaction d'hydroformylation puis de réduction d'un triglycéride.

Contrairement à l'ozonolyse, cette méthode n'est pas limitée en terme d'insertion de fonctions alcool par triglycéride. En outre, la totalité des groupements hydroxyle sont primaires, ce qui n'est pas le cas lors de la fonctionnalisation par ouverture d'huile époxydée, qui donne accès au mieux à un mélange d'alcools secondaires et primaires dans le polyol. Lors de la synthèse d'un polyuréthane, le réseau formé par ces polyols et le diisocyanate sera plus espacé par rapport à un réseau constitué à partir de polyols préparés suivant la méthode d'ouverture d'huiles époxydées. Ce paramètre de maille plus grand confère plus d'élasticité et moins de dureté au matériau ²⁷.

Il convient également de noter l'hydroaminomethylation d'esters gras avec différentes amines, notamment le valinol (Figure I-23), conduisant à l'introduction d'une amine alcool le long de la chaîne ¹¹⁸. Cette réaction passe par une hydroformylation suivie de la condensation de l'aldéhyde intermédiaire avec une amine primaire ou secondaire, terminée par une hydrogénation menant à une amine secondaire ou tertiaire.

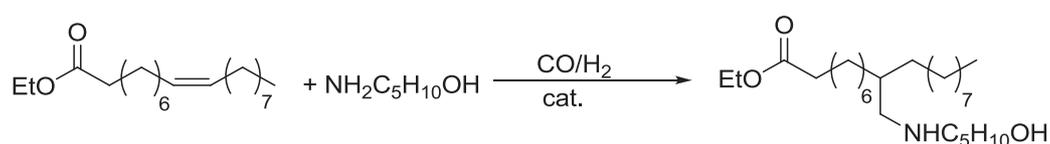


Figure I-23 : Hydroaminomethylation de l'ester éthylique de l'acide oléique par le valinol (dioxane, 140 °C, 20 h, catalysé par un complexe de rhodium, rendement de 95 %).

1.2.4. Dimérisation des acides gras

La dimérisation est une réaction complexe mettant en jeu un mélange d'acides gras à haute température en présence d'un catalyseur. Les catalyseurs utilisés peuvent être homogènes, comme les sels de métaux alcalins, ou hétérogènes, comme les argiles (montmorillonite et bentonite) ou les silices-alumines ¹¹⁹. Ces derniers sont les plus utilisés car plus facilement séparables des produits et réutilisables. Les dimères d'acides gras peuvent ensuite être réduits (réaction N) pour accéder à des dimères diols (Figure I-24).



Figure I-24 : Représentation schématique d'un dimère d'acide gras (à gauche) et d'un dimère diol (à droite).

Plusieurs mécanismes ont été proposés en fonction de l'acide gras considéré. Le mécanisme réactionnel avec l'acide linoléique (Figure I-25) est le suivant : deux molécules d'acides linoléiques conjugués réagissent selon un mécanisme de Diels-Alder (réaction K) en se combinant via une addition électrophile sur une double liaison formant ainsi un cyclohexène³⁰. Les deux molécules d'acides linoléiques conjugués peuvent être obtenues par isomérisation de l'acide linoléique¹²⁰⁻¹²⁷ ou bien peuvent être extraites et isolées de leurs sources naturelles (certaines plantes, viandes ou produits laitiers).

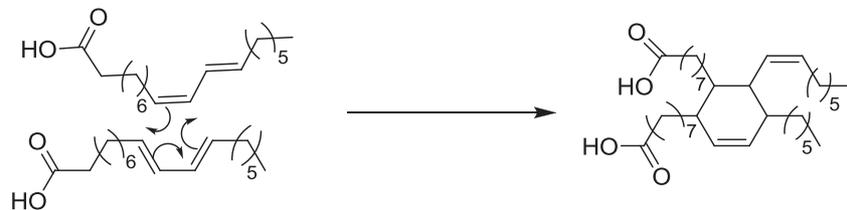


Figure I-25 : Réaction de dimérisation de l'acide linoléique conjugué.

Un autre mécanisme est envisageable si l'on considère cette fois l'acide oléique (Figure I-26) qui peut aussi se dimériser. La réaction se déroule en présence d'argile via une protonation de la double liaison.

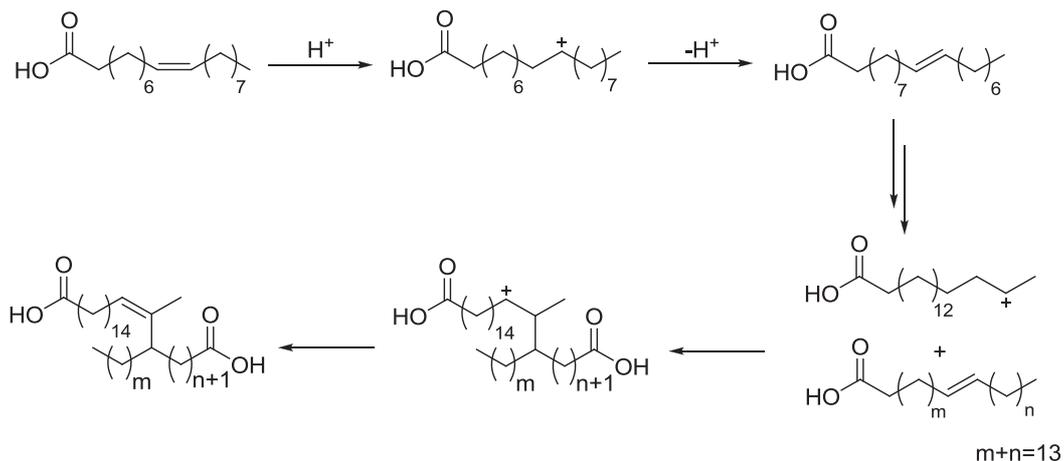


Figure I-26 : Réaction de dimérisation de l'acide oléique.

Les acides dimères peuvent ensuite être réduits en dimères diols (réaction N) qui confèrent une très grande hydrophobie, une bonne flexibilité et une stabilité chimique aux polyuréthanes.

La réaction de Diels-Alder d'huiles insaturées conjuguées avec des diénophiles a été explorée et est utilisée industriellement avec l'anhydride maléique. En présence d'un acide de Lewis, comme le trichlorure de bore ou le tétrachlorure d'étain, et d'une quantité catalytique d'iode il est possible d'obtenir des adduits cycliques même à faible température ⁴⁰. Les triflates de métaux se sont également révélés être de bons catalyseurs, ainsi la réaction du méthyl conjuenoate et de la methyl vinyl cétone donne le produit cyclique avec un rendement de plus de 80 % ¹²⁸. De même, une étude sur un mélange d'huile de soja et de diéthyl azodicarboxilate (DEAD) a prouvé l'oligomérisation puis la polymérisation du mélange à température ambiante par des réactions de Diels-Alder ¹²⁹.

L'exploitation des doubles liaisons présentes sur les acides gras a permis une cyclo-trimérisation (Figure I-27), le triol aromatique obtenu porte des fonctions alcool primaires en bout de chaîne ¹³⁰. Cette synthèse est une voie intéressante donnant accès à des composés aromatiques à partir de ressources renouvelables ⁴⁰.

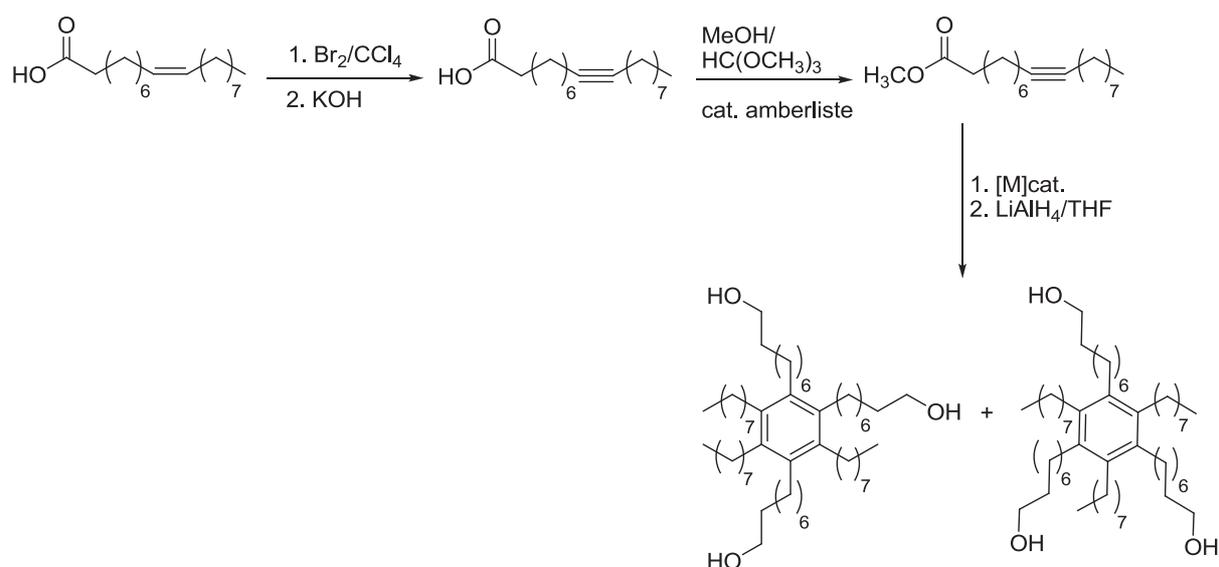


Figure I-27 : Synthèse de triols à partir de méthyl-9-octadécynoate et de méthyl-10-undécynoate.

Une trimérisation du méthyl 10-undécénoate a également été proposée par réaction de ce dernier avec le phényltris(diméthylsiloxy)siloxane en présence de platine. Après réduction des extrémités esters méthyliques, le triol obtenu a été utilisé pour la synthèse de polyuréthanes possédant d'intéressantes propriétés de résistance au feu ¹³¹.

1.2.5. Addition thiol-ène

Les doubles liaisons des huiles végétales, riches en électrons, permettent l'addition radicalaire de divers composés. La réaction thiol-ène (réaction J) représente donc une voie de fonctionnalisation possible. Le mécanisme réactionnel est celui d'une addition radicalaire¹³² (Figure I-28).

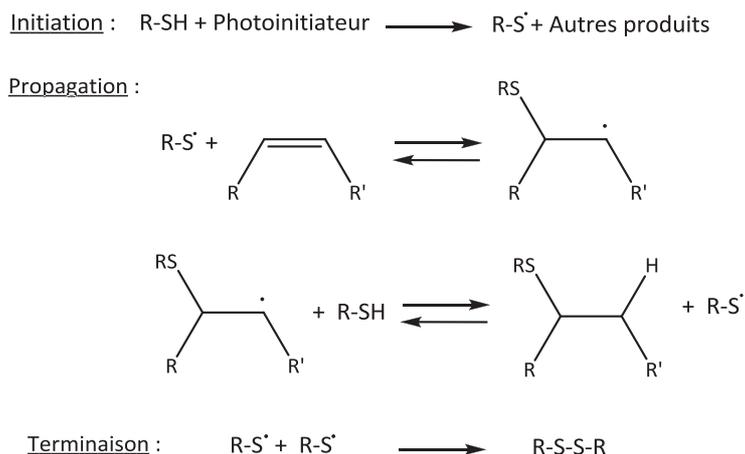


Figure I-28 : Mécanisme réactionnel de l'addition d'un thiol sur une double liaison.

L'addition d'un thiol¹³²⁻¹³⁷ est particulièrement intéressante, notamment lorsqu'elle est photochimique. En effet, elle est peu sensible à la présence d'oxygène, en outre il a été prouvé que l'emploi de photo-amorceur n'est pas nécessaire. Cette réaction a notamment été utilisée pour améliorer les propriétés lubrifiantes des huiles végétales soit directement^{68, 69, 138} soit après greffage sur des surfaces métalliques pré traitées par des mercapto-silanes^{139, 140}. De nombreux travaux ont étudié la possibilité d'oligomériser¹³³ (Figure I-29) ou de réticuler¹⁴¹ des systèmes grâce à des thiols polyfonctionnels.

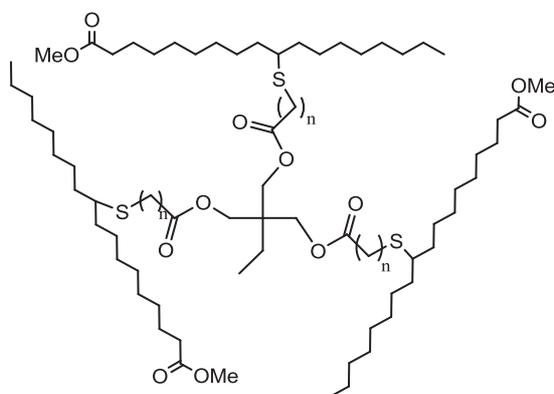


Figure I-29 : Couplage d'esters gras par thiol-ène.

De récents travaux ont proposé la synthèse de diols téléchéliques à partir de 10-undécenoate d'allyle par addition de mercaptoéthanol ¹⁴². Une autre étude a utilisé soit le mercaptoéthanol soit le 1-thioglycérol pour fonctionnaliser l'undécenoate de méthyle. Les monomères obtenus ont été polycondensés pour former des polyesters de masse molaire comprise entre 4.000 and 10.000 g/mol ¹⁴³. Cette méthode a également été appliquée à la synthèse d'acides di/tri-carboxyliques, utilisés comme précurseurs de polyanhydrides²². La fonctionnalisation thiol-ène a enfin été appliquée à des polyoxazolines, permettant la production de polyols de masses molaires et d'indice d'hydroxyle parfaitement contrôlés ¹⁴⁴ (Figure I-30).

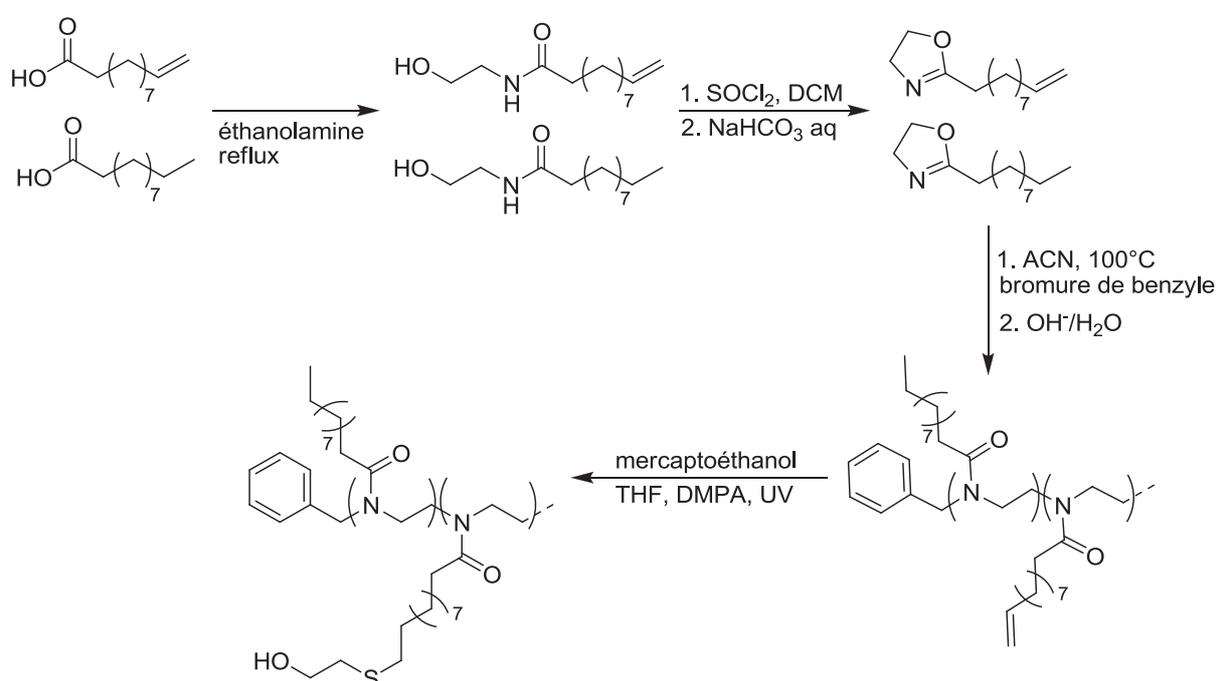


Figure I-30 : Synthèse de poly-2-oxazoline polyols à partir d'acide 10-undécénoïque et d'acide décanoïque.

Lorsque le thiol utilisé est porteur d'une fonction alcool, une étape unique permet donc d'accéder à des composés polyfonctionnels porteurs d'alcools primaires. Notre équipe a beaucoup étudié la réaction du 2-mercaptoéthanol sur des triglycérides insaturés ¹⁴⁵. Nous avons également utilisé le couplage thiol-ène pour la synthèse de diols pseudo-téléchéliques à partir d'esters méthyliques d'acides gras^{146, 147} et de mercaptoéthanol. Cette voie de fonctionnalisation est présentée dans la Partie II. La synthèse de polyamines à partir d'huile de pépins de raisins et de cystéamine a également été réalisée dans notre laboratoire ¹⁴⁸. Enfin, cette méthode robuste et efficace a été utilisée pour synthétiser de nombreux précurseurs polyfonctionnels adaptés à la polymérisation par polycondensation ¹⁴⁹.

1.2.6. Additions électrophiles

L'addition électrophile peut être induite par un acide de Lewis. Ainsi, l'addition de formaldéhyde sur les acides gras insaturés donne accès à des acides hydroxycarboxyliques^{40,150} (Figure I-31).

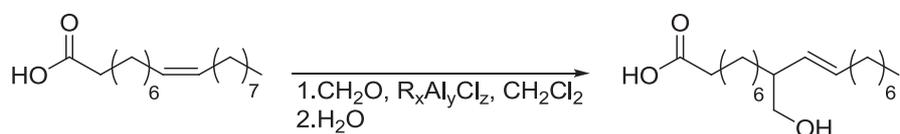


Figure I-31 : Addition de formaldéhyde sur l'acide oléique.

L'acylation de Friedel-Craft est une méthode adaptable pour fonctionnaliser les acides gras. Par exemple, l'acylation de l'acide oléique amorcée par EtAlCl_2 avec des chlorures d'acyle conduit à des acides oxocarboxyliques insaturés. L'acylation de l'acide undécylénique par des chlorures d'acyle ou des anhydrides cycliques permet d'obtenir des cétones insaturées possédant respectivement un groupement carboxyle ou hydroxyle terminal¹⁵⁰ (Figure I-32).

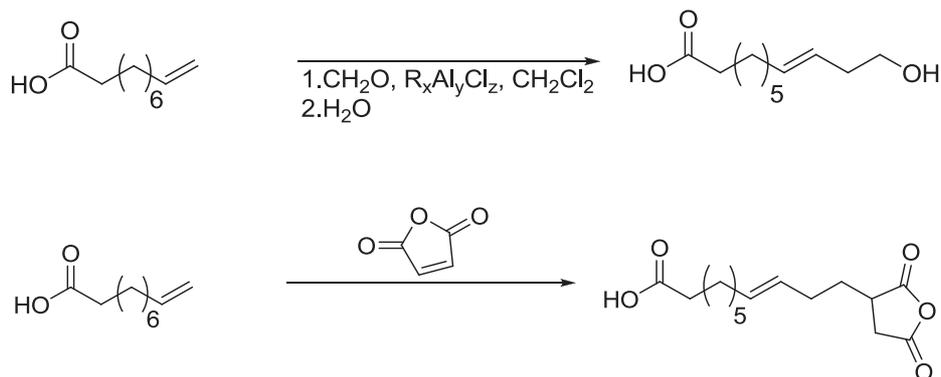


Figure I-32 : Acylation de l'acide undécylénique.

L'alkylation directe d'huiles végétales par le phénol en présence d'un catalyseur acide a également été tentée¹⁵¹. Selon une récente étude, des réactions parasites, telles que l'estérification, l'oligomérisation et la réaction de Diels-Alder, ont lieu pendant l'alkylation de Friedel-Craft. Le mélange obtenu a malgré tout pu être utilisé comme un polyol aromatique-aliphatique dans la formulation de polyuréthanes.

1.2.7. Métathèse et alkoxy-carbonylation

La métathèse des oléfines est une réaction catalytique propre qui peut être considérée comme une voie d'accès sélective et efficace à de nombreux dérivés des huiles végétales. Il est intéressant de relever notamment la possibilité de former des diesters insaturés à partir d'oléate de méthyle^{152, 153}. La réduction de ces diesters (réaction N) conduit notamment à des diols insaturés¹⁵⁴.

Une étude récente présente l'alkoxy-carbonylation des esters gras insaturés, donnant accès à des diesters en C19 et C23. Ces derniers ont été réduits pour donner des diols (réaction N) avec d'excellents rendement et pureté (>99 %) grâce à un catalyseur à base de ruthénium¹⁵⁵. Ces polyols présentent une hydrophobie remarquable. Des polyesters et des polyamides ont été synthétisés à partir des précurseurs obtenus (Figure I-33).

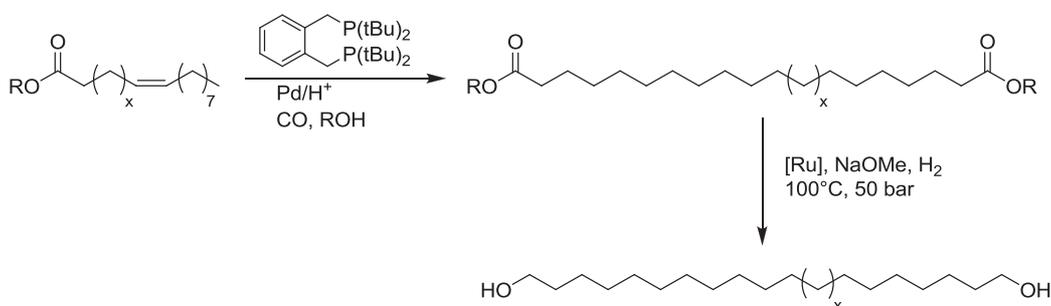


Figure I-33 : Obtention de diols linéaires par alkoxy-carbonylation.

Nombre de ces fonctionnalisations, reportées dans les revues de Biermann et col. ou de Schneider^{40, 156} par exemple, peuvent être appliquées aux acides ou esters gras. Elles sont regroupées dans la Figure I-34. Certaines de ces réactions, compilées par Metzger¹⁵⁷, offrent l'avantage d'être effectuées sans solvant.

Résumé

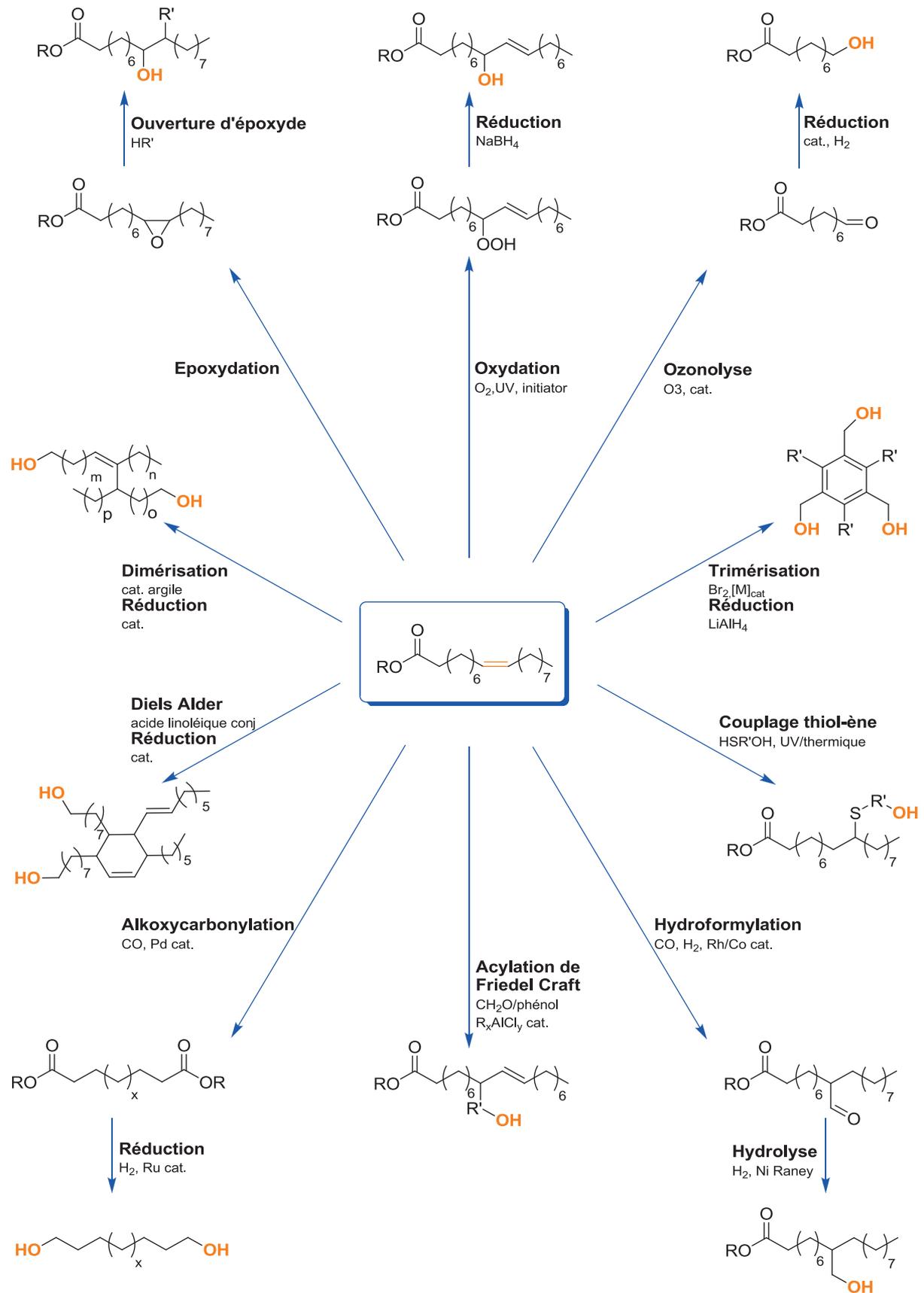


Figure I-34 : Résumé des divers composés obtenus à partir des huiles végétales brutes.

1.3. REACTIONS SUR LE GROUPEMENT CARBONYLE

1.3.1. Réaction de trans-estérification

L'enjeu majeur concernant la formation d'esters gras réside dans le choix du catalyseur, choix examiné dans une revue de Bondioli¹⁵⁸. La trans-estérification (réaction L) est généralement réalisée en présence de catalyseur alcalin¹⁵⁹ (méthoxyde de sodium, hydroxyde de sodium ou de potassium), qui présentent plusieurs inconvénients, dont le plus important est la réaction secondaire de saponification¹⁵⁸. Hartman fournit de précieux renseignements sur l'activité, la solubilité et le taux de saponification engendré par les différents catalyseurs alcalins¹⁶⁰. Bien que la catalyse acide soit moins rapide, elle est utile lorsque les huiles présentent une acidité trop importante¹⁶¹. Le catalyseur acide le plus utilisé pour l'estérification des acides gras reste l'acide sulfurique concentré¹⁶², du fait de son faible coût et de sa forte activité. Les catalyseurs solides présentent un avantage lors de leur élimination ainsi qu'une corrosivité relativement moins élevée vis-à-vis des réacteurs. Cependant, ils nécessitent la plupart du temps des conditions de température et de pression plus drastiques. Cette catégorie comprend les zéolites, les oxydes métalliques, les matériaux composites et les acides polysulfoniques basés sur des matériaux organiques naturels comme le glucose¹⁶³. Une revue¹⁶⁴ compare les différents types de catalyseurs hétérogènes en fonction de leur activité, de leur sélectivité et de leur stabilité thermique. Compte tenu de ces différents paramètres, le sulfate de zirconium apparaît comme un bon candidat pour la production de biodiesel. De récents travaux¹⁶⁵ ont proposé l'utilisation de chlorure d'étain pour l'éthanolise d'acides gras saturés et insaturés, permettant d'atteindre des rendements d'environ 90 % à des températures avoisinant 80 °C. Ce catalyseur peu cher est moins corrosif que l'acide sulfurique et peut être réutilisé lors de plusieurs cycles catalytiques. Une autre méthode¹⁶⁶ propose l'utilisation de monohydrate d'acétate de cuivre II dans le méthanol en présence d'acide chlorhydrique à température ambiante. Cette réaction permet d'atteindre une conversion proche de 100 % en 1 h.

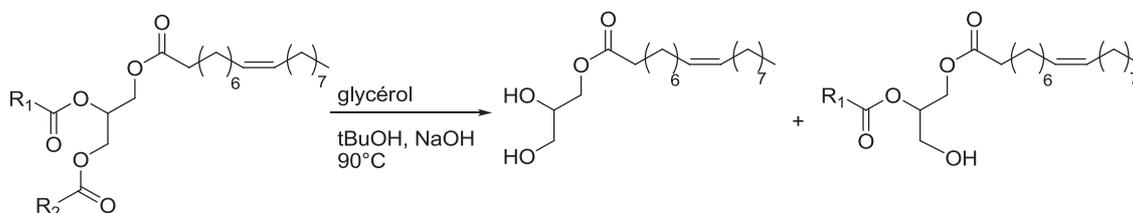


Figure I-35 : Réaction de trans-estérification d'un triglycéride avec le glycérol.

Hormis l'éthanol et le méthanol^{167, 168}, de nombreux alcools ont été employés comme réactifs de la trans-estérification, par exemple l'amidon glycosylé¹⁶⁹, le butanediol¹⁷⁰, le triméthylolpropane¹⁷¹ ou un mélange de polyéthylène téréphtalate et de polyéthylène glycol (PET/PEG)¹⁷². L'utilisation de glycérol est très répandue (Figure I-35), elle conduit notamment à la formation d'un mélange de monoglycérides et de diglycérides qui peuvent être formulés avec des diisocyanates en présence d'un extenseur de chaîne et d'un catalyseur pour former des polyuréthanes^{5, 173-175}. Ces alcoolyses ont été réalisées grâce à différents catalyseurs homogènes¹⁷³, qui ont le désavantage de produire beaucoup de déchets et de mener à une faible sélectivité, ou hétérogènes^{168, 176, 177}. Le méthylate de sodium a été employé¹⁷⁸ pour la trans-estérification d'esters méthyliques avec le triméthylolpropane à 110 °C et sous pression réduite. Le rendement de la réaction peut atteindre jusqu'à 85 %. Des catalyseurs enzymatiques ont également été proposés¹⁷⁸⁻¹⁸¹, mais ne seront pas détaillés.

1.3.2. Réaction d'estérification

Dans le cas d'alcools de forte masse molaire, il est intéressant d'utiliser directement l'estérification des acides gras (Figure I-36) plutôt que la trans-estérification des triglycérides, étant donnée la volatilité de l'eau par rapport aux autres réactifs.



Figure I-36 : Bilan général de la réaction d'estérification.

La réaction est généralement effectuée à température élevée (supérieur à 200 °C) sous pression réduite^{158, 182}. Citons par exemple la synthèse de polyols à partir de l'acide ricinoléique et de polyéthylène glycol par un procédé dit de fusion sans catalyseur à haute température (230 °C) dans le cadre de la mise au point d'adhésifs polyuréthanes¹⁸³. Il est possible d'utiliser des catalyseurs acides ou basiques, mais ils posent respectivement des problèmes de coloration de produits et de formation de sels. Dans la pratique, deux catalyseurs sont utilisés industriellement pour la synthèse de polyesters : l'oxyde d'étain et le zinc métallique, mais ils présentent l'inconvénient de former des sels solubles dans les esters et dont l'élimination est épineuse.

Des fonctions acide carboxylique et alcool présentes sur l'acide ricinoléique ont été exploitées afin de les condenser, pour subir ensuite une estérification avec le polyglycérol (Figure I-37)¹⁸⁴. Les esters gras issus de l'huile de ricin peuvent ainsi être polymérisés. La réaction, amorcée par un polyol, une polyamine ou une alcoolamine, est catalysée par un complexe de titane ou un enzyme¹⁸⁵.

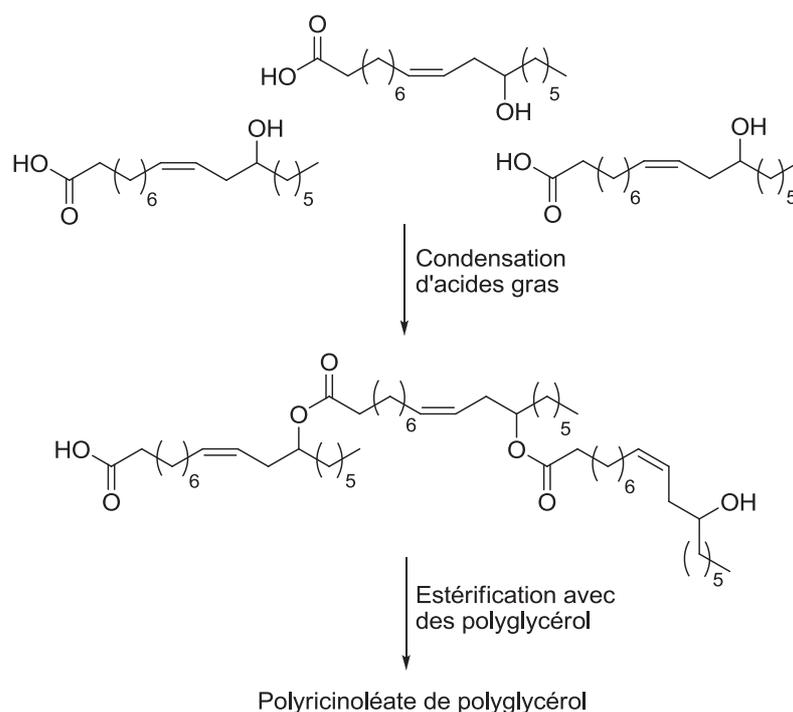


Figure I-37 : Réaction de condensation des acides gras.

1.3.3. Réaction d'amidification

L'amidification est également une fonctionnalisation chimique intéressante dans le domaine des huiles végétales et de leurs dérivés ¹⁸⁶⁻¹⁸⁸ (réaction M). En effet, contrairement à la transestérification, cette réaction n'est pas un équilibre. Les triglycérides peuvent être modifiés par des alcoolamines en présence d'éthoxyde de sodium à 100 °C ^{113, 189, 190}, ou de méthoxyde de sodium entre 100 °C et 200 °C ^{113, 191-194}, conduisant à des amides porteurs de fonctions hydroxyle. Un exemple est donné avec la diéthanoline et l'huile de ricin (Figure I-38).

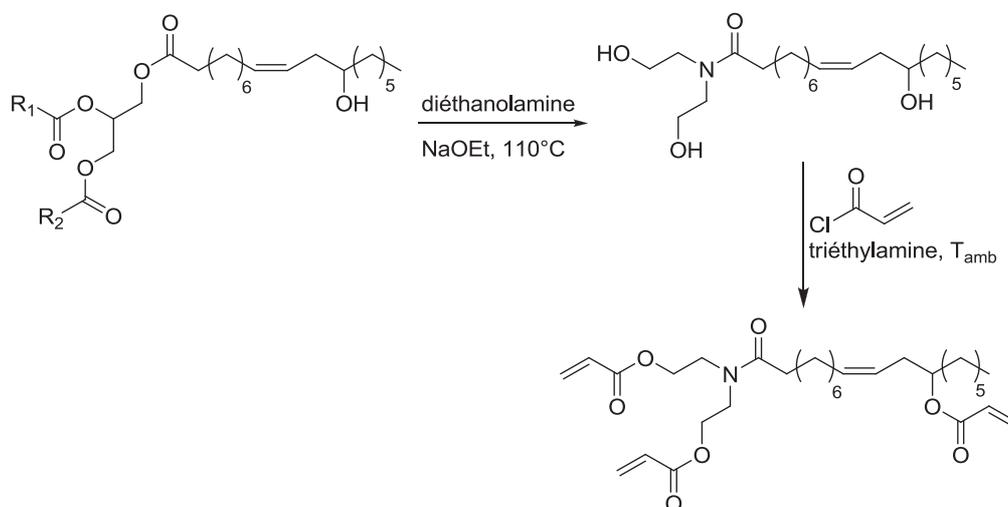


Figure I-38 : Amidification puis estérification pour la synthèse d'amides insaturés.

Une réaction à plus faible température (50 °C) impliquant uniquement des triglycérides ou des acides gras en présence d'amines diverses sans catalyseur a également été proposée pour l'obtention d'amides gras secondaires¹⁸⁷. Pour augmenter la valeur d'hydroxyle des alcoolamides, il est possible de transformer préalablement les fonctions alcool des triglycérides de l'huile de ricin en acides carboxyliques¹⁹⁵.

1.3.4. Réaction de thioestérification

Des thiols ont également permis de modifier la fonction ester des huiles insaturées donnant accès à des thioesters gras porteurs d'un groupement hydroxyle dans le cas du mercaptoéthanol par exemple (Figure I-39). La réaction se déroule dans l'isopropanol en présence d'hydroxyde de sodium ou de potassium¹⁹⁶. Etant données les conditions utilisées, il serait étonnant que la réaction d'estérification n'ait pas lieu, et que les doubles liaisons ne soient pas touchées par le thiol, mais cette réaction parasite n'a pas été décrite dans le brevet.

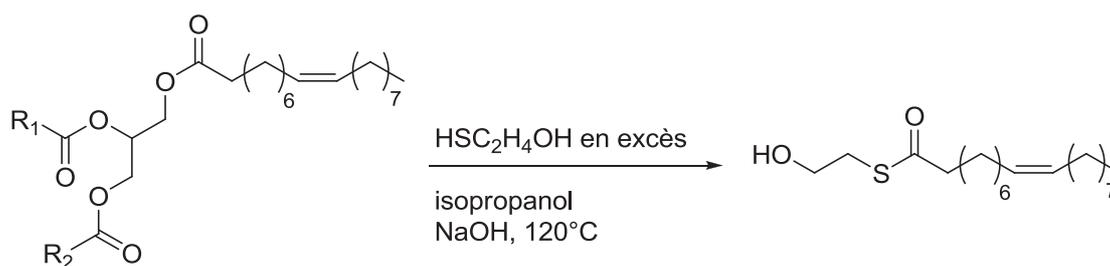


Figure I-39 : Réaction de thioestérification d'un triglycéride avec le mercaptoéthanol.

1.3.5. Diverses réactions de fonctionnalisation du groupement ester

Obtention d'alcools gras à partir d'acides ou d'esters gras

La réduction du groupement acide ou ester par LiAlH_4 permet d'obtenir un alcool gras (réaction N), sans modifier les doubles liaisons présentes sur la chaîne. Ces alcools gras peuvent également être obtenus par hydrogénolyse des acides, des méthylesters ou des triacylglycérols¹⁹⁷. Ces alcools à longues chaînes sont notamment employés après éthoxylation ou propoxylation (réaction O). Ces composés ont en effet des propriétés tensioactives intéressantes. Les alcools peuvent évidemment conduire aux dérivés usuels tels que les sulfates ou les phosphates, après réaction avec l'acide chlorosulfonique ou l'anhydride phosphorique respectivement¹⁹⁸ (Figure I-40).

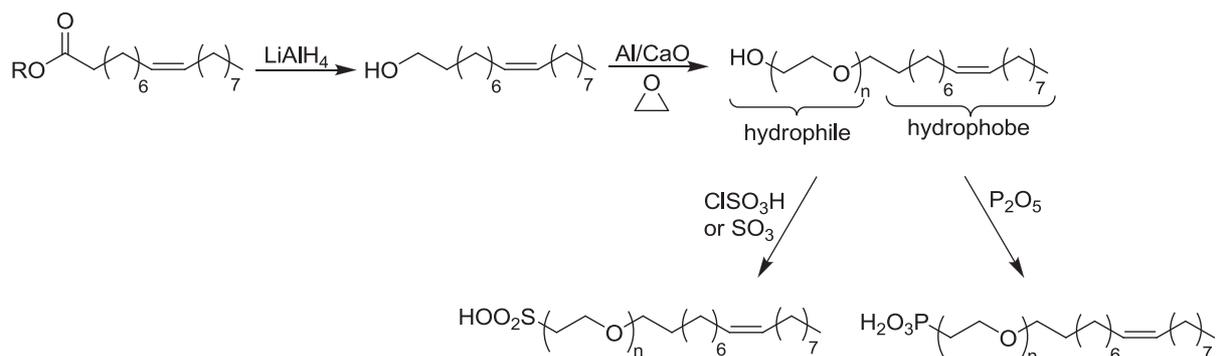


Figure I-40 : Synthèse de surfactants à partir d'alcools gras.

Synthèse de lactones pour la formation de polyols

L'acide oléique peut être converti en γ -stéarolactone par réaction avec l'acide perchlorique à 110 °C pendant trois heures avec un rendement de plus de 90 % (Figure I-41). Le mécanisme passe par la protonation réversible de la double liaison de l'acide gras, le déplacement le long de la chaîne carbonée du carbocation jusqu'à son attaque par la fonction carbonyle. La cyclisation de l'undécanoate de méthyle avec l'acétate de manganèse conduit également à la formation d'une lactone¹⁹⁹.

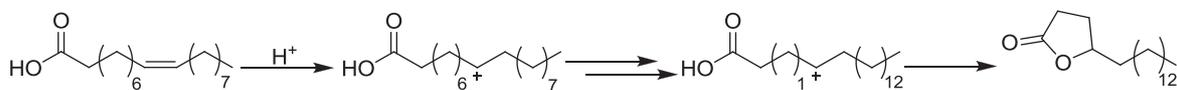


Figure I-41 : Schéma de la formation de l' γ -stéarolactone.

Des δ -lactones, beaucoup plus réactives, peuvent également être synthétisées à partir d'acides gras possédant leurs doubles liaisons en position 4 ou 5, par exemple l'acide 5-eicosénoïque (20 :1). Ces lactones peuvent alors facilement réagir avec des alcools ou des amines pour former respectivement des hydroxyesters ou des hydroxyamides¹⁹⁸ (Figure I-42).

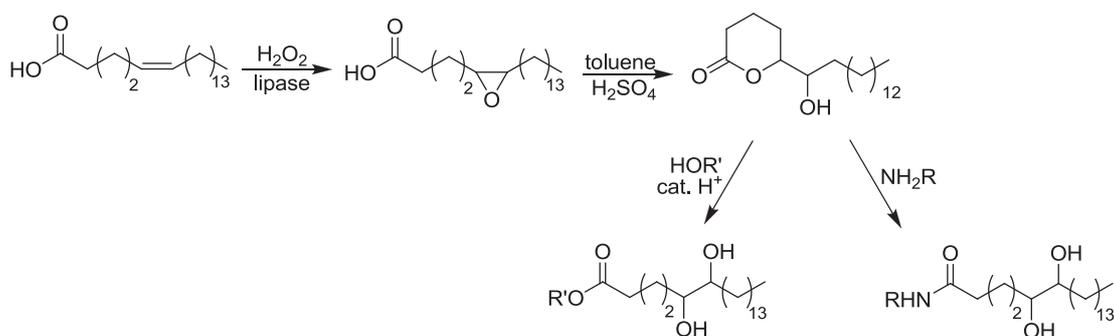


Figure I-42 : Obtention d'hydroxyesters ou d'hydroxyamides à partir de δ -lactones.

L'oléate de méthyle, après avoir subi successivement une ozonolyse, une hydrogénation, une saponification et une hydrolyse, donne accès à l'acide 9-hydroxynonanoïque. Cet hydroxy-acide a ensuite été converti en lactone, puis en polynonanolactones^{200, 201} (Figure I-43).

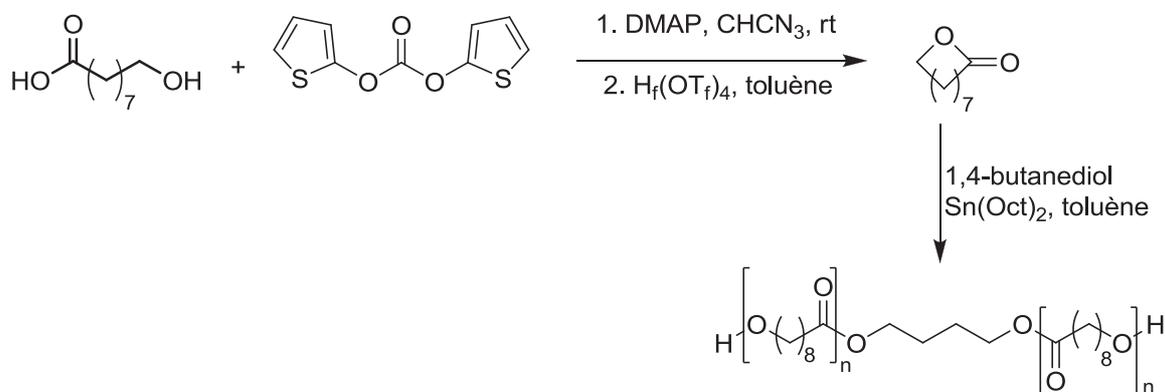


Figure I-43 : Synthèse des polynonanolactones.

Synthèse de monomères de type AB

Récemment, les acides ricinoléique et oléique ont été utilisés comme précurseurs pour la synthèse de monomères de type AB permettant l'obtention de polyuréthanes par auto-condensation^{202, 203} (Figure I-44). Le procédé passe notamment par une étape d'azidation en présence de NaN₃.

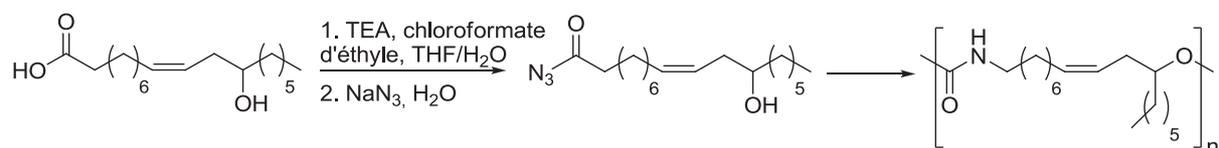


Figure I-44 : Synthèse d'un monomère de type AB pour la formation de polyuréthanes par auto-condensation.

Le groupement carboxyle des corps gras offre donc de multiples voies pour l'introduction de fonctions alcool au sein des triglycérides et des acides gras, comme le résume la Figure I-45.

Résumé

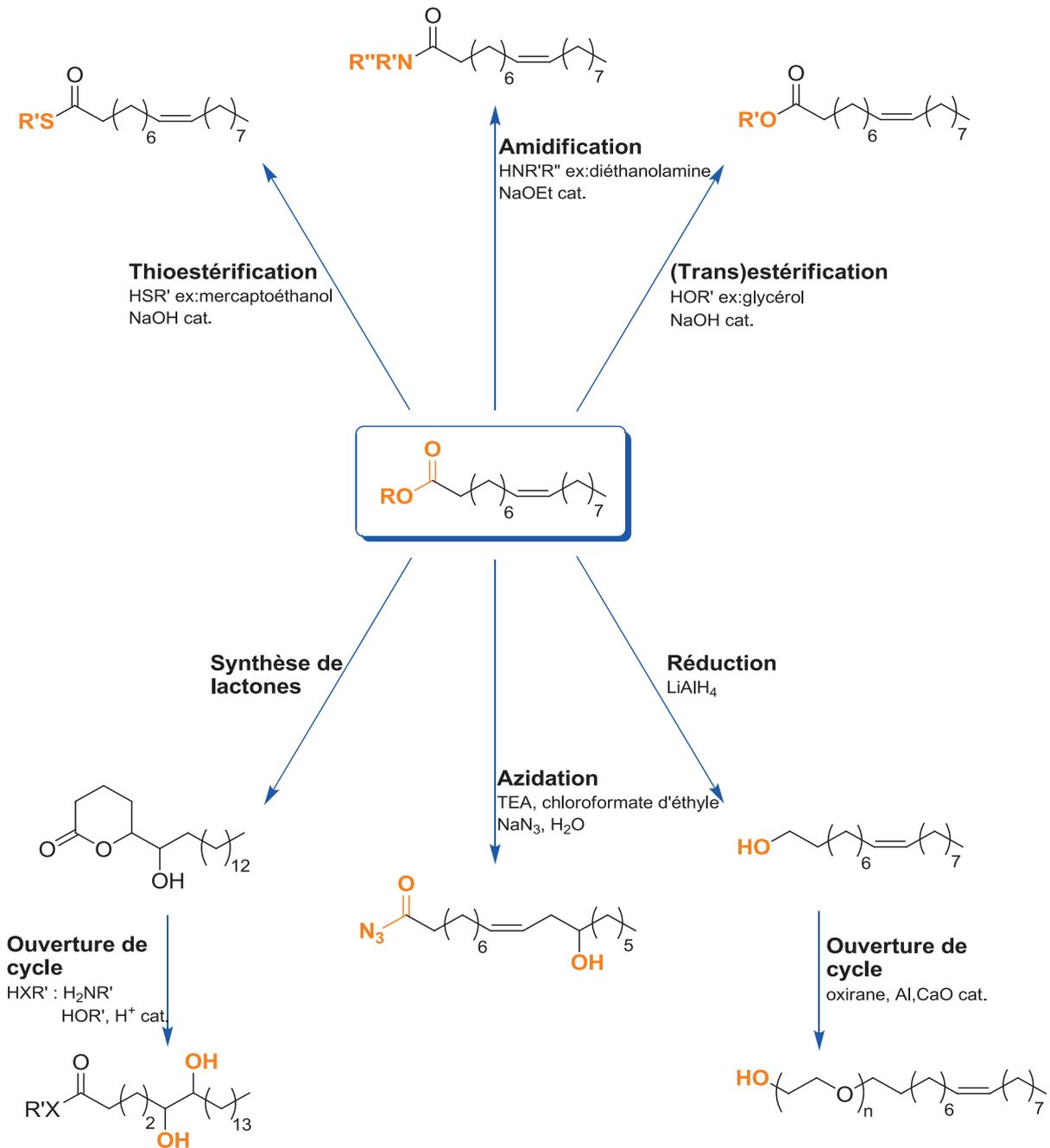


Figure I-45 : Résumé des dérivés obtenus par fonctionnalisation de la fonction ester des corps gras.

CONCLUSION

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse de polyols à partir des huiles naturelles en fonctionnalisant les doubles liaisons ou la fonction carbonyle des triglycérides. Il faut retenir que la voie de fonctionnalisation choisie détermine les propriétés du polyol final (classe des alcools, fonctionnalité, chaînes pendantes) et donc du matériau polyuréthane.

2. LES POLYOLS COMMERCIAUX : ETAT DE L'ART DE L'INDUSTRIE

2.1. Polyols synthétisés à partir de polysaccharides

Nous nous intéressons maintenant aux polyols commerciaux fabriqués à partir de ressources renouvelables. Plusieurs polyols sont synthétisés à partir de divers monosaccharides et de leurs dérivés, tel que le glucose. Par exemple, DUPONT commercialise depuis 2006 le CERENOL™, un polyol destiné aux applications polyuréthanes élastomères et fibre spandex (copolymère uréthane – urée). Il est issu de l'amidon de blé et peut contenir jusqu'à 100 % de carbone d'origine renouvelable selon la formulation. Son nom chimique est le polytriméthylène diol. En effet, DUPONT fabrique du 1,3-propanediol biosourcé à partir d'un procédé de fermentation du glucose de maïs via des bactéries transgéniques²⁰⁴. Le CERENOL™ est quant à lui fabriqué par polycondensation du 1,3-propanediol biosourcé (Figure I-46) en présence d'un catalyseur acide ou hétérogène à pression réduite et à haute température (environ 200 °C)²⁰⁵.



Figure I-46 : Différents polyols obtenus à partir de biomasse.

Le groupe ROQUETTE commercialise notamment des polyols destinés aux applications polyuréthanes : le NEOSORB® et le POLYSORB®. Le NEOSORB® est un sirop de sorbitol (Figure I-46) et le POLYSORB® est un sirop de maltitol et de glucose hydrogéné. Contrairement aux polyols dérivés d'huiles végétales, la réaction de ces polyols avec des isocyanates ne permet pas d'obtenir des polyuréthanes aux propriétés intéressantes. Ils sont donc plutôt utilisés en tant que « starter » pour fabriquer des polyols polyéthers à partir d'un oxyde d'alkylène. Le POLYSORB® est en fait constitué d'un diol d'origine naturelle : l'isosorbide (Figure I-46). Ce diol provient du glucose que l'on hydrogène pour obtenir du sorbitol. Ce sorbitol est ensuite transformé en isosorbide par une catalyse acide.

Les huiles végétales restent malgré tout la plus importante source de polyols biosourcés. Une description des polyols aussi complète que possible est fournie (propriétés issues de sa fiche technique, applications, brevets ou publications connexes) en précisant, lorsque cela est possible, quelle voie chimique, décrite dans la première partie, a été utilisée pour la synthèse du produit.

2.2. Polyols issus de l'ouverture des cycles oxirane

La plupart des polyols biosourcés sont synthétisés à partir d'huiles végétales, et le plus souvent la fonctionnalisation emprunte la voie de l'époxydation.

JEFFADD™ B650 est un polyol à base d'huiles végétales commercialisé en mars 2010 par l'entreprise HUNTSMAN. Il est destiné aux applications polyuréthanes suivantes : mousses rigides, sprays, revêtements, adhésifs, mastics et élastomères. Il contient 65 % de carbone d'origine renouvelable. Le polyol est préparé à partir d'une huile époxydée (vraisemblablement l'huile de soja), comportant entre 2 et 6 groupements époxyde par triglycéride), qui va réagir avec une alcoolamine à une température de 120 °C environ pendant 4 h. L'alcoolamine va donc ouvrir les cycles époxyde des huiles pour former des groupements hydroxyle (réaction B). On obtient alors un mélange de polyols qui présentent des fonctions alcool primaires et secondaires.²⁰⁶ L'utilisation de l'amine sur les huiles époxydées conduit également vraisemblablement à l'amidification de la fonction ester des triglycérides, impliquant la formation d'amides alcools (réaction M).

BIOBASED TECHNOLOGIES a développé une ligne de produits : AGROL® est un polyol à base d'huile de soja. Il contient 96 % de carbone renouvelable selon la norme ASTM D 6866. Il est utilisé dans la formulation de polyuréthanes destinés aux applications suivantes : mousses rigides et flexibles, revêtements, adhésifs, étanchéité et élastomères. Sa fonctionnalité se situe entre 2 et 7 groupements hydroxyle selon la formulation.

Les polyols AGROL® (2,0 - 3,6 – 4,3 – 5,6 et 7,0) sont préparés à partir d'huile végétale de soja dont les doubles liaisons sont dans un premier temps époxydées avec un peracide (réaction A) puis ces cycles sont ouverts par action de l'acide organique sous-produit de la première réaction²⁰⁷ (réaction B). Le polyol AGROL® DIAMOND est quant à lui préparé à partir des polyols AGROL® qui vont subir une aminolyse de la fonction ester des triglycérides par un composé alcoolamine (réaction M)²⁰⁸. Ceci explique la différence entre les indices hydroxyles du polyol DIAMOND et des autres polyols (Tableau I-2).

CARGILL commercialise depuis 2006 un polyol d'origine renouvelable à base de soja sous le nom de BIOH® qui a un taux de carbone renouvelable supérieur à 95 % selon la norme ASTM D 6866. Les mousses de polyuréthane réalisées à partir de ces polyols contiennent quant à elles entre 5 et 20 % de carbone d'origine renouvelable. Ce polyol peut être utilisé dans la formulation de mousses flexibles ou rigides de polyuréthanes²⁰⁹. Il est fabriqué suivant le procédé d'époxydation puis d'ouverture par un alcool (méthanol) catalysée par l'acide fluoroborique (réaction B où NuH est

CH_3OH)^{210, 211}. Le polyol obtenu possède donc uniquement des fonctions alcools secondaires sur les chaînes aliphatiques des acides gras. Cette structure se rapproche de la structure de l'huile de ricin mais le procédé permet d'éliminer les insaturations et ainsi d'obtenir une meilleure stabilité thermique. Deux formulations de ce polyol sont proposées.

COGNIS, qui appartient désormais à BASF, commercialise une gamme de polyols oléochimiques SOVERMOL® pour formuler des colles, des revêtements de sols, des formulations de castings et électropotings polyuréthanes à 2 composants sans solvant. Le procédé de Cognis pour fonctionnaliser ces huiles repose sur l'époxydation puis l'ouverture de ces huiles par un nucléophile (réaction B où NuH est CH_3OH avec éventuellement un diol). Les triglycérides hydroxylés subissent ensuite une transestérification avec le même composé que celui qui a servi à ouvrir les époxydes⁵² (réaction L). L'analyse des propriétés des produits de la gamme Sovermol indique que le méthanol est le nucléophile préférentiellement employé pour l'ouverture des cycles époxyde.

HOBUM OLEOCHEMICALS propose toute une gamme de produits basés sur les huiles naturelles. L'entreprise transforme ces huiles naturelles (principalement le ricin, le lin et le soja) notamment en polyol par la méthode d'époxydation puis d'ouverture par un nucléophile. Ce nucléophile peut être de l'eau, un alcool (monol ou diol), un alcoolamine ou une amine²¹². Ces polyols commercialisés sous le nom de MERGINOL peuvent être utilisés pour la fabrication de mousses, de revêtements et de dispersions de polyuréthanes. Il existe deux types de polyols commercialisés par Hobum Oleochemicals : les polyesters polyols (Pes) et les polyéther-polyester polyols (Pe/Pes). L'analyse des propriétés des produits de la gamme Sovermol indique qu'il s'agit plutôt du méthanol.

OLEON, société de SOFIPROTEOL, commercialise trois polyols sous le nom commercial de RADIA® (anciennement NOVENOL® chez NOVANCE): deux polyesters polyols pour une application mousse polyuréthane souple (RADIA® 7291 et 7292) et un polyéther polyol pour une application mousse polyuréthane rigide (RADIA® 7293). Ces polyols sont à base de différentes huiles naturelles (tournesol, colza, soja) et leurs taux de carbones renouvelables se situent entre 96 % et 100 %. Plusieurs brevets Novance^{213, 214} évoquent la fabrication de polyols à partir d'acide gras ou de triglycérides. Leur procédé consiste à mettre en contact l'acide gras ou le triglycéride avec du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur métallique (molybdène ou tungstène) qui forme des époxydes sur les doubles liaisons. Ceux-ci sont ensuite ouverts par un nucléophile, dans ce cas précis, l'eau²¹⁵ (réaction B pour laquelle NuH est H_2O).

BAYER développe un polyuréthane biosourcé sous le nom de BAYDUR® PUL 2500. Il contient 20 % de ressources renouvelables et est utilisé dans les mousses rigides et flexibles. Ce polyuréthane serait fabriqué grâce à des polyols synthétisés à partir d'huile végétale (soja de préférence) fonctionnalisée par hydrogénation des fonctions époxydes, permettant la formation d'un alcool secondaire par insaturation (réaction C), fonction qui est ensuite éthoxylée ou propoxylée par un oxyde d'alkylène en présence d'un double métal cyanure (DMC)²¹⁶ (réaction O). Un autre brevet de Bayer Science Material LLC protège plus spécifiquement l'alkoxylation d'une huile végétale hydroxylée, et ce quelle que soit la méthode employée pour l'apport de fonction hydroxyle²¹⁷.

Les caractéristiques principales des produits commerciaux proposés par ces différentes entreprises basés sur les huiles végétales époxydées sont résumées ci-dessous (Tableau I-2).

Tableau I-2 : Caractéristiques de polyols agro-ressourcés commerciaux.

Entreprise	Produit commercial	I _{OH} (mg KOH/g)	I _a (mg KOH/g)	d (g/cm ³)	η (cP)	f
HUNTSMAN	Jeffadd B650	650	0	1.080	30000	-
BIOBASED TECH	Agrol 2.0	65-75	<1	0.955	230	2.0
	Agrol 3.6	107-117	<1	0.975	720	3.6
	Agrol 4.3	125-137	<1	0.976	1320	4.3
	Agrol 5.6	151-170	<1	0.994	4770	5.6
	Agrol 7.0	175-195	<1	1.023	21500	7.0
	Agrol Diamond	320-350	<1	1.017	3400	3.0
CARGILL	BiOH X-0500	56	0.3	1.000	4500	2.0
	BiOH X-0210	235	1.7	1.010	8900	4.4
BASF (COGNIS)	Sovermol 320	300-320	<6	-	800-1200	2.8
	Sovermol 650	186-206	0-1	0.91-0.92	3700-4600	2.2
	Sovermol 750	300-330	<2	0.98-1.02	700-1400	3.0
	Sovermol 760	370-410	<2	1-1.04	1500-3000	3.5
	Sovermol 805	160-185	<3	0.98-1.02	2800-4000	3.5
	Sovermol 810	220-240	<3	-	700-1100	3.3
	Sovermol 815	200-230	<3	0.98-1.02	1300-1900	3.3
	Sovermol 818	223-248	<3	0.975-1.02	650-850	2.6
	Sovermol 819	230-250	>3	0.96-1.02	750-950	2.6
	Sovermol 1014	155-168	<4	-	600-800	2.5
	Sovermol 1055	180-190	<1	0.90-0.91	10-20	-
	Sovermol 1058	180-200	<1	0.87-0.89	0-15	-
	Sovermol 1083	160-180	<3	0.98-1.02	1800-2500	3.3
	Sovermol 1092	268-298	<2	0.97-1.02	650-950	2.8
	Sovermol 1095	225-245	<2	1-1.01	1700-2300	3.3
	Sovermol 1102	210-245	<3	0.98-1.02	150-650	2.1
	Sovermol 1111	150-170	<3	0.96-0.97	300-700	3.0
	Sovermol 1140	190-230	<3	-	600-1400	2.7
	Sovermol 860	190-220	<1.5	0.98-1.02	200-650	2.5
	Sovermol 908	200-212	<0.2	-	1800-2800	2.0
Sovermol 1005	117-130	<3	0.94-0.96	600-900	2.2	
HOBUM	Merginol 207	80	<1	-	3000	3.1
	Merginol 208	50	<1	-	1000	1.2
	Merginol 900	310	<3	-	800	2.8
	Merginol 901	300	<2	-	900	3.0
	Merginol 903	230	<3	-	150	2.1
	Merginol 904	240	<3	-	2500	3.4
	Merginol 905	170	<2	-	3000	3.2
	Merginol 908	210	<3	-	1400	3.4
	Merginol 909	230	<3	-	800	3.3
	Merginol 910	400	<2	-	2800	3.5
	Merginol 980	210	<3	-	150	1.8
	Merginol 1012	200	<2	-	500	2.8
	Merginol 1021	220	<2	-	500	2.9
	Merginol 8364	43	<1	-	3000	3.1
	Merginol 8570	65	<2	-	1800	2.7
	Merginol 8580	60	<2	-	1600	2.7
OLEON	Radia 7291	55-70	<2.5	-	<14000	2.5
	Radia 7292	40-55	<2.5	-	<150	2.5
	Radia 7293	300-350	<1	-	600-800	4.0

2.3. Autres types de fonctionnalisation

DOW CHEMICAL a lancé la fabrication du polyol Renuva™. Ce polyol est biosourcé à partir d'huile de soja et il peut être utilisé pour des applications mousses flexibles, revêtements, adhésifs, mastics et élastomères. Ce polyol est élaboré à partir d'une huile naturelle de soja qui va subir plusieurs étapes. Tout d'abord, le triglycéride réagit avec le méthanol (réaction L) pour donner des esters méthyliques suivant une réaction de saponification. Ces esters gras vont ensuite subir une hydroformylation puis une hydrogénation (réaction D), qui donne donc accès à un monomère d'ester gras fonctionnalisé avec une ou plusieurs fonctions alcools (en fonction du nombre d'insaturations) primaires. Ce monomère réagit ensuite avec un polyol (propane-1,2,3-triol) ou une polyamine (1,2-diaminoethane) en présence d'un catalyseur pendant environ 5 heures sous vide^{185, 218} (réaction L ou M). D'après de récentes informations, la production de ce polyol serait arrêtée car la variabilité des acides gras est grande dans l'huile de soja et donc les différents esters gras oligomères de fonctionnalité 0 et plus de 3 doivent être extraits avant de faire des polyols intéressants ce qui coûte apparemment trop cher pour le moment.

BASF produit le LUPRANOL® BALANCE 50, un polyéther polyol pour mousses rigides (bloc) et matelas qui provient en partie de l'huile de ricin. Le polyol est synthétisé à partir d'huile de ricin qui subit une réaction d'hydroformylation catalysée par le rhodium ou le cobalt, puis d'hydrogénation avec un catalyseur à base de nickel (réaction D). Ce polyol est ensuite étherifié (réaction O) avec un oxyde d'alkylène (oxyde d'éthylène ou de propylène) en présence d'un catalyseur DMC (double metal cyanide) (Figure I-47). Pour la fabrication de mousses polyuréthanes, on ajoute en plus de ce polyol un autre polyéther polyol²¹⁹. BASF développe actuellement cette gamme de polyols biosourcés.

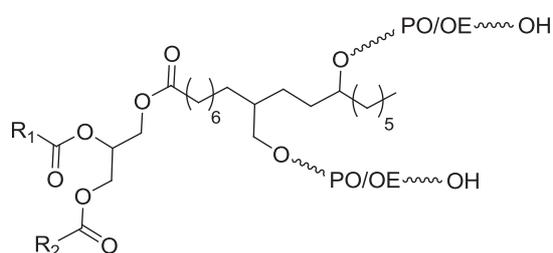


Figure I-47 : Structure du polyol Lupranol® Balance 50.

De manière étonnante, la fonctionnalité annoncée pour le Lupranol est de moins de 3 alors que le procédé employé peut permettre d'obtenir une fonctionnalité de 6 environ. Les fonctions alcool secondaires semblent donc considérées comme non réactives, non seulement par rapport à l'éthoxylation/propoxylation, mais également vis-à-vis de la formation des polyuréthanes.

COGNIS propose également des polyols biosourcés à partir de dimères d'acides gras, sous le nom SOVERMOL®. La synthèse de ces composés est basée sur la dimérisation d'acides gras catalysée par de l'argile de type montmorillonite à 250 °C, suivie par une réduction des fonctions acide carboxyliques en alcool ²²⁰ (réaction N).

Entreprise américaine, URETHANE SOY SYSTEMS fabrique des polyols à base d'huile végétale de soja. Commercialisés sous le nom de SOYOL, ces polyols sont utilisés dans de multiples applications polyuréthanes : mousses, étanchéité, revêtements... Ces polyols sont fabriqués à partir d'huile de soja qui subit une transestérification avec le propane-1,2,3-triol préalablement modifié par un composé de type saccharide (réaction L)²²¹.

CRODA commercialise notamment des acides gras dimérisés (PRIPOL™) et des polyéthers polyols (PRIPLAST™) dont le taux de carbone renouvelable varie entre 36 % et 100 % en fonction de la formulation. Le procédé de fabrication de ces acides gras dimérisés est fondé sur une catalyse acide et un chauffage du mélange réactionnel (cf. paragraphe 1.2.4.)²²². Les dimères diols sont obtenus par réduction de la fonction acide carboxylique de ces acides gras dimérisés par le dihydrogène en présence de nickel de Raney²²³ (réaction N).

MITSUI CHEMICALS a déjà déposé un brevet concernant la fabrication de polyols à base de ressources renouvelables pour la formation de polyuréthanes. Il semble que ces polyols soient synthétisés par (trans)estérification des acides gras par un polyol court (réaction L), suivi d'une éthoxylation ou propoxylation des fonctions alcools insérées en bout de chaîne²²⁴ (réaction O).

Les polyols obtenus par des méthodes originales et commercialisées par les entreprises citées sont décrits ci-dessous (Tableau I-3).

Tableau I-3 : Caractéristiques de polyols agro-ressourcés commerciaux.

Entreprise	Produit commercial	I _{OH} (mg KOH/g)	I _a (mg KOH/g)	η (cP)
BASF	Lupranol balance 50	50	<0.06	725
Urethane Sos System	Soyol 1001	53-60	3-5	800-1500
	Soyol 2001	60-80	<5	1200-2500
	Soyol 2101	55-70	<3	1500-3000
	Soyol 2102	55-70	<3	1500-3000
	Soyol 2999	55-70	<1.5	1500-3000
Croda	Priplast 1838	60	0.3	-
	Priplast 3196	39	0.3	40020
Cognis	Sovermol 110	625-645	-	Solide à 25 °C
	Sovermol 909/910	90-112/50-60	-	Solide à 25 °C
	Sovermol 908	180-210	-	1800-2800

CONCLUSION

Cette étude bibliographique met en évidence l'importance des polyols biosourcés dans l'industrie des polyuréthanes. Le nombre de brevets se rapportant à l'utilisation de ressources renouvelables dans ce secteur est une preuve du rôle prépondérant de ces polyols, et ce depuis les débuts de cette industrie. Les plus grands groupes de la chimie ont développé leurs propres polyols biosourcés, offrant ainsi aux formulateurs des alternatives variées aux polyols pétro-ressourcés. Cette étude nous a permis de définir nos propres voies de fonctionnalisation développées dans la Partie II de ce manuscrit.

Ainsi, la méthode thiol-ène connaît un franc succès ces trois dernières années, preuve en est le nombre de publications qui lui sont dédiées. Elle semble en effet particulièrement adaptée à la fonctionnalisation des huiles végétales étant donné sa robustesse vis-à-vis des variations de la matière première, sa facilité de mise en œuvre et la diversité des fonctions réactives qu'elle permet de greffer. En outre, le couplage thiol-ène fait appel à des réactifs peu coûteux envisageables dans l'industrie. Ces diverses raisons nous ont poussés à étudier cette première voie de fonctionnalisation. Enfin, il est intéressant de noter que la méthode d'époxydation suivie de l'ouverture de cycle est la méthode la plus employée, et la plus brevetée, malgré les similitudes des procédés utilisés. Si les brevets couvrent une gamme très étendue de nucléophiles, très peu d'exemples concrets portant sur l'ouverture des cycles oxirane par des hydroxyacides ont été proposés. De ce fait, ce mode d'hydroxylation des huiles, impliquant lui aussi l'utilisation de réactifs disponibles et peu onéreux, fait l'objet de la seconde étude reportée dans ce manuscrit.

REFERENCES

1. Bayer, O. "The diisocyanate polyaddition process (polyurethanes). Description of a new principle for building up high-molecular compounds (1937-1945)", *Angew. Chem.* **1947**, A59, 257-272.
2. Muller, E.; Bayer, O.; Petersen, S.; Piepenbrink, H. F.; Schmidt, F.; Weinbrenner, E. "Polyurethans. IX. New highly elastic materials: Vulcollan. (2)", *Angew. Chem.* **1952**, 64, 523-531.
3. Hill, F. B., Jr. "Polyalkylene ether glycol-arylene diisocyanate elastomer sponge", **US 1955/2,726,219**.
4. Fenouillot, F.; Rousseau, A.; Colomines, G.; Saint-Loup, R.; Pascault, J. P. "Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review", *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 578-622.
5. Campanella, A.; Bonnaillie, L. M.; Wool, R. P. "Polyurethane foams from soyoil-based polyols", *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 112, 2567-2578.
6. Miao, S.; Zhang, S.; Su, Z.; Wang, P. "A novel vegetable oil-lactate hybrid monomer for synthesis of high-Tg polyurethanes", *Journal of Polymer Science, part A : Polymer Chemistry* **2010**, 48, 243-250.
7. Zlatanovic, A.; Lava, C.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S. "Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils", *Journal of Polymer Science, part B : Polymer Physics* **2004**, 42, 809-819.
8. Ionescu, M. *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*; Rapra Technology Limited. **2005**.
9. Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cadiz, V. "Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current State-of-the-Art", *Biomacromolecules* **2010**, 11, 2825-2835.
10. Liu, D.; Tian, H.; Zhang, L.; Chang, P. R. "Structure and Properties of Blend Films Prepared from Castor Oil-Based Polyurethane/Soy Protein Derivative", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, 9330-9336.
11. Hablot, E.; Zheng, D.; Bouquey, M.; Avérous, L. "Polyurethanes Based on Castor Oil: Kinetics, Chemical, Mechanical and Thermal Properties", *Macromolecular Materials and Engineering* **2008**, 293, 922-929.
12. Zanetti-Ramos, B. G.; Lemos-Senna, E.; Soldi, V.; Borsali, R.; Cloutet, E.; Cramail, H. "Polyurethane nanoparticles from a natural polyol via miniemulsion technique", *Polymer* **2006**, 47, 8080-8087.

13. Yeganeh, H.; Mehdizadeh, M. R. "Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol", *European Polymer Journal* **2004**, *40*, 1233-1238.
14. Lu, Y.; Larock, R. C. "Novel Polymeric Materials from Vegetable Oils and Vinyl Monomers: Preparation, Properties, and Applications", *ChemSusChem* **2009**, *2*, 136-147.
15. Khot, S. N.; Lascala, J. J.; Can, E.; Morye, S. S.; Williams, G. I.; Palmese, G. R.; Kusefoglu, S. H.; Wool, R. P. "Development and application of triglyceride-based polymers and composites", *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *82*, 703-723.
16. Rasolovoahangy, M.; Baudoin, P.-M. "Procédé d'obtention de compositions polymérisables d'enduction ou de moulage", *EP* **2001/1172395 A1**.
17. Thames, S. F.; Rawlins, J. W.; Mendon, S. K.; Johnson, E. N.; Yu, Z. "Functionalized vegetable oil derivatives, latex compositions and textile finishes", *US* **2006/0236467 A1**.
18. Wang, H. J.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Hu, J.; Chen, H. W.; Czigany, T. "Biodegradable Foam Plastics Based on Castor Oil", *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 615-623.
19. Cordier, P. F. o.-Z. C. L. "Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly", *Nature* **2008**, *451*, 977-980.
20. Montarnal, D.; Tournilhac, F. o.; Hidalgo, M.; Couturier, J.-L.; Leibler, L. "Versatile One-Pot Synthesis of Supramolecular Plastics and Self-Healing Rubbers", *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7966-7967.
21. Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cadiz, V. "Oleic and Undecylenic Acids as Renewable Feedstocks in the Synthesis of Polyols and Polyurethanes", *Polymers* **2010**, *2*, 440-453.
22. Lluch, C.; Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cadiz, V. "'Click' Synthesis of Fatty Acid Derivatives as Fast-Degrading Polyanhydride Precursors", *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32*, 1343-1351.
23. Ronda, J. C.; Lligadas, G.; Galià, M.; Cádiz, V. "Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis", *European Journal of Lipid Science and Technology* **2011**, *113*, 46-58.
24. Sharma, V.; Kundu, P. P. "Condensation polymers from natural oils", *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 1199-1215.
25. 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* **2011**, *49*, 2407-2416.
26. Gandini, A. "Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials", *Macromolecules* **2008**, *41*, 9491-9504.
27. Petrovic, Z. S. "Polyurethanes from Vegetable Oils", *Polymer Reviews* **2008**, *48*, 109 - 155.

28. Raquez, J. M.; Deléglise, M.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P. "Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources : a critical review", *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 487-509.
29. Montero de Espinosa, L.; Meier, M. A. R. "Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!" *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 837-852.
30. Seniha Güner, F.; Yagcl, Y.; Tuncer Erciyes, A. "Polymers from triglyceride oils", *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 633-670.
31. Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schubert, U. S. "Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science", *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1788-1802.
32. Galià, M.; de Espinosa, L. M.; Ronda, J. C.; Lligadas, G.; Cádiz, V. "Vegetable oil-based thermosetting polymers", *European Journal of Lipid Science and Technology* **2010**, *112*, 87-96.
33. Tu, Y.-C.; Suppes, G. J.; Hsieh, F.-H. "Water-blown rigid and flexible polyurethane foams containing epoxidized soybean oil triglycerides", *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *109*, 537-544.
34. Pfister, D. P.; Xia, Y.; Larock, R. C. "Recent Advances in Vegetable Oil-Based Polyurethanes", *ChemSusChem* **2011**, *4*, 703-717.
35. Tu, Y.-C.; Suppes, G. J.; Hsieh, F.-h. "Thermal and mechanical behavior of flexible polyurethane-molded plastic films and water-blown foams with epoxidized soybean oil", *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *111*, 1311-1317.
36. Tan, S. G.; Chow, W. S. "Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review", *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2010**, *49*, 1581-1590.
37. Zlatanovic, A.; Petrovic, Z. S.; Dusek, K. "Structure and Properties of Triolein-Based Polyurethane Networks", *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 1048-1056.
38. Lie Ken Jie, M.; Yan-Kit, C. "The use of a microwave oven in the chemical transformation of long chain fatty acid esters", *Lipids* **1988**, *23*, 367-369.
39. Piazza, G.; Foglia, T. "Preparation of fatty amide polyols via epoxidation of vegetable oil amides by oat seed peroxygenase", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2005**, *82*, 481-485.
40. Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Lühs, W.; Machmüller, G.; Metzger, J. O.; gen, M. R.; Hans, K.; Schäfer, J.; Schneider, M. P. "New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry", *Angewandte Chemie, International edition* **2000**, *39*, 2206-2224.
41. Rüschen, Klaas, M.; Warwel, S. "Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis", *Industrial Crops and Products* **1999**, *9*, 125-132.

42. Ahmad, S.; Ashraf, S. M.; Sharmin, E.; Zafar, F.; Hasnat, A. "Studies on ambient cured polyurethane modified epoxy coatings synthesized from a sustainable resource", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2002**, *45*, 83-88.
43. Harry-O'kuru, R. E.; Carriere, C. J. "Synthesis, Rheological Characterization, and Constitutive Modeling of Polyhydroxy Triglycerides Derived from Milkweed Oil", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2002**, *50*, 3214-3221.
44. Harry-O'kuru, R. E.; Holser, R. A.; Abbott, T. P.; Weisleder, D. "Synthesis and characteristics of polyhydroxy triglycerides from milkweed oil", *Industrial Crops and Products* **2002**, *15*, 51-58.
45. Geiger, E. J.; Becker, N. M.; Armbruster, L. A. "Novel polyols derived from a vegetable oil using an oxidation process", **WO 2006/094227**.
46. Dwan'isa, J. P. L.; Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T.; Kazemizadeh, M. "Novel soy oil based polyurethane composites: Fabrication and dynamic mechanical properties evaluation", *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 1887-1890.
47. Adhvaryu, A.; Liu, Z.; Erhan, S. Z. "Synthesis of novel alkoxyated triacylglycerols and their lubricant base oil properties", *Industrial Crops and Products* **2005**, *21*, 113-119.
48. Erhan, S. Z.; Adhvaryu, A.; Liu, Z. "Chemically modified vegetable oil-based industrial fluid", **US 2003/6,583,302**.
49. Adhvaryu, A.; Erhan, S. Z.; Perez, J. M. "Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants", *Wear* **2004**, *257*, 359-367.
50. Sharma, B.; Adhvaryu, A.; Liu, Z.; Erhan, S. "Chemical modification of vegetable oils for lubricant applications", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2006**, *83*, 129-136.
51. Wang, L.; Wang, T. "Chemical Modification of Partially Hydrogenated Vegetable Oil to Improve its Functional Properties for Candles", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2007**, *84*, 1149-1159.
52. Kluth, H.; Gruber, B.; Meffert, A.; Huebner, W. "Polyurethane prepolymers based on oleochemical polyols, their production and use", **US 1988/4,742,087**.
53. Kluth, H.; Meffert, A. "Polyurethane prepolymers based on oleochemical polyols", **US 1985/4,508,853**.
54. Meffert, A.; Kluth, H. "Process for the preparation of modified triglycerides", **US 1989/4,886,893**.
55. Shani, A. "Functionalization at the double-bond region of jojoba oil. 3. Hydroxylic derivatives", *Industrial and Engineering Chemistry, Product Research and Development* **1983**, *22*, 121-123.

56. Hwang, H.-S.; Erhan, S. "Modification of epoxidized soybean oil for lubricant formulations with improved oxidative stability and low pour point", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2001**, *78*, 1179-1184.
57. Hwang, H.-S.; Adhvaryu, A.; Erhan, S. "Preparation and properties of lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and 2-ethylhexanol", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2003**, *80*, 811-815.
58. Petrovic, Z.; Javni, I.; Guo, A.; Zhang, W. "Method of making natural oil based polyols and polyurethanes therefrom", **US 2002/6,433,121**.
59. Petrovic, Z.; Guo, A.; Javni, I. "Process for the preparation of vegetable oil based polyols and electroninsulating casting compounds created from vegetable oil based polyols", **US 2000/6,107,433**.
60. Ionescu, M.; Petrović, Z.; Wan, X. "Ethoxylated Soybean Polyols for Polyurethanes", *Journal of Polymers and the Environment* **2007**, *15*, 237-243.
61. Lu, Y.; Larock, R. C. "Soybean-Oil-Based Waterborne Polyurethane Dispersions: Effects of Polyol Functionality and Hard Segment Content on Properties", *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 3332-3340.
62. Petrovic, Z.; Javni, I.; Zlatanic, A.; Guo, A. "Modified vegetable oil-based polyols", **WO 2006/012344**.
63. Javni, I.; Zhang, W.; Petrovic, Z. "Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes", *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *88*, 2912-2916.
64. Lu, Y.; Larock, R. "Aqueous Cationic Polyurethane Dispersions from Vegetable Oils", *ChemSusChem* **2009**, *3*, 329-333.
65. Chasar, D. W.; Hughes, M. J. "Method of making oleochemical oil-based polyols", **WO 2003/029182 A1**.
66. Lathi, P. S.; Mattiasson, B. "Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil", *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *69*, 207-212.
67. Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Biermann, U.; Metzger, J. O. "Synthesis and characterization of polyurethanes from epoxidized methyl oleate based polyether polyols as renewable resources", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 634-645.
68. Erhan, S. Z.; Adhvaryu, A.; Sharma, B. K. "Poly(hydroxy thioethers) vegetable oil derivatives useful as lubricant additives", **US 2006/0,009,365**.
69. Sharma, B. K.; Adhvaryu, A.; Erhan, S. Z. "Synthesis of Hydroxy Thio-ether Derivatives of Vegetable Oil", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2006**, *54*, 9866-9872.

70. Chen, Z.; Chisholm, B.; Patani, R.; Wu, J.; Fernando, S.; Jogodzinski, K.; Webster, D. "Soy-based UV-curable thiol-ene coatings", *Journal of Coatings Technology and Research* **2010**, *7*, 603-613.
71. 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* **2005**, *53*, 9485-9490.
72. Petrovic, Z.; Guo, A.; Zhang, W. "Structure and properties of polyurethanes based on halogenated and nonhalogenated soy-polyols", *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *38*, 4062-4069.
73. Guo, A.; Cho, Y.; Petrovic, Z. S. "Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols", *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *38*, 3900-3910.
74. Scholnick, F.; Saggese, E.; Wrigley, A.; Riser, G. "Urethane foams from animal fats: V. Flame resistant foams from hypohalogenated glycerides", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1970**, *47*, 180-182.
75. Kiatsimkul, P.-p.; Suppes, G. J.; Hsieh, F.-h.; Lozada, Z.; Tu, Y.-C. "Preparation of high hydroxyl equivalent weight polyols from vegetable oils", *Industrial Crops and Products* **2008**, *27*, 257-264.
76. Campanella, A.; Rustoy, E.; Baldessari, A.; Baltanás, M. A. "Lubricants from chemically modified vegetable oils", *Bioresource Technology* **2009**, *101*, 245-254.
77. Hüseyin Esen, S. H. K.; gbreve; lu "Photolytic and free-radical polymerization of cinnamate esters of epoxidized plant oil triglycerides", *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *89*, 3882-3888.
78. Pelletier, H.; Belgacem, N.; Gandini, A. "Acrylated vegetable oils as photocrosslinkable materials", *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *99*, 3218-3221.
79. Erhan, S. Z.; Doll, K.; Sharma, B. "Method of making fatty acid ester derivatives", **WO 2008/079901 A1**.
80. Sharma, B. K.; Doll, K. M.; Erhan, S. Z. "Ester hydroxy derivatives of methyl oleate: Tribological, oxidation and low temperature properties", *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 7333-7340.
81. Doll, K. M.; Sharma, B. K.; Erhan, S. Z. "Synthesis of Branched Methyl Hydroxy Stearates Including an Ester from Bio-Based Levulinic Acid", *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2007**, *46*, 3513-3519.
82. Moser, B.; Sharma, B.; Doll, K.; Erhan, S. "Diesters from Oleic Acid: Synthesis, Low Temperature Properties, and Oxidation Stability", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2007**, *84*, 675-680.

83. Erhan, S. Z.; Sharma, B. K.; Liu, Z.; Adhvaryu, A. "Lubricant Base Stock Potential of Chemically Modified Vegetable Oils", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2008**, *56*, 8919-8925.
84. Petrovic, Z. S.; Yang, L.; Zlatanovic, A.; Zhang, W.; Javni, I. "Network structure and properties of polyurethanes from soybean oil", *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *105*, 2717-2727.
85. Cheong, M. Y.; Ooi, T. L.; Ahmad, S.; Yunus, W. M. Z. W.; Kuang, D. "Synthesis and characterization of palm-based resin for UV coating", *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *111*, 2353-2361.
86. Dai, H.; Yang, L.; Lin, B.; Wang, C.; Shi, G. "Synthesis and Characterization of the Different Soy-Based Polyols by Ring Opening of Epoxidized Soybean Oil with Methanol, 1,2-Ethanediol and 1,2-Propanediol", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2009**, *86*, 261-267.
87. Abraham, T., W.; Dai, D., G.; De Genova, R.; Malsam, J. "Viscoelastic polyurethane foams comprising oligomeric natural oil polyols", **WO 2008/063594 A1**.
88. Choi, S. W.; Wan Seo, D.; Don Lim, Y.; Gi Jeong, Y.; Islam Mollah, M. S.; Park, H.; Whan Hong, T.; Gi Kim, W. "Synthesis and properties of multihydroxy soybean oil from soybean oil and polymeric methylene-diphenyl- 4,4'-diisocyanate/multihydroxy soybean oil polyurethane adhesive to wood", *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *121*, 764-769.
89. Abu Hassan, H.; Tuan Ismail, T. N. M.; Sattar, M. N.; Hoong, S. S.; Ooi, T. L.; Ahmad, S.; Poo Palam, K. D.; Cheong, M. Y. "Process to produce polyols", **US 2008/0,293,913 A1**.
90. Cramail, H.; Boyer, A.; Cloutet, E.; Bakhiyi, R.; Alfos, C. "Novel method for preparing polyols and products obtained", **WO 2011/030076 A1**.
91. Hu, Y. H.; Gao, Y.; Wang, D. N.; Hu, C. P.; Zu, S.; Vanoverloop, L.; Randall, D. "Rigid polyurethane foam prepared from a rape seed oil based polyol", *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *84*, 591-597.
92. Dahlke, B.; Hellbardt, S.; Paetow, M.; Zech, W. "Polyhydroxy fatty acids and their derivatives from plant oils", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1995**, *72*, 349-353.
93. Bilyk, A.; Monroe, H.; Saggese, E.; Zubillaga, M.; Wrigley, A. "Urethane foams from animal fats: IX. Polyols based upon tallow and trimethylolpropane; preparation under acidic and basic catalysis", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1975**, *52*, 289-292.
94. Lee, C.; Ooi, T.; Chuah, C.; Ahmad, S. "Synthesis of Palm Oil-Based Diethanolamides", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2007**, *84*, 945-952.
95. Ramirez-de-Arellano-Aburto, N.; Cohen-Barkai, A.; Cruz-Gomez, M. J. "Process for the production of oleochemical polyols", **US 2002/0,099,230**.
96. Parzuchowski, P. G.; Jurczyk-Kowalska, M.; Ryszkowska, J.; Rokicki, G. "Epoxy resin modified with soybean oil containing cyclic carbonate groups", *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *102*, 2904-2914.

97. Li, Z.; Zhao, Y.; Yan, S.; Wang, X.; Kang, M.; Wang, J.; Xiang, H. "Catalytic Synthesis of Carbonated Soybean Oil", *Catalysis Letters* **2008**, *123*, 246-251.
98. Jalilian, M.; Yeganeh, H.; Haghighi, M. N. "Synthesis and properties of polyurethane networks derived from new soybean oil-based polyol and a bulky blocked polyisocyanate", *Polymer International* **2008**, *57*, 1385-1394.
99. Guan, J.; Song, Y.; Lin, Y.; Yin, X.; Zuo, M.; Zhao, Y.; Tao, X.; Zheng, Q. "Progress in study of non-isocyanate polyurethane", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 6517-6527.
100. Javni, I.; Hong, D. P.; Petrović, Z. S. "Soy-based polyurethanes by nonisocyanate route", *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *108*, 3867-3875.
101. Ramani, N.; Graiver, D.; Farminer, K. W.; Tran, P. T.; Tran, T. "Novel modified fatty acid esters and method of preparation thereof", **US 2010/0,084,603 A1**.
102. Petrovic, Z. S.; Zhang, W.; Javni, I. "Structure and Properties of Polyurethanes Prepared from Triglyceride Polyols by Ozonolysis", *Biomarcomolecules* **2005**, *6*, 713-719.
103. Petrovic, Z. S.; Milic, J.; Xu, Y.; Cvetkovic, I. "A Chemical Route to High Molecular Weight Vegetable Oil-Based Polyhydroxyalkanoate", *Macromolecules* **2010**, *43*, 4120-4125.
104. Narine, S.; Yue, J.; Kong, X. "Production of Polyols from Canola Oil and their Chemical Identification and Physical Properties", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2007**, *84*, 173-179.
105. Kong, X.; Yue, J.; Narine, S. S. "Physical Properties of Canola Oil Based Polyurethane Networks", *Biomarcomolecules* **2007**, *8*, 3584-3589.
106. Pechar, T. W.; Sohn, S.; Wilkes, G. L.; Ghosh, S.; Frazier, C. E.; Fornof, A.; Long, T. E. "Characterization and comparison of polyurethane networks prepared using soybean-based polyols with varying hydroxyl content and their blends with petroleum-based polyols", *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *101*, 1432-1443.
107. Tu, Y.-C.; Kiatsimkul, P.; Suppes, G. J.; Hsieh, F.-H. "Physical properties of water-blown rigid polyurethane foams from vegetable oil-based polyols", *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *105*, 453-459.
108. John, J.; Bhattacharya, M.; Turner, R. B. "Characterization of polyurethane foams from soybean oil", *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *86*, 3097-3107.
109. Köckritz, A.; Martin, A. "Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils", *European Journal of Lipid Science and Technology* **2008**, *110*, 812-824.
110. Prange, R.; Sonnenschein, M.; Babb, D. A.; Schrock, A. K. "Polyurethane foams made from hydroxymethyl-containing polyester polyols and tertiary amine-containing polyols", **WO 2008/039657 A1**.

111. Guo, A.; Demydov, D.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S. "Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil", *Journal of Polymers and the Environment* **2002**, *10*, 49-52.
112. Lyon, C.; Garrett, V.; Frankel, E. "Rigid urethane foams from hydroxymethylated castor oil, safflower oil, oleic safflower oil, and polyol esters of castor acids", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1974**, *51*, 331-334.
113. Khoe, T.; Otey, F.; Frankel, E.; Cowan, J. "Polyurethane foams from hydroxymethylated fatty diethanolamides", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1973**, *50*, 331-333.
114. Khoe, T.; Otey, F.; Frankel, E. "Rigid urethane foams from hydroxymethylated linseed oil and polyol esters", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1972**, *49*, 615-618.
115. Guo, A.; Zhang, W.; Petrovic, Z. "Structure–property relationships in polyurethanes derived from soybean oil", *Journal of Materials Science* **2006**, *41*, 4914-4920.
116. Petrovic, Z.; Guo, A.; Javni, I.; Cvetkovic, I.; Hong, D. P. "Polyurethane networks from polyols obtained by hydroformylation of soybean oil", *Polymer International* **2008**, *57*, 275-281.
117. Khoe, T.; Gast, L.; Frankel, E.; Cowan, J. "New polyacetal, poly(ester-acetal) and their urethane-modified coatings from hydroformylated linseed oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1972**, *49*, 134-136.
118. Behr, A.; Fiene, M.; Buß, C.; Eilbracht, P. "Hydroaminomethylation of fatty acids with primary and secondary amines — A new route to interesting surfactant substrates", *European Journal of Lipid Science and Technology* **2000**, *102*, 467-471.
119. Tolvanen, P.; Mäki-Arvela, P.; Kumar, N.; Eränen, K.; Sjöholm, R.; Hemming, J.; Holmbom, B.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. "Thermal and catalytic oligomerisation of fatty acids", *Applied Catalysis A: General* **2007**, *330*, 1-11.
120. Jain, V. P.; Proctor, A. "Photocatalytic Production and Processing of Conjugated Linoleic Acid-Rich Soy Oil", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2006**, *54*, 5590-5596.
121. Gangidi, R.; Proctor, A. "Photochemical production of conjugated linoleic acid from soybean oil", *Lipids* **2004**, *39*, 577-582.
122. Larock, R.; Dong, X.; Chung, S.; Reddy, C.; Ehlers, L. "Preparation of conjugated soybean oil and other natural oils and fatty acids by homogeneous transition metal catalysis", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2001**, *78*, 447-453.
123. Yang, T.-S.; Liu, T.-T. "Optimization of Production of Conjugated Linoleic Acid from Soybean Oil", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2004**, *52*, 5079-5084.
124. Gammill, W.; Proctor, A.; Jain, V. "Comparative Study of High-Linoleic Acid Vegetable Oils for the Production of Conjugated Linoleic Acid", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2010**, *58*, 2952-2957.

125. Grotjahn, D. "Catalysts for alkene isomerization and conjugating double bonds in polyunsaturated fats and oils", **WO 2009/015360 A2**.
126. Reaney, M. J. T. "Method for commercial preparation of conjugated linoleic acid using recycled alkaly transesterification catalyst", **US 2002/6,409,649 B1**.
127. Ptock, A.; Baldenius, K.-U.; Keller, A. "Conjugated unsaturated glyceride mixtures and a method for producing the same", **WO 2002/079139 A1**.
128. Behr, A.; Fiene, M.; Naendrup, F.; Schürmann, K. "Transition-metal trifluoromethane-sulphonates-recyclable catalysts for the synthesis of branched fatty derivatives by Diels-Alder reactions at unsaturated fatty esters", *European Journal of Lipid Science and Technology* **2000**, *102*, 342-350.
129. Biswas, A.; Sharma, B. K.; Willett, J. L.; Erhan, S. Z.; Cheng, H. N. "Room-temperature self-curing ene reactions involving soybean oil", *Green Chemistry* **2008**, *10*, 290-295.
130. Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galia, M.; Cadiz, V. "Polyurethane Networks from Fatty-Acid-Based Aromatic Triols : Synthesis and Characterization", *Biomarcomolecules* **2007**, *8*, 1858-1864.
131. Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galiã, M.; Cãidiz, V. "Novel Silicon-Containing Polyurethanes from Vegetable Oils as Renewable Resources. Synthesis and Properties", *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 2420-2426.
132. Bantchev, G. B.; Kenar, J. A.; Biresaw, G.; Han, M. G. "Free Radical Addition of Butanethiol to Vegetable Oil Double Bonds", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2009**, *57*, 1282-1290.
133. Samuelsson, J.; Jonsson, M.; Brinck, T.; Johansson, M. "Thiol-ene coupling reaction of fatty acid monomers", *Journal of Polymer Science, part A : Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 6346-6352.
134. Wasson, J. I. "Compositions containing and process for preparing stabilized unsaturated fatty oils", **US 1950/2,522,476**.
135. Walling, C. "Preparing organic suflides", **US 1948/2,454,108**.
136. Schwab, A.; Gast, L.; Cowan, J. "Free radical addition of hydrogen sulfide and thiols to linseed oil and methyl oleate", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1968**, *45*, 461-464.
137. Koenig, N. H.; Swern, D. "Organic sulfur derivatives. I. Addition of mercaptoacetic acid to long-chain monounsaturated compounds", *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 362-365.
138. Sharma, B. K.; Adhvaryu, A.; Erhan, S. Z. "Friction and wear behavior of thioether hydroxy vegetable oil", *Tribology International* **2009**, *42*, 353-358.

139. Bexell, U.; Olsson, M.; Johansson, M.; Samuelsson, J.; Sundell, P.-E. "A tribological study of a novel pre-treatment with linseed oil bonded to mercaptosilane treated aluminium", *Surface and Coatings Technology* **2003**, *166*, 141-152.
140. Bexell, U.; Berger, R.; Olsson, M.; Grehk, T. M.; Sundell, P. E.; Johansson, M. "Bonding of vegetable oils to mercapto silane treated metal surfaces: Surface engineering on the nano scale", *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 838-841.
141. Black, M.; Rawlins, J. W. "Thiol-ene UV-curable coatings using vegetable oil macromonomers", *European Polymer Journal* **2009**, *45*, 1433-1441.
142. Lluch, C.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Lligadas, G.; Càdiz, V. "Rapid Approach to Biobased Telechelics through Two One-Pot Thiol-Ene Click Reactions", *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 1646-1653.
143. Türünç, O.; Meier, M. A. R. "Fatty Acid Derived Monomers and Related Polymers Via Thiol-ene (Click) Additions", *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31*, 1822-1826.
144. Del Rio, E.; Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. "Poly-2-oxazoline-derived polyurethanes: A versatile synthetic approach to renewable polyurethane thermosets", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 3069-3079.
145. Desroches, M.; Caillol, S.; Lapinte, V.; Auvergne, R.; Boutevin, B. "Synthesis of Biobased Polyols by Thiol-Ene Coupling from Vegetable Oils", *Macromolecules* **2011**, *44*, 2489-2500.
146. Desroches, M.; Boutevin, B.; Caillol, S.; Auvergne, R. "Synthesis of pseudo telechelic diols by trans-esterification and thiol-ene coupling from vegetable oil derivatives", *European Journal of Lipid Science and Technology* **2011**, *accepted*
147. Cramail, H.; Boyer, A.; Cloutet, E.; Alfos, C. "Novel method for preparing polyols by means of thiolation and products such as those obtained", **WO 2011/045536 A1**.
148. Stemmelen, M.; Pessel, F.; Lapinte, V.; Caillol, S.; Habas, J. P.; Robin, J. J. "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* **2011**, *49*, 2434-2444.
149. Boutevin, B.; Caillol, S.; Desroches, M. "Procédé de fonctionnalisation de corps gras d'origine naturelle", **FR 2010/1002738**.
150. Van der Steen, M.; Stevens, C. V. "Undecylenic Acid: A Valuable and Physiologically Active Renewable Building Block from Castor Oil", *ChemSusChem* **2009**, *2*, 692-713.
151. Ionescu, M.; Petrovic, Z. "Phenolation of vegetable oils", *Journal of the Serbian Chemical Society* **2011**, *76*, 591-606.
152. Mol, J. C. "Application of olefin metathesis in oleochemistry : an example of green chemistry", *Green Chemistry* **2002**, *4*, 5-13.

153. Mol, J. C. "Catalytic Metathesis of Unsaturated Fatty Acid Esters and Oils", *Topics in Catalysis* **2004**, *27*, 97-104.
154. Riepl, H. M.; Pettrak, J.; Faulstich, M.; Herrmann, W. A. "Self Metathesis of Fatty Alcohols and Amines to Provide Monomers for Polyester and Polyamide Products", *Macromolecular Symposia* **2010**, *293*, 39-42.
155. Stempfle, F.; Quinzler, D.; Heckler, I.; Mecking, S. "Long-chain linear C19 and C23 monomers and polycondensates from unsaturated fatty acid esters", *Macromolecules* **2011**,
156. Schneider, M. P. "Plant-oil-based lubricants and hydraulic fluids", *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2006**, *86*, 1769-1780.
157. O. Metzger, J. "Organic reactions without organic solvents and oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry", *Chemosphere* **2001**, *43*, 83-87.
158. Bondioli, P. "The Preparation of Fatty Acid Esters by Means of Catalytic Reactions", *Topics in Catalysis* **2004**, *27*, 77-82.
159. Srivastava, A.; Prasad, R. "Triglycerides-based diesel fuels", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2000**, *4*, 111-133.
160. Hartman, L. "Methanolysis of triglycerides", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1956**, *33*, 129.
161. Sendzikiene, E.; Makareviciene, V.; Janulis, P.; Kitrys, S. "Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel", *European Journal of Lipid Science and Technology* **2004**, *106*, 831-836.
162. Marchetti, J. M.; Errazu, A. F. "Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides", *Biomass and Bioenergy* **2008**, *32*, 892-895.
163. Takagaki, A.; Toda, M.; Okamura, M.; Kondo, J. N.; Hayashi, S.; Domen, K.; Hara, M. "Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid", *Catalysis Today* **2006**, *116*, 157-161.
164. Anton, A. K.; Alexandre, C. D.; Gadi, R. "Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production -- Towards Sustainable Energy", *Advanced Synthesis and Catalysis* **2006**, *348*, 75-81.
165. Cardoso, A. L.; Neves, S. C. G.; da Silva, M. J. "Kinetic Study of Alcoholysis of the Fatty Acids Catalyzed by Tin Chloride(II): An Alternative Catalyst for Biodiesel Production", *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 1718-1722.
166. Hoshi, M.; Williams, M.; Kishimoto, Y. "Esterification of fatty acids at room temperature by chloroform-methanolic HCl-cupric acetate", *Journal of Lipid Research* **1973**, *14*, 599-601.
167. Zilliken, F. W.; Egge, H. "Certain linoleic and linolenic acid ester fractions of vegetable oils and derivatives thereof", **US 1972/3,676,472**.

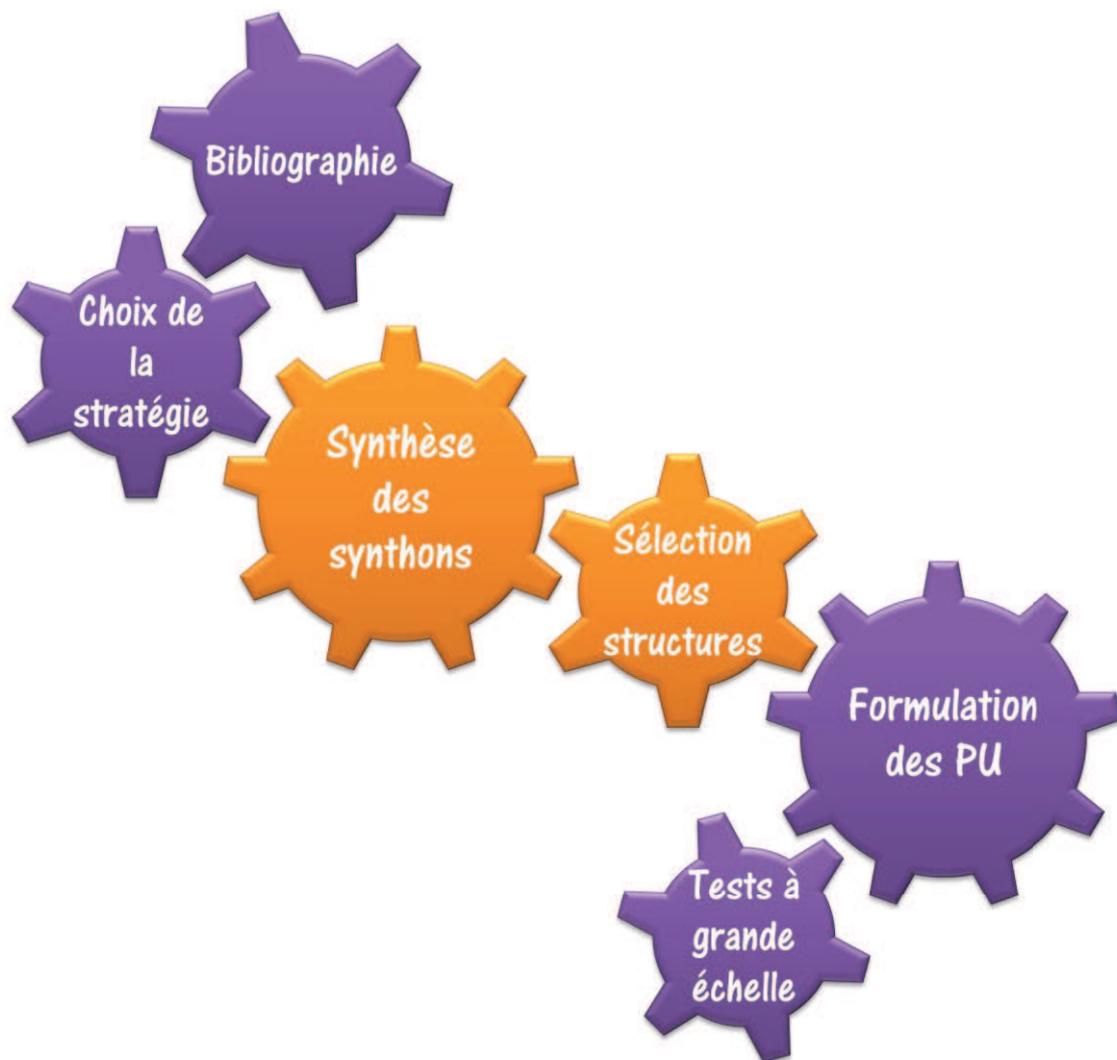
168. Lecocq, V.; Maury, S.; Bazer-Bachi, D. "Method for producing alcoholic esters from triglycerides and alcohols using heterogenous catalysts containing phosphate or an organophosphonated compound of a group 4 metal", **WO 2008/135665 A1**.
169. Desai, S. D.; Patel, J. V.; Sinha, V. K. "Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood", *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2003**, *23*, 393-399.
170. Cramail, H.; Boyer, A.; Cloutet, E.; Alfos, C. "Novel castor oil derivatives and method for the production thereof", **WO 2011/030075 A1**.
171. Petrović, Z. S.; Cvetković, I.; Hong, D.; Wan, X.; Zhang, W.; Abraham, T.; Malsam, J. "Polyester polyols and polyurethanes from ricinoleic acid", *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *108*, 1184-1190.
172. Yeganeh, H.; Shamekhi, M. A. "Novel polyurethane insulating coatings based on polyhydroxyl compounds, derived from glycolysed PET and castor oil", *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *99*, 1222-1233.
173. Tanaka, R.; Hirose, S.; Hatakeyama, H. "Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol", *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 3810-3816.
174. Dutta, S.; Karak, N. "Effect of the NCO/OH ratio on the properties of Mesua Ferrea L. seed oil-modified polyurethane resins", *Polymer International* **2006**, *55*, 49-56.
175. Güner, F. S.; Baranak, M.; Soytaş, S.; Erciyes, A. T. "Flow behavior of oil-modified polymer solutions", *Progress in Organic Coatings* **2004**, *50*, 172-178.
176. Dutta, N.; Karak, N.; Dolui, S. K. "Synthesis and characterization of polyester resins based on Nahar seed oil", *Progress in Organic Coatings* **2004**, *49*, 146-152.
177. Márquez-Alvarez, C.; Sastre, E.; Pérez-Pariente, J. "Solid Catalysts for the Synthesis of Fatty Esters of Glycerol, Polyglycerols and Sorbitol from Renewable Resources", *Topics in Catalysis* **2004**, *27*, 105-117.
178. Uosukainen, E.; Linko, Y.-Y.; Lämsä, M.; Tervakangas, T.; Linko, P. "Transesterification of trimethylolpropane and rapeseed oil methyl ester to environmentally acceptable lubricants", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1998**, *75*, 1557-1563.
179. Linko, Y. Y.; Tervakangas, T.; Lämsä, M.; Linko, P. "Production of trimethylolpropane esters of rapeseed oil fatty acids by immobilized lipase", *Biotechnology Techniques* **1997**, *11*, 889-892.
180. Törnvall, U.; Hatti-Kaul, R. "Specialty chemicals from vegetable oils: achievements within the Greenchem research program", *Lipid Technology* **2007**, *19*, 84-87.
181. Metzger, J.; Bornscheuer, U. "Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification", *Applied Microbiology and Biotechnology* **2006**, *71*, 13-22.

182. Desai, S. D.; Emanuel, A. L.; Sinha, V. K. "Polyester Polyol-Based Polyurethane Adhesive; Effect of Treatment on Rubber Surface", *Journal of Polymer Research* **2003**, *10*, 141-149.
183. Somani, K. P.; Kansara, S. S.; Patel, N. K.; Rakshit, A. K. "Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding", *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2003**, *23*, 269-275.
184. Wilson, R.; van Schie, B. J.; Howes, D. "Overview of the Preparation, Use and Biological Studies on Polyglycerol Polyricinoleate (PGPR)", *Food and Chemical Toxicology* **1998**, *36*, 711-718.
185. Lysenko, Z.; Schrock, A. K.; Babb, D. A.; Sanders, A.; Tsavals, J.; Jouett, R.; Chambers, L.; Keillor, C.; Gilchrist, J. H. "Vegetable oil based polyols and polyurethanes made therefrom", **WO 2004/096882 A1**.
186. Martin, C. A.; Sanders, A.; Lysenko, Z.; Schrock, A. K.; Babb, D. A.; Earls, J. D.; Olson, K. D.; Briggs, J. R. "Polyurethanes made from hydroxyl-containing fatty acid amides", **WO 2007/019063 A1**.
187. Fearheller, S.; Bistline, R.; Bilyk, A.; Dudley, R.; Kozempel, M.; Haas, M. "A novel technique for the preparation of secondary fatty amides", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1994**, *71*, 863-866.
188. Perella, J. E.; Komor, J. A.; Katstra, R. D. "Amphoteric derivatives of aliphatic polyamines with fatty acids, esters or triglycerides, which are useful for various consumer products and industrial applications", **US 2002/6,369,007**.
189. Rao, B. S.; Palanisamy, A. "Synthesis, photo curing and viscoelastic properties of triacrylate compositions based on ricinoleic acid amide derived from castor oil", *Progress in Organic Coatings* **2008**, *63*, 416-423.
190. Alam, M.; Alandis, N. "Development of Ambient Cured Polyesteramide Coatings from Linseed Oil: a Sustainable Resource", *Journal of Polymers and the Environment* **2011**, *19*, 391-397.
191. Kolancilar, H. "Preparation of laurel oil alkanolamide from laurel oil", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2004**, *81*, 597-598.
192. Lee, C.; Ooi, T.; Chuah, C.; Ahmad, S. "Rigid Polyurethane Foam Production from Palm Oil-Based Epoxidized Diethanolamides", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2007**, *84*, 1161-1167.
193. Waidner, T. C.; Granquist, V. M. "Novel polyol-polyamine synthesized from vegetable oils", **US 2007/0,155,934**.
194. Dutta, S.; Karak, N. "Synthesis, characterization of poly(urethane amide) resins from Nahar seed oil for surface coating applications", *Progress in Organic Coatings* **2005**, *53*, 147-152.

195. Khoe, T.; Frankel, E. "Rigid polyurethane foams from diethanolamides of carboxylated oils and fatty acids", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1976**, *53*, 17-19.
196. Karol, T. J.; Sung, R. L. "Reaction product of beta-mercaptoethanol and coconut oil as diesel fuel antiwear additive", **US 1986/4,566,878**.
197. Rieke, R.; Thakur, D.; Roberts, B.; White, G. "Fatty methyl ester hydrogenation to fatty alcohol part I: Correlation between catalyst properties and activity/selectivity", *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1997**, *74*, 333-339.
198. Gunstone, F. D. "Chemical reactions of fatty acids with special reference to the carboxyl group", *European Journal of Lipid Science and Technology* **2001**, *103*, 307-314.
199. Nayak, U. R.; Deodhar, V. B.; Dalavoy, V. S. "Jasmonoids. Part 2. Two jasmonate-type cyclopentanone-based dimethyl esters from 10-undecenoic acid." *Indian Journal of Chemistry, Section B : Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry* **1989**, *28B*, 958-960.
200. Abraham, S.; Narine, S. S. "Polynonanolactone synthesized from vegetable oil: Evaluation of physical properties, biodegradation, and drug release behavior", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 6373-6387.
201. Liu, G.; Kong, X.; Wan, H.; Narine, S. "Production of 9-Hydroxynonanoic Acid from Methyl Oleate and Conversion into Lactone Monomers for the Synthesis of Biodegradable Polylactones", *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 949-953.
202. Palaskar, D. V.; Boyer, A. I.; Cloutet, E.; Alfos, C.; Cramail, H. "Synthesis of Biobased Polyurethane from Oleic and Ricinoleic Acids as the Renewable Resources via the AB-Type Self-Condensation Approach", *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 1202-1211.
203. Cramail, H.; Boyer, A.; Palaskar, D. V.; Cloutet, E.; Alfos, C. "Polyurethane synthesis by means of self condensation", **WO 2011/045546 A2**.
204. Cervin, M.; Soucaille, P.; Valle, F. "Process for the biological production of 1,3-propanediol with high yield", **WO 2004/033646 A2**.
205. Sunkara, H. B.; Ng, H. C. "Polytrimethylene ether glycol with excellent quality from biochemically derived 1,3-propanediol", **WO 2004/101469 A2**.
206. Zhao, H.; Herrington, R.; Driguez, F. "Natural oil based autocatalytic polyols", **WO 2010/008675 A1**.
207. Casper, D. M.; Newbold, T. "Method for preparing hydroxy functional vegetable oils", **US 2006/0,041,156 A1**.
208. Luo, N.; Newbold, T. "A process for the manufacture of natural oil hydroxylates", **WO 2008/130646 A1**.
209. Tan, S.; Abraham, T.; Ference, D.; Macosko, C. W. "Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based Polyol", *Polymer* **2011**, *52*, 2840-2846.

210. Herrington, R.; Malsam, J. "Flexible polyurethane foams prepared using modified vegetable oil based polyols", **WO 2005/033167 A1**.
211. Petrovic, Z. S. "Modified vegetable oil-based polyols", **US 2010/0,311,992 A1**.
212. Hellbardt, S.; Zech, W.; Schlandt, K. "Verfahren zur herstellung hydroxylierter fettsäureverbindungen (Process for the preparation of compounds of hydroxylated fatty acid", **EP 1993 / 0554590 A2**.
213. Metivier, P.; Dos Santos, E. "Procédés de préparation d'acides mono et di-carboxyliques à partir d'acides gras insaturés et/ou leurs dérivés", **FR 2724651 A1**.
214. Metivier, P. "Préparation de dérivés d'acides gras monocarboxyles portant deux fonctions hydroxyles vicinales ou une fonction époxyde", **FR 2789013 A1**.
215. Metivier, P. "Procédés d'époxydation ou de dihydroxylation d'acides gras insaturés", **WO 2000/44704**.
216. Hsiao, Y. L. "Polyurethane foams made with alcoxylated vegetable oil hydroxylate", **US 2006/0229375 A1**.
217. Lorenz, K. "Process for the production of polyols based on natural oils", **US 2007/0,123,725 A1**.
218. Lysenko, Z. "Vegetable oil based polyols and polyurethanes made therefrom", **WO 2004/096882 A1**.
219. Mijolovic, D. "Process for preparing polyether alcohols", **US 2010/0,298,460 A1**.
220. Hill, K. "Fats and oils as oleochemical raw materials", *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72*, 1255-1264.
221. Kurth, T. M.; Kurth, R. A.; Turner, R. B.; Kreifels, L. P. "Oxylated vegetable-based polyol having increased functionality and urethane materials formed using the polyol", **US 2004/0209971 A1**.
222. Blease, T. G. "Dispersions of a solid in an aqueous liquid including a polyalkyleneglycol ester or amide of a fatty acid dimer and/or trimer", **WO 2003/106010 A1**.
223. Cameron, P.; Appleman, E. "Polyurethane foam", **US 2010/0,112,333 A1**.
224. Nozawa, K.; Sasaki, M.; K., O. "Composition for polyurethane foam, polyurethane foam obtained from the composition, and use thereof", **US 2009/0,127,915**.

II. SYNTHESE DE SYNTHONS A PARTIR D'HUILES VEGETALES



INTRODUCTION

Après l'étude bibliographique présentée dans la Partie I, il est apparu intéressant de s'orienter vers l'addition thiol-ène de mercaptans porteurs de fonctions réactives sur les huiles végétales et leurs dérivés pour la synthèse de précurseurs. Cette méthode, couramment classée parmi les réactions de « click chemistry » en raison de ses rendements élevés, de son adaptabilité et de sa facilité de mise en œuvre, permet en effet en une unique étape d'accéder à des synthons polyfonctionnels. Par ailleurs, cette réaction est pratiquée depuis de nombreuses années au sein de notre laboratoire ^{1, 2}, notamment pour la synthèse de composés téléchéliques ³. Cette réaction nous a permis de synthétiser des polyols conduisant à des polyuréthanes classiques, mais nous l'avons également appliquée à la synthèse de dicyclocarbonates pour l'élaboration de polyuréthanes sans isocyanate (Figure II-1 : Stratégies d'obtention de précurseurs pour polyuréthanes (Figure II-1)).

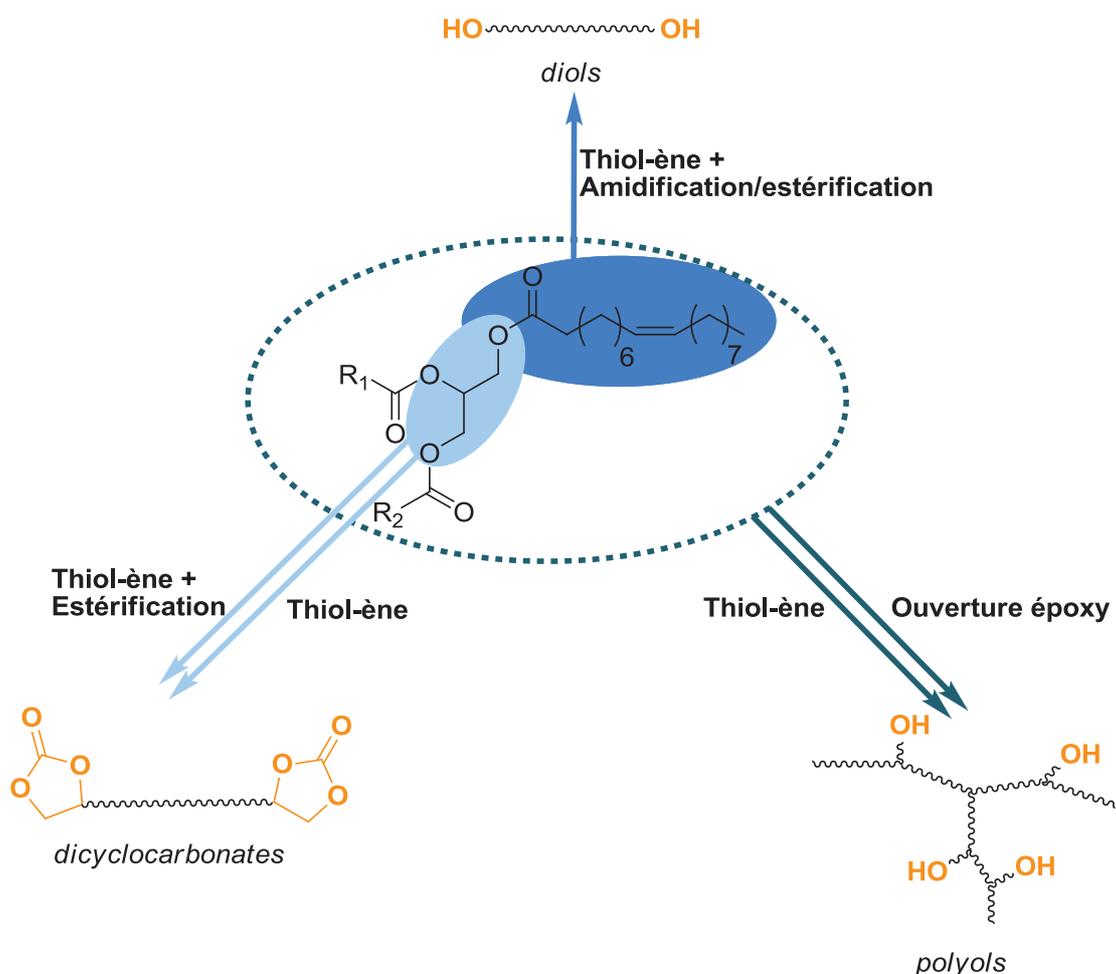


Figure II-1 : Stratégies d'obtention de précurseurs pour polyuréthanes à partir d'huiles végétales.

Comme nous l'avons montré dans la Partie I, l'ouverture des huiles époxydées est une technologie très mature. Elle a fait l'objet de nombreuses publications et est appliquée industriellement pour la synthèse de polyols agro-ressourcés. Les exemples les plus souvent étudiés sont l'emploi de méthanol ou d'amines pour l'ouverture des cycles oxirane. La réaction époxyde/acide a quant à elle été très peu décrite dans la littérature ⁴. Ceci s'explique peut être par le risque de retrouver des acides carboxyliques dans le polyol final. Or les acides sont employés pour retarder la réaction isocyanate/alcool. Un résidu acide important ou mal contrôlé pourrait donc s'avérer problématique pour l'application visée. Mais cette voie reste intéressante, puisqu'elle permet de s'affranchir des thiols dont l'odeur pourrait restreindre leur utilisation. De plus, dans le cas d'un choix judicieux d'acide agro-ressourcé, il est possible d'atteindre un pourcentage de carbone d'origine renouvelable important par cette voie.

1. REACTION THIOL-ENE

Les huiles végétales ont d'abord été employées brutes, sans purification, pour la synthèse de polyols par couplage thiol-ène. La voie photochimique, permettant des temps de réaction plus courts et de meilleurs rendements, a été étudiée dans un premier temps. Après les premiers tests concluants sous lumière naturelle, les essais sous lampe UV en laboratoire ont permis une optimisation des conditions et une meilleure compréhension du système. Dans un second temps, les quantités de polyols à produire devenant plus importantes, et dans un souci d'adaptation à d'autres réacteurs industriels, la voie thermique a également été développée, puis adaptée à la synthèse d'environ 1 kg d'huile végétale hydroxylée. L'étude de l'extrapolation a été réalisée en parallèle par l'entreprise Specific Polymers. Des synthons pseudo-téléchéliques ont ensuite été synthétisés à partir d'esters méthyliques d'huiles végétales en utilisant la méthode de fonctionnalisation développée pour les triglycérides.

Pour la synthèse de dicyclocarbonates, la première voie testée est la réaction thiol-ène directement appliquée à des cyclocarbonates porteurs d'insaturations. La seconde voie envisagée se fonde sur l'utilisation de la fonction alcool du carbonate de glycérol, qui peut réagir par estérification avec des diacides. Des diacides ont donc été synthétisés à partir de dérivés d'huiles végétales par addition de l'acide thioglycolique. Cette méthode est efficace mais passe par la formation d'un chlorure d'acyle, qu'il est préférable d'éviter. C'est pourquoi la réaction de trans-estérification a été développée pour éviter le recours aux halogénés. Cette troisième voie a donc nécessité la production de diesters à partir des polyacides obtenus précédemment.

1.1. Couplage thiol-ène sur les huiles végétales

Alors que la plupart des fonctionnalisations d'huiles végétales se déroulent en deux étapes au moins et nécessitent l'emploi de catalyseurs coûteux, la réaction thiol-ène permet la synthèse de polyols porteurs d'alcools en une étape. Cette technique conduit à des alcools primaires et n'est pas limitée dans le nombre de fonctions hydroxyle greffées comme peut l'être la réaction d'ozonolyse. L'inconvénient majeur inhérent à l'utilisation d'un mercaptan est l'odeur du réactif, cependant cette réaction de « click chemistry »⁵ est particulièrement intéressante et offre également le choix d'une activation photochimique ou thermique. Très récemment, le greffage de mercaptoéthanol sur les dérivés d'huiles a fait l'objet de plusieurs publications, citons notamment les publications de Meier qui a utilisé les polyols obtenus pour la synthèse de polyesters⁶, ou le brevet de Cramail et col. protégeant la structure des polyols⁷. Mais il y a trois ans, aucune de ces références n'étaient encore

publiées. Notre équipe a donc étudié l'addition photochimique du mercaptoéthanol sur les triglycérides, travaux publiés en 2011⁸, puis s'est intéressée à l'addition thermique pour l'obtention de quantités plus conséquentes.

1.1.1. Activation photochimique du couplage thiol-ène

Le greffage photochimique dans notre cas s'approche avantageusement des principes de « green chemistry ». En effet, il ne nécessite pas d'amorceur, ni de solvant, et le rendement est élevé. L'un des réactifs est incorporé en excès mais il peut être récupéré par simple distillation pour être réutilisé.

1.1.1.1. Etude modèle sur l'acide oléique

L'addition photochimique du mercaptoéthanol sur l'acide oléique (AO) a été réalisée par exposition à une lampe ultraviolet, émettant entre 250 et 450 nm, pendant 1 à 6 h. Le produit est purifié par extraction liquide-liquide avec un mélange acétate d'éthyle/eau saturée en chlorure de sodium et/ou par distillation sous vide (3.10^{-2} mbar, 60 °C) (les conditions expérimentales sont précisées dans la publication⁸ donnée en annexe).

La diminution du signal à 5,4 ppm ($\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}$) et à 2,0 ppm du CH_2 allylique ($\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}=\text{}$) sur le spectre RMN ^1H du produit final (Figure II-2, C) indique une consommation totale des doubles liaisons. Ces disparitions s'accompagnent de l'apparition des signaux caractéristiques de l'addition du mercaptoéthanol, avec notamment l'apparition du multiplet m à 2,5 ppm caractéristique du proton appartenant au carbone asymétrique en alpha du soufre. Les protons k et l de la partie mercaptoéthanol sortent logiquement à 2,7 et 3,7 ppm, les protons appartenant à la structure oléique restant inchangés. Les intégrations des différents signaux indiquent l'addition de 0,85 mercaptoéthanol par molécule d'acide oléique, bien que la consommation des doubles liaisons soit totale. Cet écart peut être expliqué par la présence de réactions parasites, notamment la formation de ponts intermoléculaires.

Deux triplets à 2,8 et 3,8 ppm sont visibles sur les spectres des produits non purifiés et persistent sur certains produits purifiés. Ces signaux correspondent au dithiodiéthanol formé par recombinaison de deux radicaux thiyl. Pour la synthèse à 15 W/cm² et avec un ratio thiol/ène de 3/1, le taux de disulfures formés calculé à partir de la RMN ^1H est d'environ 1 %, résultat corroboré par dosage au diiode des thiols libres.

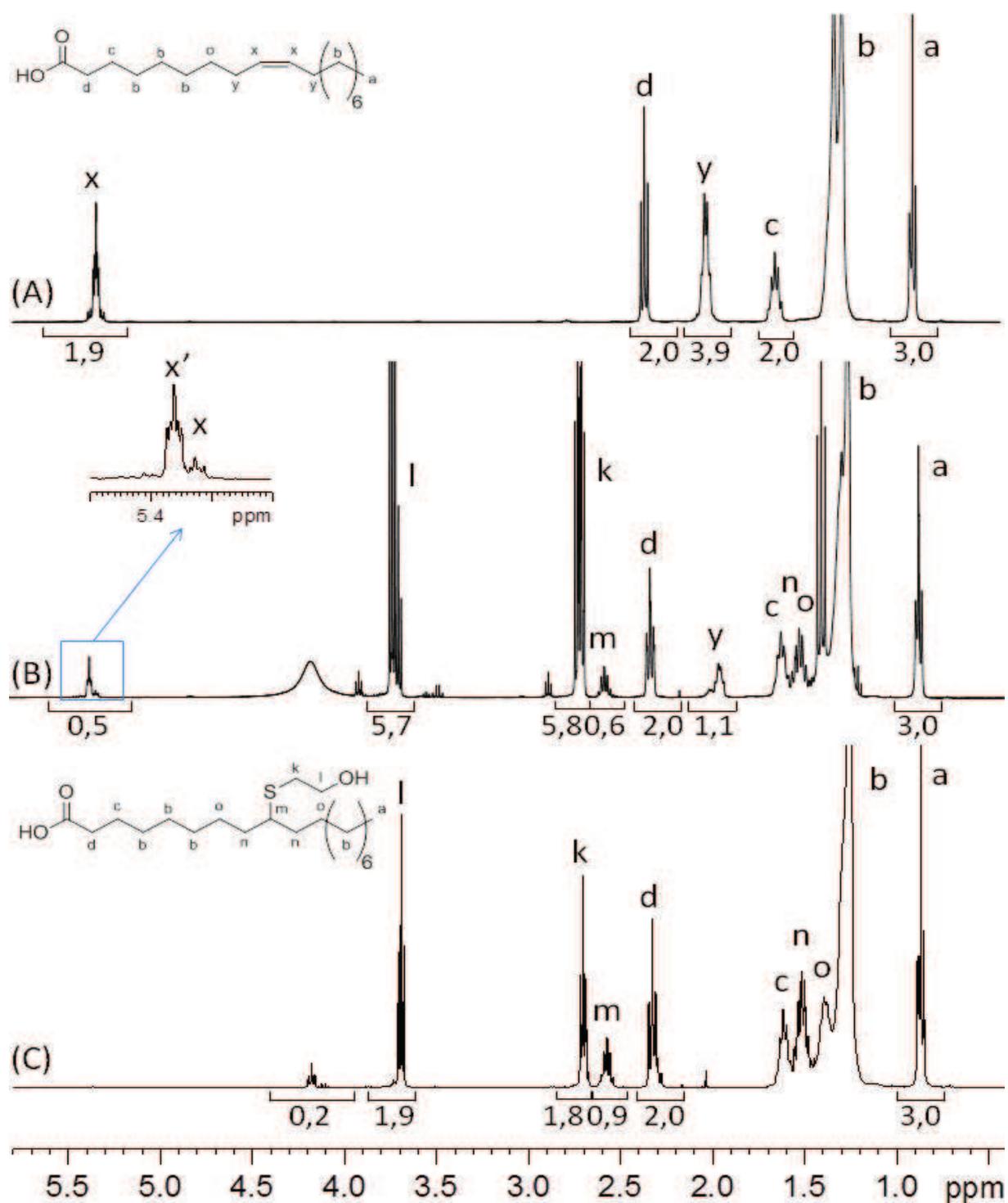


Figure II-2 : Spectres RMN ^1H (CDCl_3) de l'acide oléique (A), du mélange réactionnel lors de l'addition du mercaptoéthanol sur l'acide oléique (ratio 3/1, $I=15 \text{ W/cm}^2$) à $t_{\text{irradiation}}=1 \text{ min}$ (B) et du produit après purification (C).

De plus, un signal à 4,2 ppm apparaît également sur le spectre du produit final (Figure II-2, C). Ces protons se trouvent dans la région des esters et correspondent à une estérification entre l'acide oléique et la fonction alcool du mercaptoéthanol, confirmée par l'étude des spectres RMN ^{13}C .

D'après la RMN ^1H , le taux d'ester formé est de 5 % en moyenne dans le cas d'une synthèse effectuée en une heure avec un ratio thiol/ène de 3/1.

Enfin, l'observation du multiplet correspondant aux protons vinyliques montre que celui-ci évolue au cours de la réaction (Figure II-2, A et B). Au début de la réaction, le multiplet (appelé x) est situé à 5,3 ppm, l'apparition d'un deuxième multiplet (appelé x') à 5,4 ppm est ensuite visible. Ce dernier augmente au cours du temps, alors que le multiplet x disparaît (Figure II-2, B). Enfin, ce second multiplet x' disparaît à son tour. Cette évolution marque le passage d'une double liaison cis (x) à une double liaison trans (x') et enfin la saturation de ces doubles liaisons par le thiol. Le produit greffé semble donc se former principalement à partir des doubles liaisons trans. Ce phénomène est également mis en évidence par l'observation des bandes d'absorption des liaisons C=C lors de l'étude par IRTF de la réaction (Figure II-3).

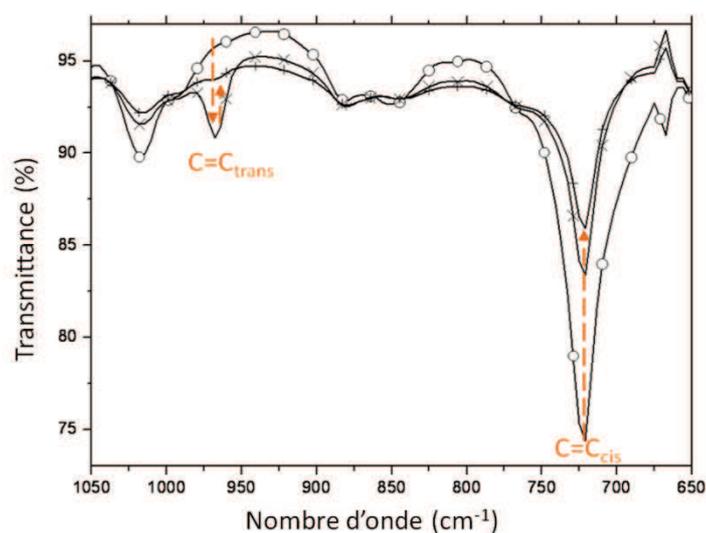


Figure II-3 : Spectres IR de la réaction photochimique du dodécane-thiol sur l'oléate de méthyle sous une irradiation UV de 15 W/cm^2 : spectres après 0 min (o), 5 min (x) and 60 min (+) de réaction.

Concernant l'acide oléique, l'analyse en CL-SM indique la présence du thioéther attendu et fait apparaître les deux isomères de position, avec un greffage sur le 9^{ème} et 10^{ème} carbone de la chaîne (Figure II-4, molécules Ia et Ib). L'acide linoléique C18 fonctionnalisé par un et deux mercaptans (Figure II-4, molécules IIa et IIb) est également détecté, ainsi que l'acide gras en C20 fonctionnalisé par un mercaptoéthanol. D'autres composés sont plus délicats à identifier. Par exemple, il est impossible de différencier un acide oléique non modifié (Figure II-4, molécule V) d'un acide oléique ayant subi une cyclisation (Figure II-4, molécule IV). La première hypothèse est la plus plausible, mais la formation de cycles intramoléculaires ne peut pas être totalement exclue. Ce type de réarrangement ne modifie pas la masse molaire de la molécule et ne peut donc pas être identifiée

par CL-SM. De même, il est impossible de trancher entre le composé issu de l'estérification par le mercaptoéthanol de l'acide oléique insaturé (Figure II-4, molécule VII), et celui consistant en une cyclisation intramoléculaire impliquant la fonction alcool du mercaptoéthanol greffé sur l'acide gras (Figure II-4, molécule VI). Des oxydations de l'acide peuvent être envisagées, étant donné le travail sous air. Il est possible que des dimères soient formés par des ponts oxygénés. A noter la dimérisation entre deux molécules d'acide oléique fonctionnalisées par estérification à partir de l'une des deux fonctions alcool (Figure II-4, molécule VIII). Nous observons également des composés présentant des masses molaires de l'ordre de 1000 g/mol, pouvant correspondre à des trimères non identifiés.

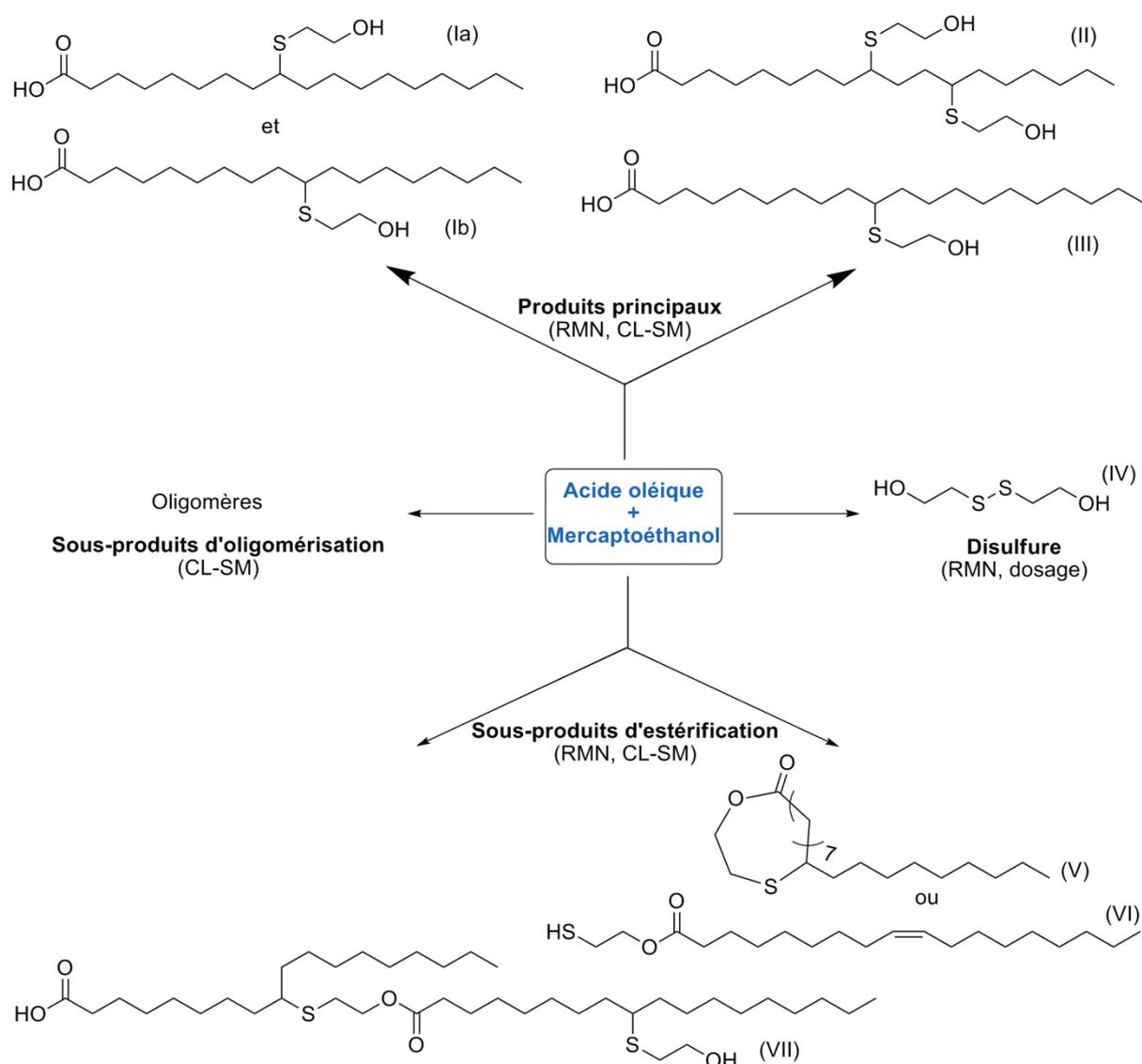


Figure II-4 : Produits attendus et sous-produits obtenus lors de la réaction thiol-ène du mercaptoéthanol sur l'acide oléique, et leurs techniques d'identification.

Les paramètres de synthèse ont été étudiés afin de déterminer leur influence sur la quantité de sous produits.

- Intensité d'irradiation : La réaction semble relativement peu sensible à l'intensité du rayonnement. Toutefois, une diminution de l'intensité d'un facteur 30 multiplie par 6 le temps de réaction nécessaire pour atteindre 100 % de consommation des insaturations. La quantité d'ester formé lors des réactions à faible intensité augmente jusqu'à 10 %, l'irradiation prolongée implique un maintien à « haute température » plus long, expliquant peut être l'estérification.
- Ratio thiol/doubles liaisons : il influence fortement les temps de réaction ainsi que le taux de consommation finale des doubles liaisons. Les réactions secondaires sont favorisées par une faible quantité de thiol.
- Solvant : l'utilisation d'éthanol en grande proportion diminue nettement la quantité de thiol effectivement greffé sur les insaturations. Une viscosité moins importante ou une dilution plus grande, favorise donc les réactions parasites de consommation des doubles liaisons.
- Température de réaction : La réaction d'addition est légèrement favorisée à faible température. Il est intéressant de constater l'absence de triplet à 4,2 ppm sur les spectres RMN ^1H des produits obtenus à 0 °C, indiquant que la réaction secondaire d'estérification entre le mercaptoéthanol et l'acide oléique est défavorisée à faible température.
- Nature du corps gras : la réaction de trans-estérification n'est pas détectée dans le cas de l'addition thiol-ène sur les esters méthyliques, contrairement aux acides gras qui donnent lieu à une réaction secondaire d'estérification. La quantité de disulfures formés en présence de ces esters ne dépasse pas 0,3 %, ce qui semble indiquer que l'acidité du milieu favorise la formation des ponts disulfures. En ce qui concerne le nombre de doubles liaisons par chaîne, le temps de réaction est considérablement augmenté entre l'oléate de méthyle (18 :1) et le linoléate de méthyle (18 :2) pour un même ratio thiol/insaturations, puisque dans le cas du linoléate de méthyle 6 heures sont nécessaires pour atteindre une consommation totale des doubles liaisons, contre 1 heure pour l'oléate de méthyle. De plus, le mercaptoéthanol effectivement greffé sur l'oléate de méthyle atteint 99 %, alors qu'il ne représente que 50 % dans le cas du linoléate. La présence de polyinsaturés semble donc particulièrement propice aux réactions secondaires consommant les doubles liaisons. L'analyse CES dans le THF de l'oléate de méthyle après réaction avec le mercaptoéthanol (Figure II-5) montre une augmentation de la masse molaire moyenne du produit de synthèse par rapport à l'ester de départ, cette augmentation est cohérente avec l'ajout du mercaptoéthanol sur l'ester. L'indice de polymolécularité ne varie pas, et est égal à 1,03.

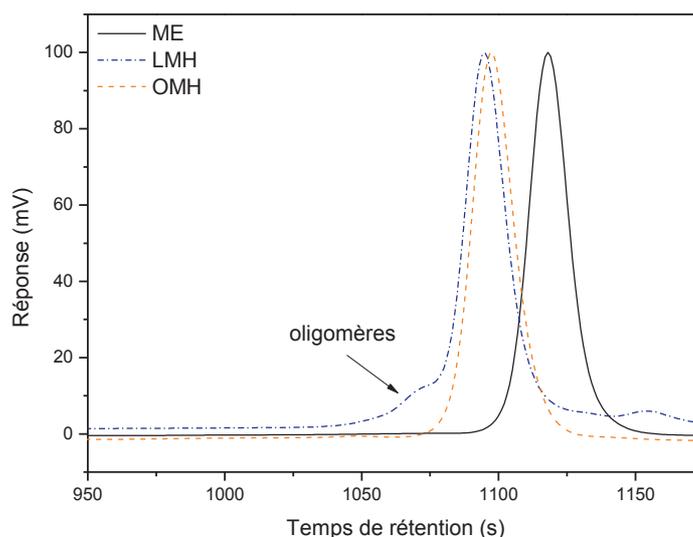


Figure II-5 : Chromatogrammes d'exclusion stérique des esters méthyliques et de leurs produits après addition du mercaptoethanol : oléate et linoléate de méthyle (ME), oléate de méthyle hydroxylé (OMH) et linoléate de méthyle hydroxylé (LMH) (ratio thiol/double liaison de 3/1, irradiation à 15 W/cm^2 jusqu'à conversion totale des insaturations).

L'analyse en CES dans le THF du linoléate de méthyle avant et après réaction révèle une légère augmentation de l'indice de polymolécularité (1,01 à 1,08), un épaulement du côté des fortes masses est visible. L'addition d'un mercaptan sur le linoléate de méthyle génère environ 10 % d'oligomères. Ces observations sur les acides gras nous ont permis de faire un choix concernant les paramètres de synthèse à utiliser pour la fonctionnalisation de l'huile végétale. Etant donné la fonctionnalité proche de quatre de l'huile de colza utilisée, il faut prévoir un temps de réaction assez long, sans doute proche de celui nécessaire à la fonctionnalisation du linoléate de méthyle. Enfin, une grande quantité de réactions parasites consommant les doubles liaisons est attendue.

1.1.1.2. Synthèse de polyol à partir d'huiles végétales

L'huile de colza (HC) est mise en présence de mercaptoéthanol puis exposée à une source d'ultraviolets. L'étude de l'addition du mercaptoéthanol sur l'acide oléique nous a conduits à travailler en masse, avec un ratio thiol/doubles liaisons de 3/1, et avec une puissance d'irradiation maximale (15 W/cm^2). L'extraction liquide-liquide suivie d'une évaporation sous vide appliquée à l'acide oléique fonctionnalisé ayant permis d'éliminer efficacement le mercaptoéthanol ainsi que les disulfures, cette méthode a été adoptée pour la purification de l'huile fonctionnalisée.

L'absence de signal à 5,4 ppm ($\text{CH}=\text{CH}$) ainsi qu'à 2,0 ppm ($=\text{CH}-\text{CH}_2$) sur le spectre RMN ^1H du produit de synthèse (Figure II-6) indique que toutes les doubles liaisons ont été consommées. L'apparition d'un multiplet à 2,6 ppm, caractéristique du proton porté par le carbone asymétrique en alpha du soufre ($\text{CH}-\text{S}$) témoigne de l'addition du thiol sur les insaturations. Cependant, l'intégration de ce multiplet indique que seulement 65 % des doubles liaisons ont été fonctionnalisées. La disparition des autres insaturations peut être imputée à des réactions de pontage. A noter la présence à 1,0 ppm d'un multiplet correspondant aux protons méthyliques terminaux ($\text{SCH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) des chaines linoléiques fonctionnalisées en position C16.

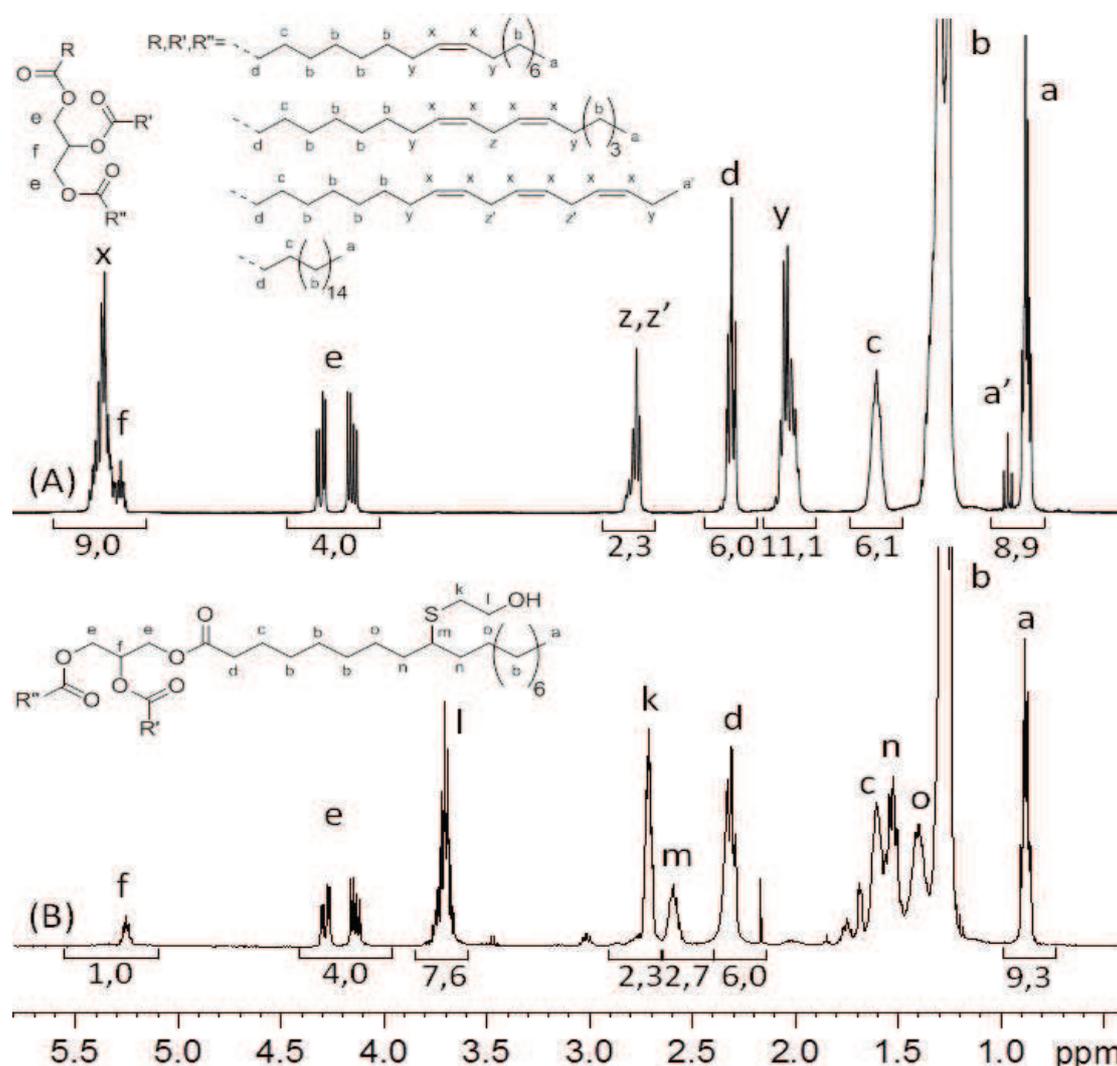


Figure II-6 : Spectres RMN ^1H (CDCl_3) de l'huile de colza (A) et du produit de sa réaction avec le 2-mercaptoéthanol (B) (ratio thiol/ène de 3/1, irradiation 5 h à 15 W/cm^2).

Il est possible d'observer le dédoublement du multiplet des protons vinyliques ($\text{CH}=\text{CH}$) lors d'analyses d'échantillons prélevés alors que la réaction n'est pas terminée, indiquant le phénomène d'isomérisation. Enfin, comme dans le cas de l'acide oléique, la formation de disulfures est mise en

évidence par les triplets caractéristiques à 2,8 et 3,8 ppm sur le spectre RMN ^1H , à hauteur de 0,5 %. L'analyse CES de l'huile de colza permet de détecter les oligomérisations dues aux pontages intermoléculaires, comme dans le cas de l'addition de butanethiol réalisé par Bantchev et col.⁹

L'analyse en CL-SM des huiles fonctionnalisées fait effectivement apparaître des molécules de triglycérides portant de 2 à 7 molécules de mercaptoéthanol, indiquant que le greffage a bien eu lieu. Les proportions de chaque espèce ne sont pas quantifiables par cette méthode. En outre, il est impossible de déterminer si les différences de 2 au niveau des m/z correspondent à des doubles liaisons non réagies, à des pontages intramoléculaires ou à des cycles.

L'analyse en chromatographie sur couche mince (Figure II-7) réalisée sur l'huile de colza fonctionnalisée puis saponifiée confirme les mécanismes de terminaison secondaires, plus particulièrement la création de liaisons inter/intramoléculaires. L'estérification nécessaire à l'analyse implique la dégradation des molécules de triglycérides au niveau du glycérol, mais conserve les ponts inter-acide gras, permettant de confirmer l'occurrence de ce type de réaction secondaire mais pas de différencier les recombinaisons intermoléculaires et intramoléculaires.

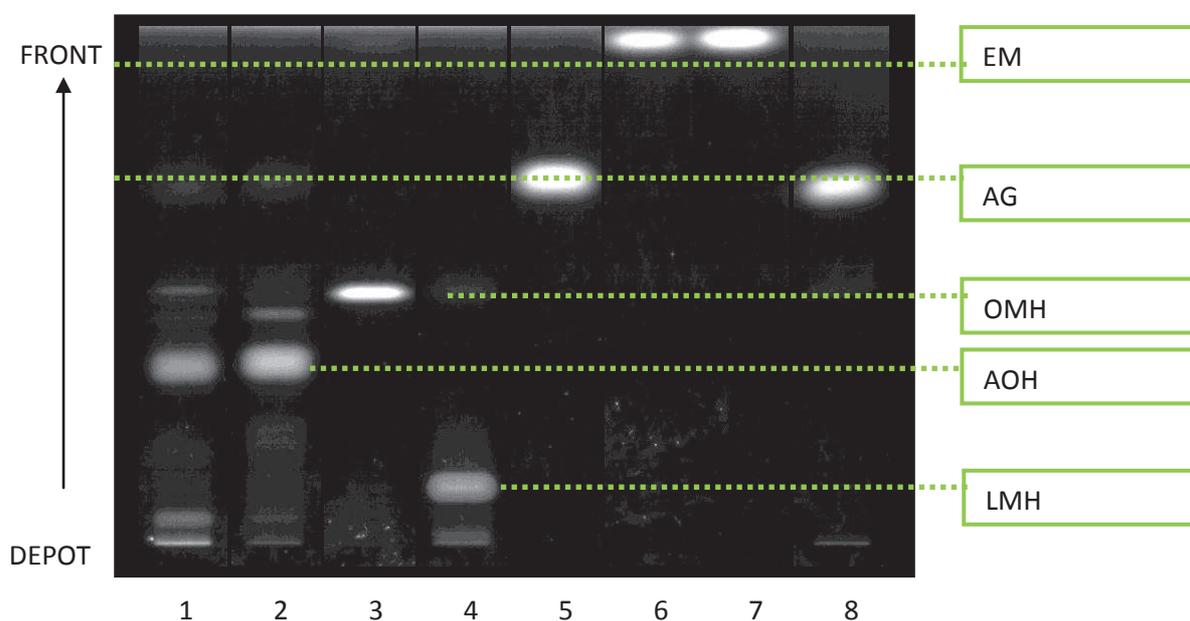


Figure II-7 : Résultat de la chromatographie de composés gras fonctionnalisés par couplage thiol-ène.

Dépôts :

- 1- Huile de colza fonctionnalisée, saponifiée
- 2- Acide oléique fonctionnalisée (AOH)
- 3- Oléate de méthyle fonctionnalisé (OMH)
- 4- Linoléate de méthyle fonctionnalisé (LMH)
- 5- Standard acide oléique (AO)
- 6- Standard oléate de méthyle (OM)
- 7- Standard linoléate de méthyle (LM)
- 8- Standard acide linoléique (AL)

Il est intéressant de constater que la thiolation de l'oléate de méthyle est une réaction quantitative, puisqu'il n'y a plus de trace d'OM, et sélective puisqu'aucun co-produit n'est détecté. La thiolation du linoléate de méthyle présente une conversion totale du LM. En revanche un composé de même Rf que l'OMH est détecté, indiquant soit la présence d'oléate de méthyle comme impureté au départ ou produit de mono-thiolation du LM. Des composés polaires, correspondant à des oligomères, sont également détectés.

Cette analyse chromatographique confirme que la présence de chaînes polyinsaturées est à l'origine de la réaction secondaire d'oligomérisation. Deux mécanismes peuvent être suggérés pour la formation de ces oligomères :

- La réaction de Diels Alder suite à l'isomérisation des doubles liaisons
- L'attaque d'un C[•], formé par abstraction d'un H[•], sur une autre double liaison

La formation d'oligomères à partir d'huiles végétales insaturées a fait l'objet de nombreuses recherches, que ce soit dans des conditions oxydantes ou non. Dans le cas du couplage thiol-ène, il est envisageable que des réactions semblables à celles obtenues en présence d'oxygène aient lieu.

Les études sur la siccativité des huiles végétales à faible température ont proposé de nombreux mécanismes pour la polymérisation des triglycérides, mais nombre d'entre elles s'accordent sur le mécanisme de Diels Alder, qui doit être précédé d'une étape d'isomérisation dans le cas des huiles non conjuguées¹⁰. Une telle voie est tout à fait envisageable dans les conditions de la réaction thiol-ène. En effet, les radicaux RS[•] présents peuvent arracher un proton méthylique situé entre deux doubles liaisons d'un acide linoléique, le C[•] ainsi formé est stabilisé par un effet mésomère et peut conduire à la formation d'acides gras insaturés conjugués (Figure II-8).

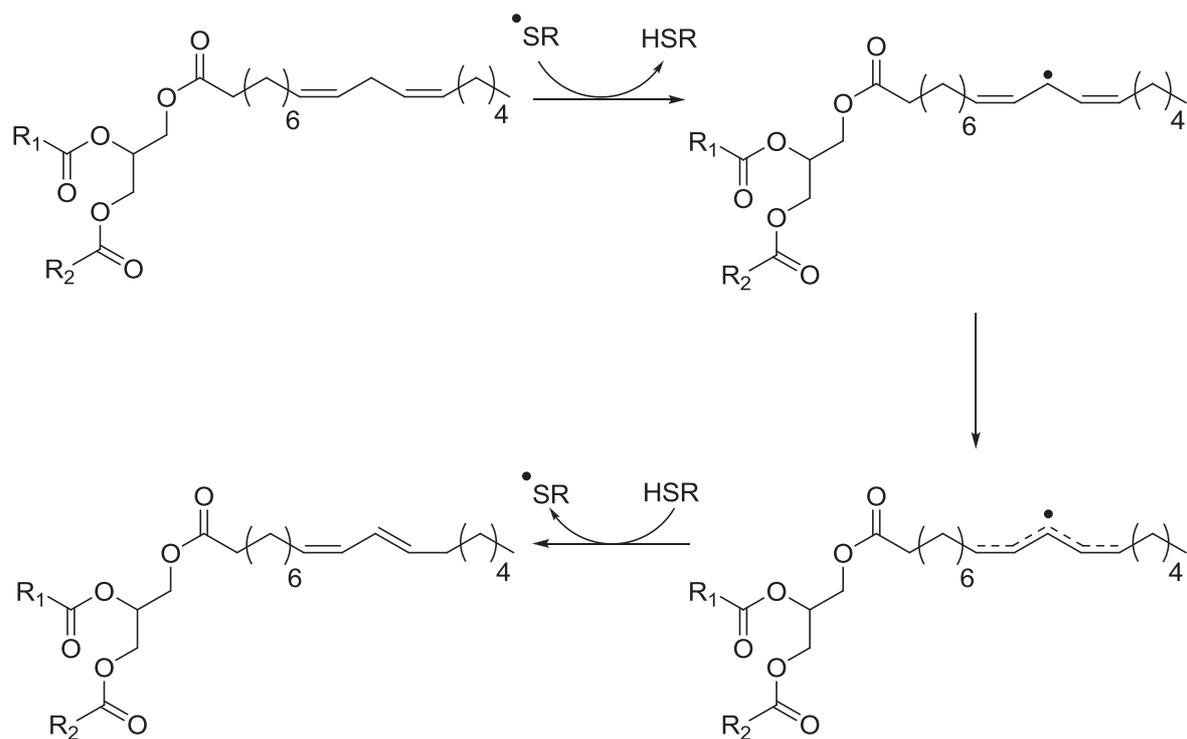


Figure II-8 : Mécanisme d'isomérisation possible lors de la synthèse thiol-ène.

Ces doubles liaisons conjuguées sont ensuite capables de réagir avec un second acide gras, mono ou polyinsaturé, grâce à une réaction de Diels Alder. Ce mécanisme implique la formation d'un cycle à 6 centres monoinsaturé.

Un second mécanisme est régulièrement plébiscité dans les études sur la siccativité des huiles. Là encore, il fait intervenir un C^\bullet formé par arrachage d'un proton méthylique sur une chaîne polyinsaturée, celui-ci réagit ensuite avec une double liaison présente sur une seconde chaîne de triglycéride, formant ainsi un pont interchaîne (Figure II-9).

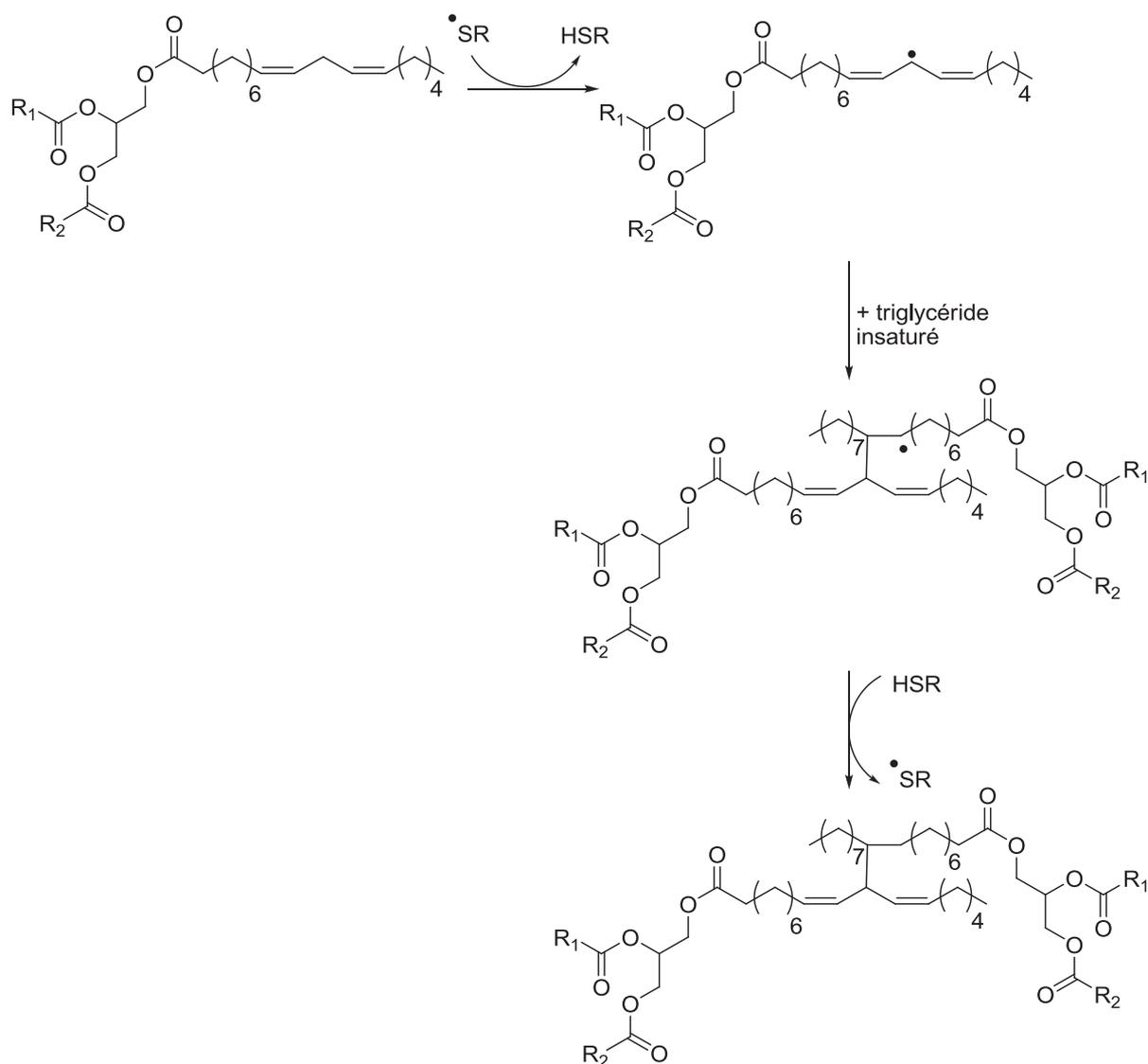


Figure II-9 : M\u00e9canisme possible de formation de dim\u00e8re.

Ces deux hypoth\u00e8ses sont plausibles et peuvent induire aussi bien la formation de liaisons intermol\u00e9culaires que de liaisons intramol\u00e9culaires. Il est d'ailleurs probable, comme lors du s\u00e9chage des huiles, que le m\u00e9canisme global d'oligom\u00e9risation emprunte plusieurs voies. Ces deux r\u00e9actions seraient ainsi \u00e0 l'origine de la consommation de doubles liaisons sans addition de thiol. En outre, elles expliqueraient la pr\u00e9sence d'oligom\u00e8res lors du greffage de mercapto\u00e9thanol sur des huiles polyinsatur\u00e9es, et justifierait leur absence dans le cas de compos\u00e9s monoinsatur\u00e9s purs.

1.1.2. Activation thermique du couplage thiol-ène

La synthèse en plus grande quantité s'est rapidement avérée incontournable pour la poursuite de l'étude sur l'utilisation des polyols obtenus par greffage thiol-ène. La voie photochimique n'étant pas transposable rapidement, il a été nécessaire de vérifier l'efficacité de la méthode thermique d'addition thiol-ène. Cette étude a permis de déterminer les meilleures conditions expérimentales pour le greffage thermique de thiols sur les insaturations des huiles végétales. En effet, comme lors de l'addition photochimique, il existe un décalage entre la conversion calculée par rapport au thiol additionné et la disparition des doubles liaisons. La différence est expliquée par des réactions secondaires (oligomérisation, formation de disulfures...). Signalons tout d'abord que l'activation photochimique donne des polyols (PUV) nettement moins colorés que l'activation thermique, peu importe l'amorceur utilisé (PAIBN/PTRIGO) (Figure II-10). De plus, cette dernière est considérée comme sujette à plus de réactions parasites, notamment dues à la présence de l'amorceur, il est donc primordial d'étudier cette réaction avant de se lancer dans la synthèse à grande échelle. Plusieurs paramètres ont donc été observés : le type d'huile, le ratio thiol/double liaison, le type d'amorceur et enfin la température de réaction.

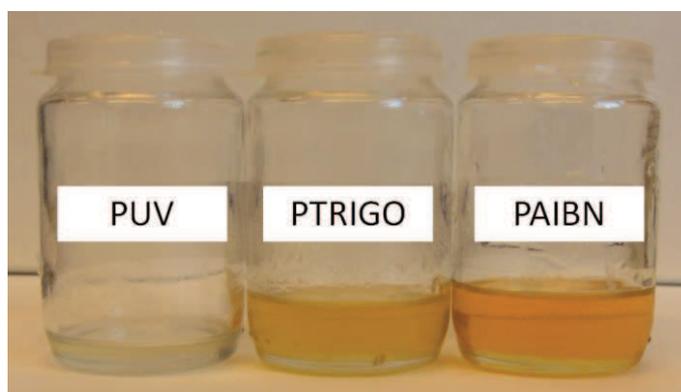


Figure II-10 : Coloration des huiles végétales fonctionnalisées par addition photochimique (PUV) ou thermique (PTRIGO/PAIBN) du mercaptoéthanol.

Il est à noter que la présence de solvant en faible quantité ne semble pas avoir d'influence sur les différents aspects de la réaction. Il est donc envisageable d'utiliser un solvant dans le cas d'une mauvaise homogénéisation des réactifs par exemple.

1.1.2.1. Influence du ratio thiol/double liaison

La comparaison a été effectuée entre des synthèses à une température fixe et un amorceur donné (page 20), introduit à hauteur de 10 % molaire par rapport aux doubles liaisons, dans le dioxane et avec un temps de réaction supérieur à quatre fois le temps de demie vie de l'amorceur ($4t_{1/2}$). Différents points sont à discuter (Figure II-11) :

- Consommation des doubles liaisons : une augmentation du ratio thiol/ène s'accompagne d'une augmentation de la consommation des doubles liaisons.
- Addition de mercaptan : l'augmentation du ratio permet un taux d'addition plus important. Il est important de noter que l'écart entre les doubles liaisons consommées et le pourcentage de mercaptans additionnés reste constant.
- Formation des disulfures : quand le ratio thiol/ène augmente le taux de disulfures formés diminue.
- Formation d'oligomères : plus le ratio augmente et plus la quantité d'oligomères formés diminue.

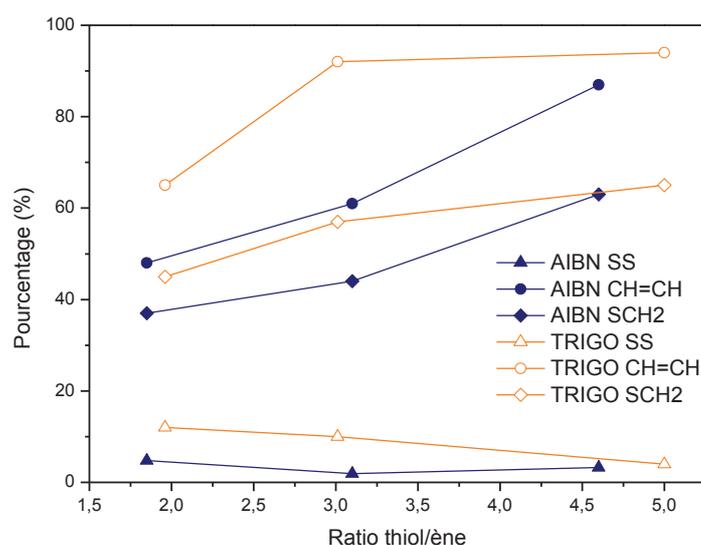


Figure II-11 : Evolution des taux de disparition des doubles liaisons (CH=CH), de greffage de mercaptoéthanol (SCH2) et de formation de disulfures (SS) en fonction du ratio thiol/ène pour l'AIBN utilisé à 80 °C ($4t_{1/2}=4$ h) et le trigonox utilisé à 50 °C ($4t_{1/2}=40$ h).

Les mêmes évolutions sont notées, quel que soit l'amorceur, la température de réaction ou le type d'huile utilisés. A partir du ratio 3/1, l'amélioration des résultats (plus faibles concentrations en produits secondaires, taux de greffage du mercaptoéthanol plus élevé) est faible. Il est donc cohérent de considérer que tout ratio $r \geq 3$ permet de se placer dans les conditions optimales.

1.1.2.2. Influence de la nature de l'huile

Deux huiles ont été choisies pour leur différence de composition moyenne : l'huile de pépins de raisins (HPR) qui possède en moyenne 4,75 doubles liaisons et est composée principalement d'acide linoléique (66 %), et l'huile de colza qui compte en moyenne 4 doubles liaisons, elle est majoritairement composée d'acide oléique (64 %) mais présente également une quantité non négligeable d'acides linoléique (22 %).

Dans les mêmes conditions opératoires, c'est-à-dire pour l'utilisation du Trigonox 125 à 10 %, à 50 °C, dans le dioxane, et pour une durée de synthèse dépassant les $4t_{1/2}$, il est constaté :

- Consommation de doubles liaisons : la consommation des doubles liaisons est plus importante pour HPR que pour HC.
- Addition des mercaptans : HPR montre un taux d'addition légèrement plus élevé que HC. Il est à noter qu'une fois de plus, la différence entre les insaturations consommées et les insaturations hydroxylées ne varie pas, et reste environ égale à 30 %.
- Formation d'oligomères : HPR donne lieu à un plus grand nombre d'oligomérisations.
- Formation de disulfures : les taux de disulfure sont similaires et donc ne dépendent pas de la nature de l'huile.

Les huiles polyinsaturées semblent donc favoriser à la fois l'addition de thiol et la formation de liaisons intermoléculaires. La littérature évoque notamment la possibilité de créer des radicaux conjugués, plus réactifs que les radicaux simples, dans le cas d'acides gras polyinsaturés. Il est intéressant de constater qu'une huile végétale chauffée en présence d'amorceur (Trigonox 125) et sans thiol conduit à la formation d'oligomères dont les doubles liaisons ont subi une isomérisation, des liaisons conjuguées sont notamment détectées par RMN ^1H .

1.1.2.3. Influence de l'amorçage

Température d'amorçage

Pour un ratio thiol/insaturation fixé à 3/1, dans le dioxane, et en considérant un temps de réaction supérieur à $4t_{1/2}$, la température d'utilisation de l'AIBN et du Trigonox (décrits page 20) a été modifiée, impliquant des modifications dans les résultats de la fonctionnalisation (Figure II-12) :

- Consommation des doubles liaisons : lorsque la température augmente le taux de consommation des insaturations diminue.
- Addition de mercaptan : lorsque la température augmente le taux d'addition diminue. Dans ce cas, la différence entre doubles liaisons consommées et doubles liaisons hydroxylées augmente légèrement avec la température, indiquant que les réactions secondaires sont a priori favorisées à plus haute température.
- Formation des disulfures : malgré l'augmentation de la température, aucune évolution notable du taux de disulfures n'est détectée.
- Formation d'oligomères : l'augmentation de la température s'accompagne d'une augmentation du pourcentage d'oligomères formés en fin de synthèse.

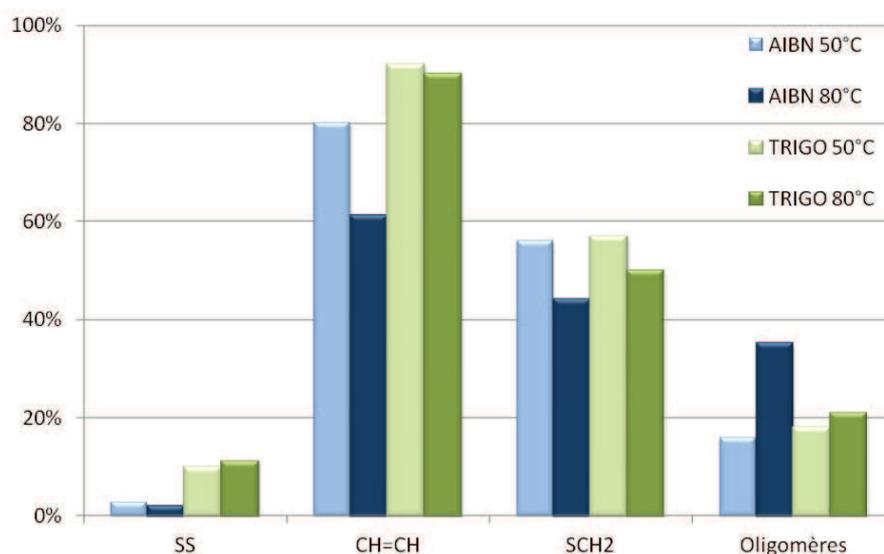


Figure II-12 : Evolution des taux de disulfures (SS), de consommation des insaturations (CH=CH), de greffage de mercaptans (SCH2) et de la quantité d'oligomères en fonction de la température de synthèse.

La température est donc un paramètre qu'il convient de prendre en compte. Un amorceur utilisé à faible température permet d'augmenter le taux de greffage et de minimiser les réactions

secondaires. La forte concentration de radicaux RS^\bullet à forte température peut expliquer cette tendance. Ces radicaux en grande quantité sont plus susceptibles de se recombinaison pour former des disulfures, et peuvent induire un taux élevé d'abstraction d'hydrogènes conduisant à plus d'oligomères, et donc à moins de greffage du thiol.

Nature de l'amorceur

Dans le paragraphe précédent, nous avons observé des différences entre le Trigonox 125-C75 et l'AIBN, notamment sur le taux de disulfures formés. Nous avons donc décidé d'étudier l'influence de la nature de l'amorceur. Quatre amorceurs ont été testés (Figure II-13) : l'AIBN, le Trigonox 125-C75 (TRIGO) qui est un tert-amyl peroxyvalate à 75 % dans un mélange d'hydrocarbures, le Luperox (LUP) un peroxyde de dibenzoyle sous forme solide, et le Trigonox C36 (TRIGO2) qui est un di(3,5,5-triméthylhexanoyl)peroxyde à 75 % dans un mélange d'hydrocarbures. Les réactions ont été effectuées à 80 °C, avec un ratio thiol/ène de 3/1, un ratio amorceur/ène de 0,1/1, dans le dioxane et en considérant que la réaction est terminée après $4t_{1/2}$, soit après 24 h pour l'AIBN et le TRIGO, 3 jours pour le LUP et 6 jours pour le TRIGO2.

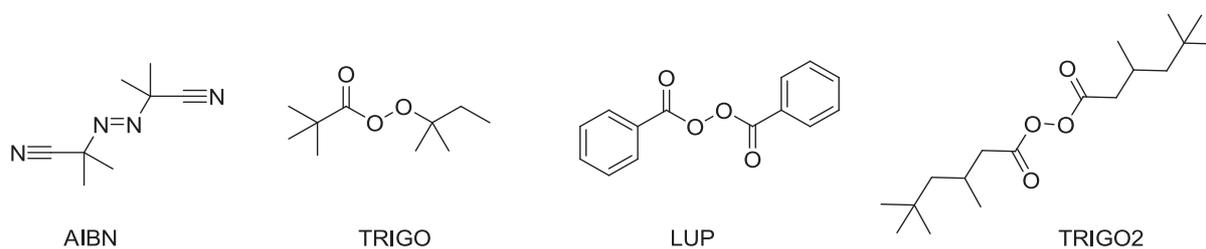


Figure II-13 : Formules semi développées des amorceurs testés.

On constate pour ces différents amorceurs :

- Consommation des doubles liaisons : Le TRIGO et le LUP permettent de consommer plus de doubles liaisons que l'AIBN. le classement suivant peut être effectué : TRIGO>LUP>AIBN>>TRIGO2.
- Addition de mercaptan : en considérant uniquement l'addition de mercaptoéthanol, les amorceurs se classent de la manière suivante : LUP>TRIGO≈AIBN>>TRIGO2. Par conséquent l'écart le plus faible entre insaturations consommées et insaturations hydroxylées est obtenu pour l'AIBN et le TRIGO2, alors que l'écart augmente pour le LUP et se creuse encore pour le TRIGO. Le TRIGO semble être moins efficace en terme d'addition de thiol.

- Formation des disulfures : les amorceurs engendrent des quantités différentes de disulfures, selon le classement LUP>TRIGO>>AIBN≈TRIGO2.
- Formation d'oligomères : AIBN>TRIGO>TRIGO2>LUP.

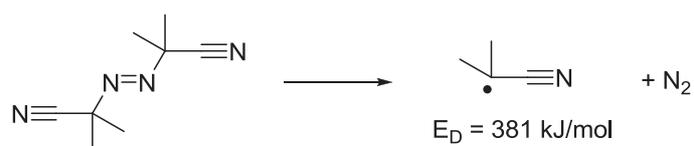
Les quatre amorceurs testés montrent une capacité variable à arracher les protons. En effet, ils forment tous des radicaux différents, plus ou moins stables et donc plus ou moins enclin à l'abstraction de protons labiles (Figure II-14). Cette aptitude à l'abstraction de proton des radicaux se traduit en effet par l'énergie de dissociation de la liaison C-H (E_D) de leur molécule parent :

- $E_D < 420$ kJ/mol : radical faible abstracteur.
- $E_D > 420$ kJ/mol : radical fort abstracteur.

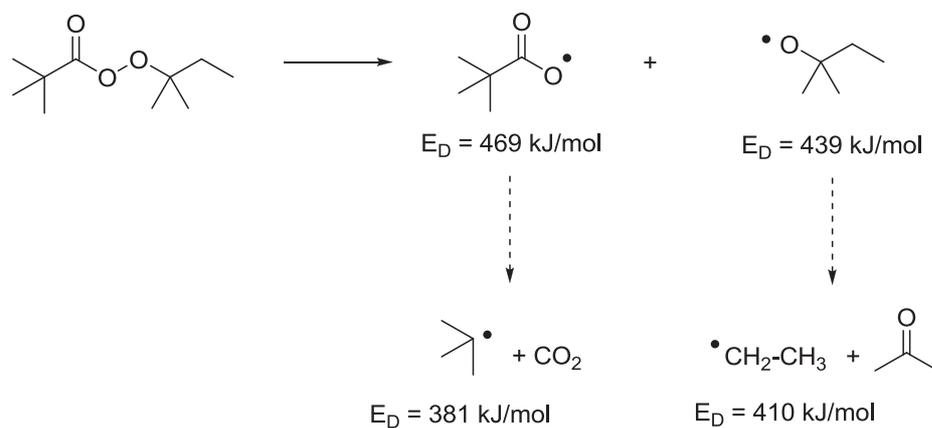
La fonction ester des peroxyesters est stabilisée par la réaction de décarboxylation. De hautes températures accélèrent cette décarboxylation alors que de hautes pressions la ralentissent. La décomposition de l'AIBN produit des C^\bullet tertiaires faibles abstrauteurs d'hydrogène (mécanisme 1, Figure II-14). Le radical tert-butyle produit par la décomposition du TRIGO peut conduire à un radical CH_3^\bullet par une β -scission. Cette réaction n'induit qu'une faible stabilisation du radical, donc les deux radicaux peuvent être trouvés dans le système. Ils sont tous deux de bons abstrauteurs d'hydrogène (mécanisme 2, Figure II-14). La deuxième moitié du TRIGO, un pivaloyloxy-radical, subit une décarboxylation rapide étant donné la différence d'énergie de dissociation des radicaux envisageables. Le carbopoint tertiaire obtenu est un faible abstracteur d'hydrogène. Dans le cas du LUP, la formation de benzène n'implique pas de stabilisation du radical, donc l'étape de décarboxylation est lente et la production de benzène est négligeable en cas de faible concentration d'amorceur. Tous les radicaux formés par le LUP sont de bons abstrauteurs (mécanisme 3, Figure II-14). Dans le cas de TRIGO2, la décarboxylation a lieu presque instantanément après la production du radical $(O)CO^\bullet$ du fait du gap d'énergie entre les deux radicaux. Le C^\bullet primaire formé peut ensuite être stabilisé par déplacement d'hydrogène, menant à un C^\bullet tertiaire (mécanisme 4, Figure II-14).

Ainsi, l'AIBN et le TRIGO2 produisent des radicaux faibles abstrauteurs d'hydrogène, tandis que TRIGO et LUP forment plutôt des radicaux fortement abstrauteurs.

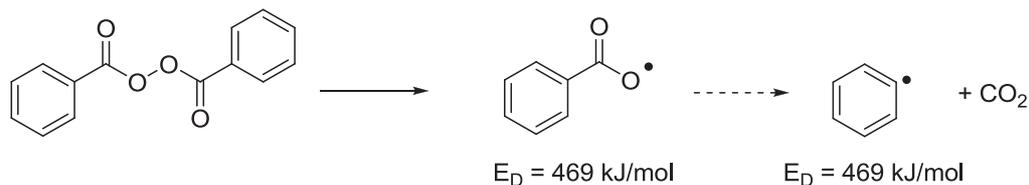
1. Mécanisme de décomposition de l'AIBN



2. Mécanisme de décomposition du TRIGO



3. Mécanisme de décomposition du LUP



4. Mécanisme de décomposition du TRIGO2

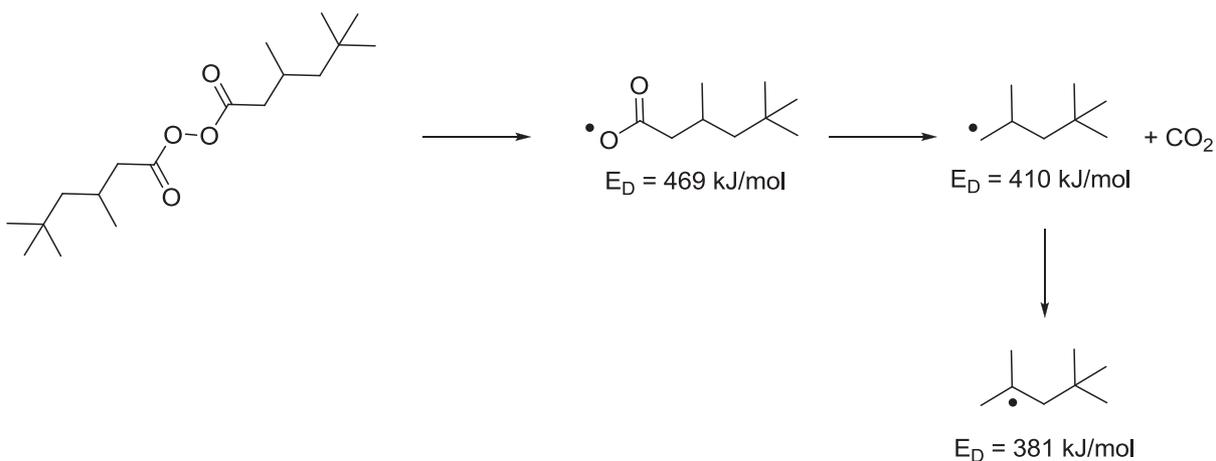


Figure II-14 : Mécanismes de décomposition des amorceurs testés pour l'addition thiol-ène thermique du mercaptoéthanol sur les huiles végétales insaturées.

Le TRIGO et le LUP sont de forts abstracteurs d'hydrogène, ils doivent donc arracher facilement le proton porté par le thiol, et conduire à de fortes consommations des insaturations et à la formation de nombreux disulfures. C'est effectivement ce que nous observons lors de nos expériences (Figure II-15).

Le TRIGO2 et l'AIBN sont de faibles abstracteurs d'hydrogène, ils doivent préférentiellement s'ajouter sur les doubles liaisons et favoriser l'oligomérisation. Ces hypothèses correspondent à ce qui est observé pour l'AIBN, le TRIGO2 n'étant visiblement pas adapté au système, il est difficile de conclure sur son cas (Figure II-15).

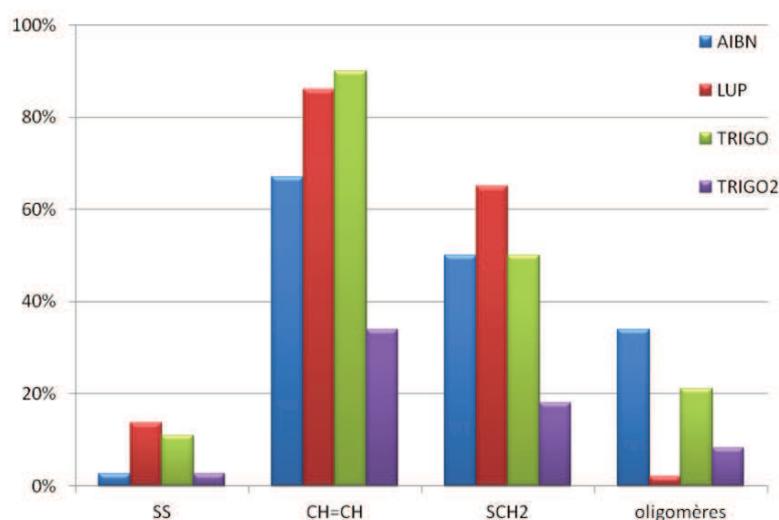


Figure II-15 : Evolution des taux de disulfures (SS), de consommation des insaturations (CH=CH), de greffage de mercaptans (SCH2) et de la quantité d'oligomères en fonction de l'amorceur utilisé.

Il serait intéressant de déterminer exactement les constantes de vitesse des différentes réactions pour expliquer les taux observés en fonction du catalyseur, de la température de réaction ou de concentration en thiol.

En conclusion, concernant la fonctionnalisation des huiles végétales par les procédés photochimiques et thermiques, l'influence du ratio thiol/ène est le même dans les deux cas. Le type d'huile végétale employée est également un paramètre important dans les deux cas. Sous UV, les réactifs polyinsaturés conduisent à des temps de réaction beaucoup plus longs, un faible rendement en hydroxylation et impliquent la formation de nombreux oligomères. Dans le cas du procédé thermique, les huiles polyinsaturées affichent un taux élevé d'oligomérisation, mais permettent un bon rendement de greffage. Le procédé UV est donc plus adapté aux huiles peu polyinsaturées alors que le procédé thermique est plus intéressant pour les huiles polyinsaturées. Les deux voies permettent la synthèse de mélanges de polyols utilisables pour la formulation de polyuréthanes.

1.1.3. Synthèse en grosse quantité

Specific Polymers a pu adapter cette méthode thermique à la synthèse d'un kilogramme d'huile de soja fonctionnalisée par le mercaptoéthanol. Ce composé sera noté G1 dans la suite de l'étude. La réaction est effectuée à 75 °C avec un excès de thiol par rapport aux doubles liaisons de 2/1, ratio faible étant donnés les résultats obtenus dans l'étude précédente. Néanmoins pour la fonctionnalisation d'un kilogramme d'huile de soja, ce ratio représente déjà 700 g de mercaptoéthanol qu'il faut ensuite traiter (le protocole expérimental est détaillé dans la Partie IV).

Le spectre RMN ^1H permet de conclure au greffage d'environ 2,9 alcools par triglycéride (Figure II-16), correspondant à une masse molaire moyenne d'environ 1108 g/mol. Cette fonctionnalité est inférieure à la fonctionnalité obtenue par addition thiol-ène photochimique dans le paragraphe précédent. D'une part, toutes les doubles liaisons de l'huile de soja de départ n'ont pas été consommées. D'autre part, les réactions secondaires rencontrées précédemment sont favorisées par la synthèse thermique en grosse quantité, effectuée avec une grande proportion d'amorceur. La purification par extraction se révèle efficace même en grande quantité puisqu'il n'y a plus de trace de disulfure.

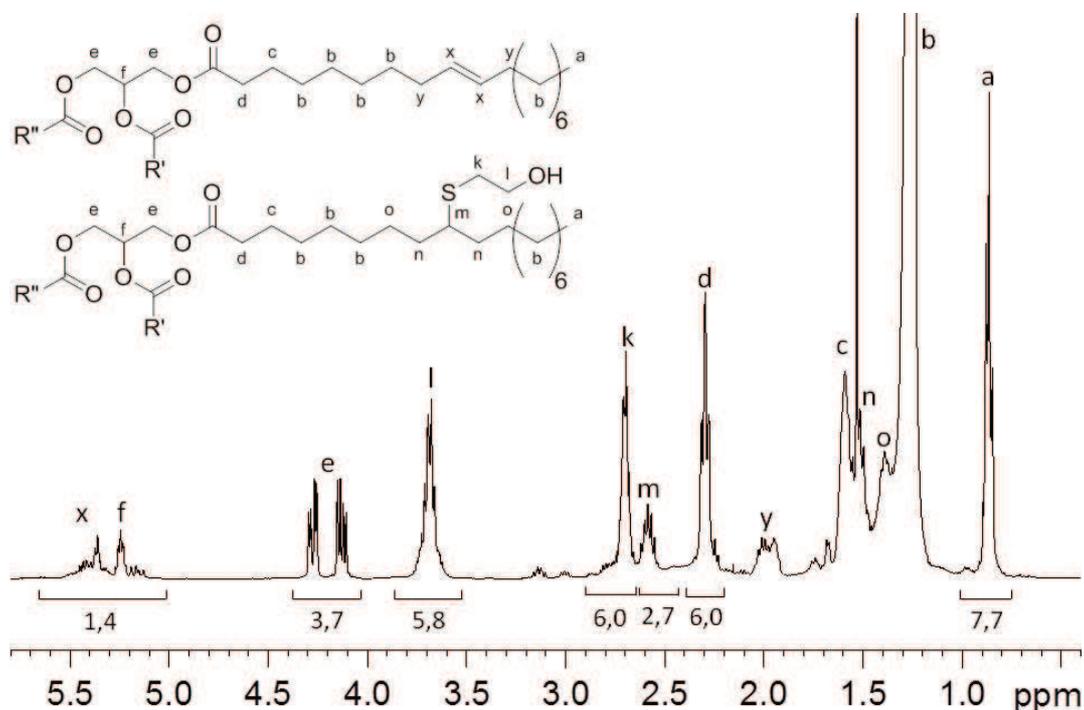


Figure II-16 : Spectre RMN ^1H de G1 (CDCl_3).

La masse volumique de G1, déterminée à l'aide d'un pycnomètre, est évaluée à $0,999 \text{ g/cm}^3$. Le dosage acide donne un indice acide égal à $1,15 \text{ mgKOH/g}$, ce qui correspond à l'indice acide de l'huile de départ, indiquant qu'il n'y a pas eu d'hydrolyse lors de l'addition thiol-ène. L'analyse CES du polyol permet de quantifier les oligomères formés lors des fonctionnalisations des triglycérides : l'étude du chromatogramme indique 21 % d'oligomères pour G1, pourcentage cohérent avec les essais effectués en laboratoire dans le cas de l'utilisation d'AIBN.

Le polyol G1 présente un début de dégradation thermique $T_{5\%}$ à 275 °C , suivi d'une perte de masse principale à 375 °C , menant à un taux de résidu de 0,1 % (Figure II-17). Une perte de masse de 3 % est visible entre 20 °C et 200 °C , elle peut être attribuée à un résidu de mercaptoéthanol dans le polyol.

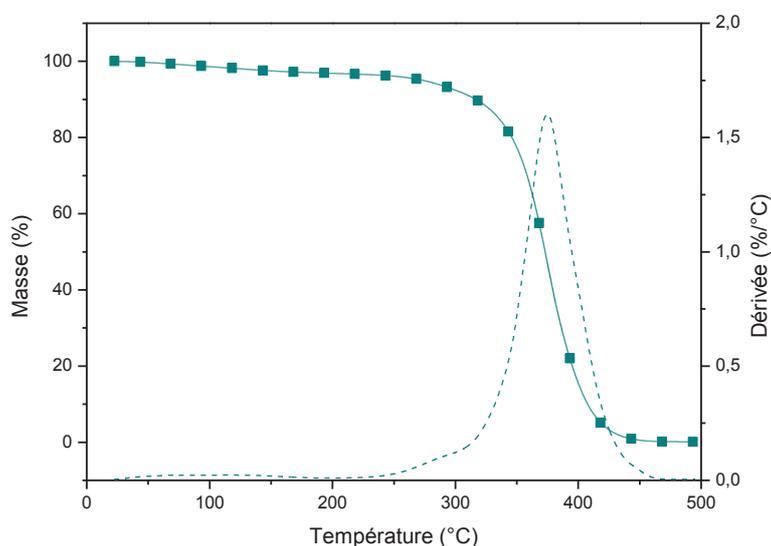


Figure II-17 : Thermogramme du polyol G1 obtenu sous azote.

Une analyse DSC a été réalisée sur l'huile végétale hydroxylée, le chromatogramme obtenu permet de dégager ce qui semble être deux températures de fusion et une température de cristallisation entre -50 °C et 0 °C (Figure II-18). Ce comportement est typique des huiles végétales¹¹. Les différents phénomènes observés sont dus à l'hétérogénéité de l'huile hydroxylée et sont l'expression du polymorphisme de ce type de composé. Les molécules lipidiques possèdent différents modes d'empilement successifs à l'état solide. Cette propriété singulière se traduit notamment par un profil complexe de fusion. Lors du chauffage, une première fusion est observée, suivie de resolidification avant un nouveau point de fusion à plus haute température. Ces observations ont été expliquées par l'existence de différentes formes cristallines, identifiées par des études aux rayons X depuis longtemps¹².

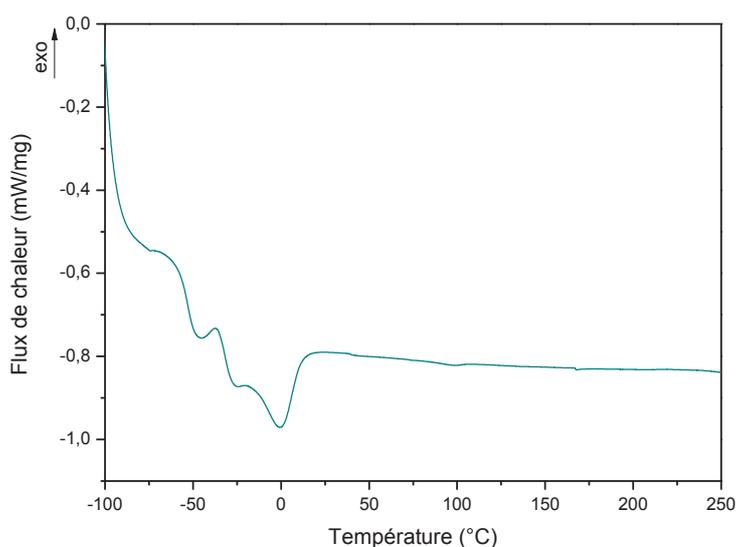


Figure II-18 : Thermogramme de G1 tracé pour une montée en température à 20 °C/min.

Chaque état présente une stabilité thermique, une forme cristalline et des distances caractéristiques propres ¹³. La longueur des chaînes grasses et la composition des triglycérides (saturé/insaturé) jouent un rôle prépondérant dans les propriétés polymorphes ¹⁴.

Dans cette étude, en plus de noter les différentes températures de fusion/cristallisation, nous considérons que le changement de ligne de base sur les thermogrammes correspond à une température de transition vitreuse, traduisant un gain de mobilité des molécules. Il est important de signaler que les différents travaux sur les huiles végétales n'emploient pas ce terme.

Cette étude a donc permis de mettre en évidence l'efficacité de la réaction thiol-ène pour la synthèse de polyols agro-ressourcés. Le travail sur les sous-produits et les conditions de synthèse en laboratoire, puis lors de l'extrapolation, ont conduit à l'obtention de diverses huiles végétales hydroxylées de fonctionnalités différentes, notamment G1 fournie à l'échelle du kilogramme à nos partenaires industriels dans le but de réaliser de plus amples essais sur des formulations polyuréthane.

1.2. Thiol-ène sur les dérivés d'acides gras

Les polyols sont des précurseurs importants qui donnent accès à des PU réticulés. Cependant, il est également fondamental de disposer de polyols de faible fonctionnalité. La synthèse d'oligomères téléchéliques, notamment de diols, a fait l'objet de nombreux travaux depuis la définition de ces termes en 1960 par Uraneck et col.¹⁵, et notre équipe travaille depuis longtemps sur cette thématique¹⁶⁻²¹. Ces macromolécules de faible masse molaire possédant deux groupements réactifs aux extrémités de chaînes présentent en effet un grand intérêt, pour des applications aussi variées que l'allongement de chaîne, la synthèse de thermoplastiques... L'objectif de cette étude concerne la synthèse de diols pseudo-téléchéliques à partir d'esters d'acides gras au moyen de trois réactions clés :

- La trans-estérification avec un diol court. Cette réaction permet la synthèse d'hydroxyester ou de diester d'acide gras selon les proportions dans lesquelles sont introduits les réactifs (Figure II-19).

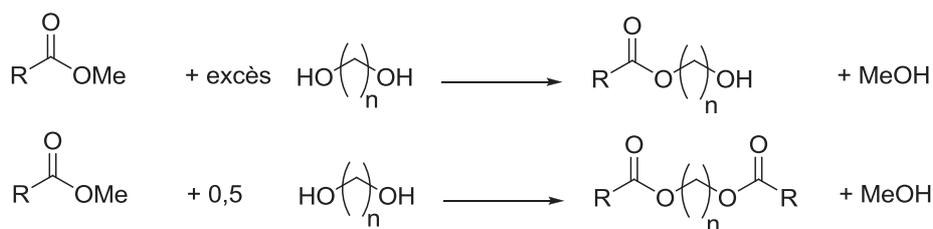


Figure II-19 : Réactions de trans-estérifications en fonction de la quantité de diol.

- L'amidification avec une hydroxylamine ou une diamine. Dans ce cas, l'étape conduit respectivement à une hydroxyamide ou à un dimère diamide d'acide gras (Figure II-20).

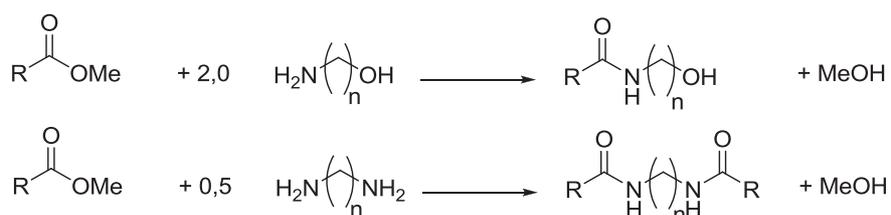


Figure II-20 : Amidification des esters pour la synthèse d'amide alcool ou de diamide.

- L'addition thiol-ène du mercaptoéthanol sur les doubles liaisons de la chaîne aliphatique. Nous avons réalisé dans le chapitre précédent la synthèse de polyols à partir de triglycérides. Cette méthode de fonctionnalisation paraît également pertinente pour l'introduction d'une fonction alcool primaire dans le cas des monoesters et monoamides, et de deux fonctions alcool dans le cas des dimères.

La fonctionnalisation de la partie ester du réactif est effectuée par les réactions de trans-estérification et d'amidification, et la fonctionnalisation des insaturations est obtenue grâce à la réaction thiol-ène. Cette méthode de synthèse, ainsi que l'utilisation des synthons, a fait l'objet d'une publication ²².

Les esters gras sont produits en grande quantité dans les raffineries de nouvelle génération. Ils sont obtenus par trans-estérification des triglycérides par le méthanol ou l'éthanol et ont vu leur production se développer ces dix dernières années du fait de la demande croissante en biodiesel (Figure II-21). Cependant ces esters sont également d'excellents candidats pour les modifications chimiques, étant donné leurs deux sites réactifs et leur faible coût.

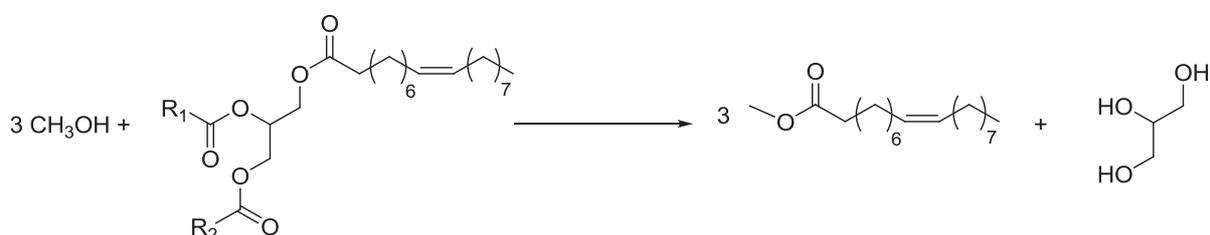


Figure II-21 : Production de biodiesel et de glycérol par trans-estérification de triglycérides.

Il est important de rappeler que même si l'oléate de méthyle, le linoléate de méthyle ou encore le ricinoléate de méthyle sont maintenant proposés purs à l'achat, il reste coûteux de les isoler. Dans le cadre de notre étude nous avons choisi de travailler sur les esters gras obtenus par méthanolyse de l'huile de soja. Le réactif se compose donc essentiellement d'un mélange d'esters gras, dont 24 % d'oléate de méthyle, 53 % de linoléate de méthyle et 7 % de linolénate de méthyle. Après les deux étapes de fonctionnalisation, et même en considérant que ces réactions sont quantitatives, le produit est un mélange complexe de diols, triols et polyols, d'où la dénomination « pseudo-téléchélique ».

1.2.1. Synthèse d'esters diols

L'objet de ce paragraphe est la synthèse d'esters diols pseudo-téléchéliques en faisant varier l'écartement entre fonctions réactives. Dans cette étude, les polyols ont été synthétisés par une réaction de trans-estérification suivie de l'addition thiol-ène du mercaptoéthanol sur les doubles liaisons des mono ou diesters. Plus précisément, la trans-estérification est effectuée entre les esters méthyliques obtenus à partir d'huile de soja et des diols courts comportant 2, 4 ou 6 groupes méthylène. Un ratio stœchiométrique entre les fonctions hydroxyle et les esters méthyliques conduit

à des diesters alors qu'un excès de diol de 5/1 permet d'accéder à des esters porteurs d'une fonction alcool en bout de chaîne. Dans la suite de l'étude, les monoesters sont appelés MED_x (monoester diol comportant x groupes méthylène) les diesters DED_x (diester diol avec x méthylènes), x étant égal à 2, 4 ou 6 (Figure II-22).

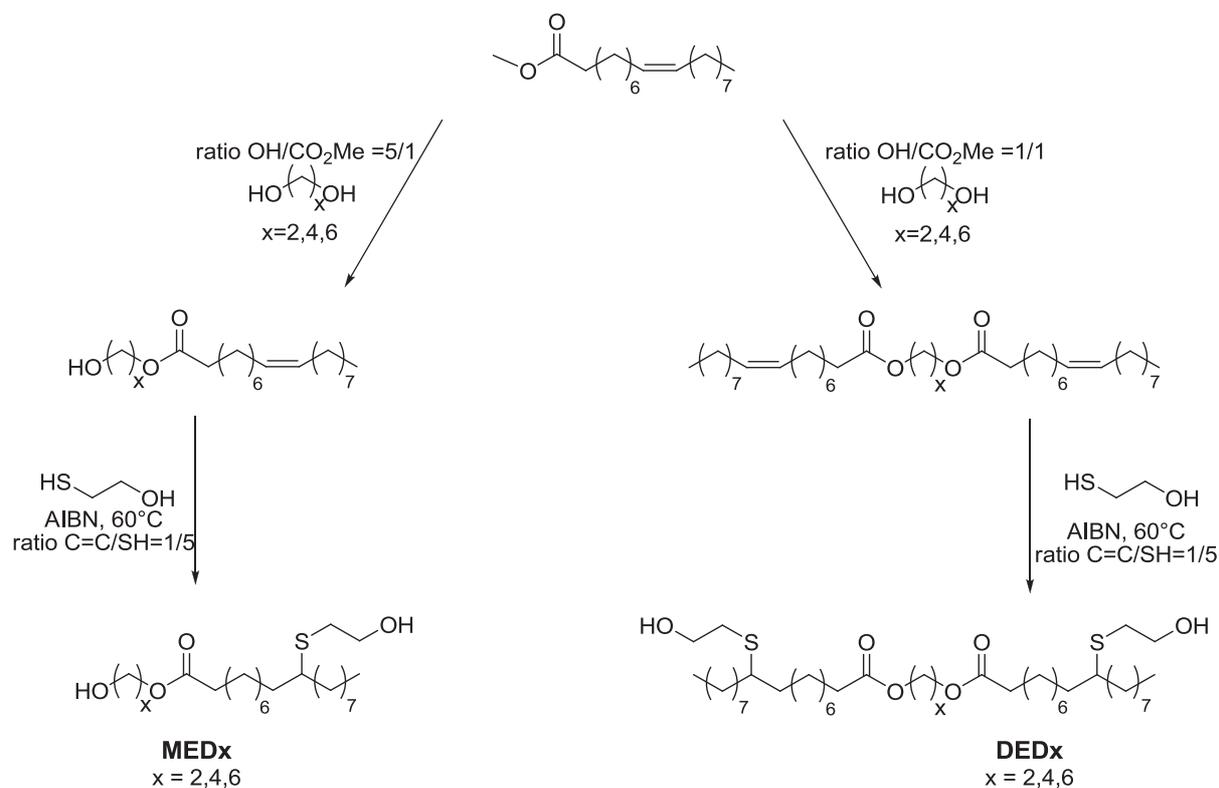


Figure II-22 : Synthèse d'esters diols pseudo-téléchéliques contenant un ou deux groupements ester.

Il a été décidé d'utiliser les esters méthyliques d'huile végétale comme réactifs de trans-estérification plutôt que les acides gras, ceci afin d'éviter les résidus acides dans le mélange final. En effet, une estérification partielle impliquerait la présence dans le produit final d'acide alcool, ralentissant la polymérisation avec le diisocyanate de manière drastique lors de l'élaboration de PU. L'utilisation des esters méthyliques, communément appelé biodiesel, paraît donc plus avantageuse. Le biodiesel, produit en grosse quantité et à faible coût à partir des huiles végétales, est un mélange d'esters méthyliques, principalement constitué d'oléate et de linoléate de méthyle dans le cas de l'huile de colza.

Au laboratoire, les esters méthyliques ont été synthétisés par méthanolyse d'huile de soja (synthèse décrite dans la Partie IV). Le « biodiesel » est obtenu sous forme d'un liquide brun avec un rendement massique d'environ 98 %.

Deux méthodes sont alors envisageables afin d'obtenir des diols pseudo-téléchéliques à partir de biodiesel. La première consiste à effectuer le couplage thiol-ène puis la modification de l'ester.

Différents alcools seraient alors présents dans le milieu lors de la trans-estérification, impliquant des réactions parasites telles que l'inter-estérification entre deux molécules fonctionnalisées par le mercaptoéthanol. Cette réaction secondaire conduirait à des diols longs. La deuxième méthode consiste à modifier la fonction ester du biodiesel puis à greffer le mercaptoéthanol par thiol-ène. Dans ce cas, le chauffage prolongé des huiles lors de la trans-estérification peut entraîner d'après la bibliographie une dégradation des doubles liaisons. Ceci impliquerait une diminution de la fonctionnalité moyenne du polyol final. Une réaction témoin a été effectuée sur une huile chauffée en l'absence de thiol, et aucune disparition significative des doubles liaisons n'a été détectée. Pour toutes ces raisons, la deuxième méthode a donc été préférée à la première. Les caractéristiques des différents esters synthétisés sont résumées ci-dessous (Tableau II-1).

Les masses molaires des différents synthons ont été calculées à partir de la fonctionnalité moyenne en fonctions hydroxyle, déterminée par dosage RMN ^1H après réaction avec le bistriméthylacétamide (BSA). Ainsi, la masse molaire (M) est obtenue grâce à l'Equation II-1 :

$$M = M^E + f \times 78,13$$

Equation II-1

avec : M^E est la masse molaire de l'ester avant la réaction thiol-ène (g/mol)

f est la fonctionnalité moyenne après addition thiol-ène

La longueur entre fonctions hydroxyle, appelée λ , est déterminée en modélisant les acides gras par l'acide oléique. Dans le cas des diesters, l'addition thiol-ène est considérée comme prenant place en 9^{ème} et 10^{ème} position. Cette valeur est donc une valeur moyenne modèle.

La trans-estérification de l'ester méthylique a donc été menée dans un premier temps (le protocole est précisé dans la Partie IV). La trans-estérification par les diols courts dans un ratio de 5/1, donne accès à un mélange composé essentiellement de monoester avec un rendement global de trans-estérification de plus de 95 %, mais contenant également le diester.

Tableau II-1 : Propriétés physico-chimiques des esters diols pseudo-téléchéliques synthétisés.

Diol	Nombre de groupes ester	M (g/mol)	f	λ	Produits			
					secondaires* (% wt.)	η (Pa.s)	T _g (°C)	T _{fmax} (°C)
MED ₂	1	425	2,26	16	25,3	2,4	-66	17
MED ₄	1	457	2,31	18	40,8	2,0	-65	3
MED ₆	1	479	2,23	20	22,7	0,8	-75	12
DED ₂	2	796	2,62	31	26,6	12,3	-62	-3
DED ₄	2	780	2,06	33	n.d.	7,4	-65	-2
DED ₆	2	853	2,63	35	21,2	3,6	-68	1

*pourcentage de MED dans les DED, et inversement, obtenu par CES dans le THF

Le cas de l'éthylène glycol, particulièrement évident, permet d'exemplifier les mécanismes réactionnels. La RMN ¹H permet de différencier clairement les deux produits formés et de les quantifier (Figure II-23, B). En effet, dans le cas du diester, les CH₂ en alpha des fonctions esters forment un système A4 identifiable par le signal sous forme de singulet à 4,25 ppm (r). Dans le cas du monoester, le système A2-B2 formé par les CH₂ en alpha de la fonction ester et alcool donne deux triplets à 4,18 ppm et 3,82 ppm (p et q). L'intégration de ces signaux indique que le monoester représente 80 % de l'ester méthylique introduit, et le diester 20 %. Ce rapport évolue légèrement au cours du temps avec une augmentation du pourcentage de diester au détriment du monoester.

Etant donné le large excès d'éthylène glycol introduit, la réaction de monoestérification est favorisée, cependant, il peut se produire une réaction secondaire de trans-estérification entre deux monoesters. Cette réaction conduit au diester avec élimination d'une molécule d'éthylène glycol. La présence du diester n'est pas un inconvénient en soi, puisqu'il possède en moyenne deux insaturations capables de réagir avec le mercaptoéthanol pour donner également un diol gras. Toutefois, l'espacement entre les deux fonctions hydroxyle introduites, noté ici λ , est égal à 16 atomes pour le MED₂ et à 31 pour le DED₂. Ceci peut avoir une influence sur les caractéristiques physico-chimiques du polymère synthétisé.

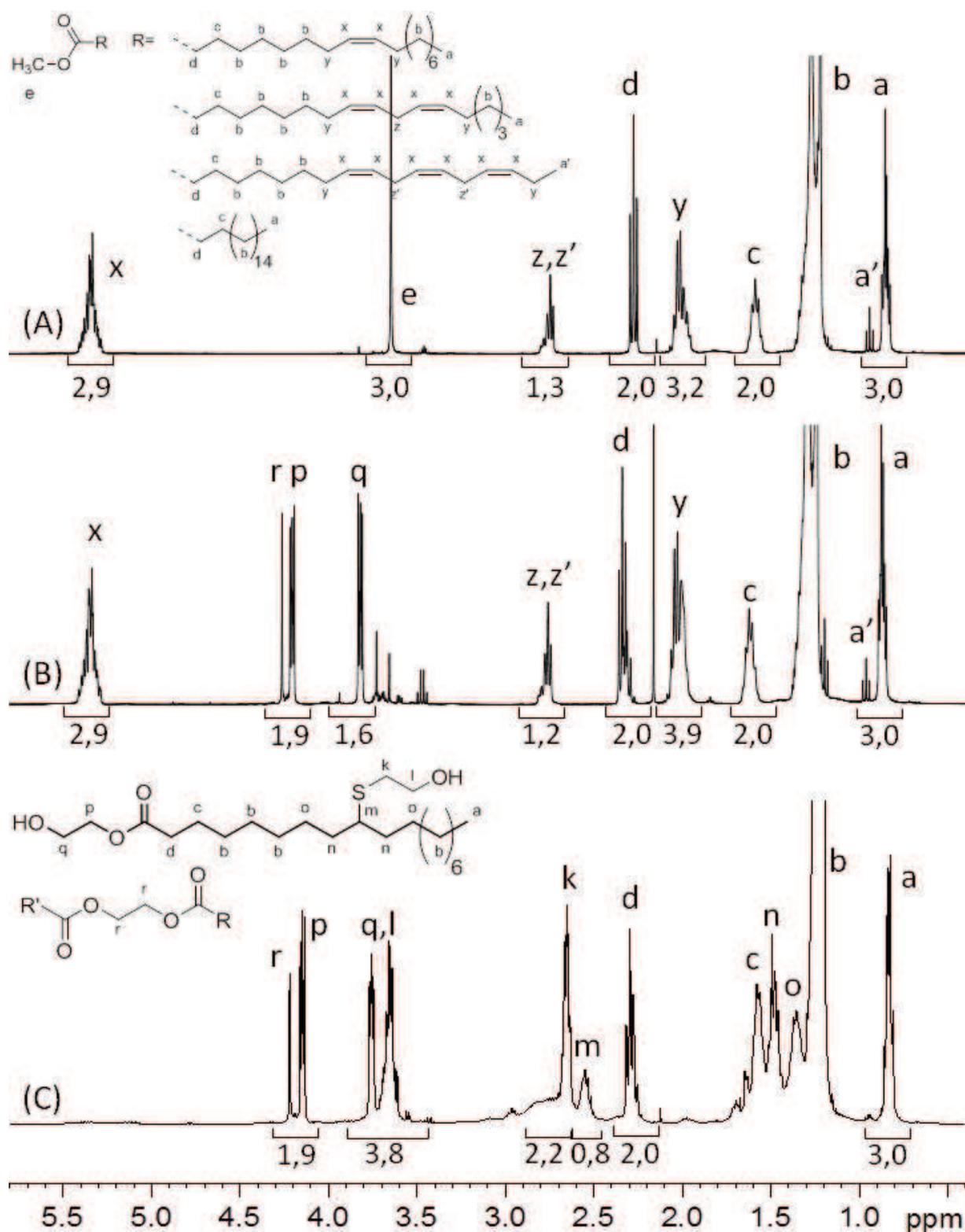


Figure II-23 : Spectres RMN ^1H (CDCl_3) d'esters méthyliques d'huile de soja (A), du produit de trans-estérification avec l'éthylène glycol (B) et du produit de l'addition du mercaptoéthanol sur l'ester d'éthylène glycol (C).

L'ester précédemment synthétisé est ensuite fonctionnalisé par addition thiol-ène thermique du mercaptoéthanol, amorcée par l'AIBN à 60 °C (avec un ratio de 1,0/5,0/0,1) pendant 8 jours. L'excès de 2-mercaptoéthanol a été éliminé par extraction liquide-liquide avec un mélange chloroforme/eau. L'absence de signal à 5,4 ppm ($\text{CH}=\text{CH}$, x) sur le spectre RMN ^1H du produit final (Figure II-23, C) indique que les doubles liaisons ont réagi, l'apparition du signal caractéristique du proton porté par le carbone asymétrique en alpha du thioéther formé (CH-S , m) indique que l'addition du thiol a bien lieu. Ce résultat est confirmé par l'absence de signal à 131,5 ppm ($=\text{CH}$) sur le spectre RMN ^{13}C . Les résultats précédents obtenus pour l'addition du mercaptoéthanol sur l'acide oléique et sur les huiles végétales concernant l'isomérisation des doubles liaisons s'appliquent évidemment aux esters. La formation de disulfures est également détectée par RMN ^1H avec les triplets caractéristiques à 2,9 et 3,9 ppm.

Ces remarques sont identiques pour la synthèse des autres monoesters et diesters, qui contiennent respectivement des DED et des MED. L'analyse en CES dans le THF des différents monomères (Figure II-24) indique que la proportion de sous-produits formés lors de la synthèse de MED/DED d'éthylène glycol et d'hexanediol est comprise entre 20 et 30 %. Dans le cas du butanediol, MED₄ présente un très gros pourcentage de DED₄, à l'inverse, le chromatogramme de DED₄ est exempt de molécule de faible masse.

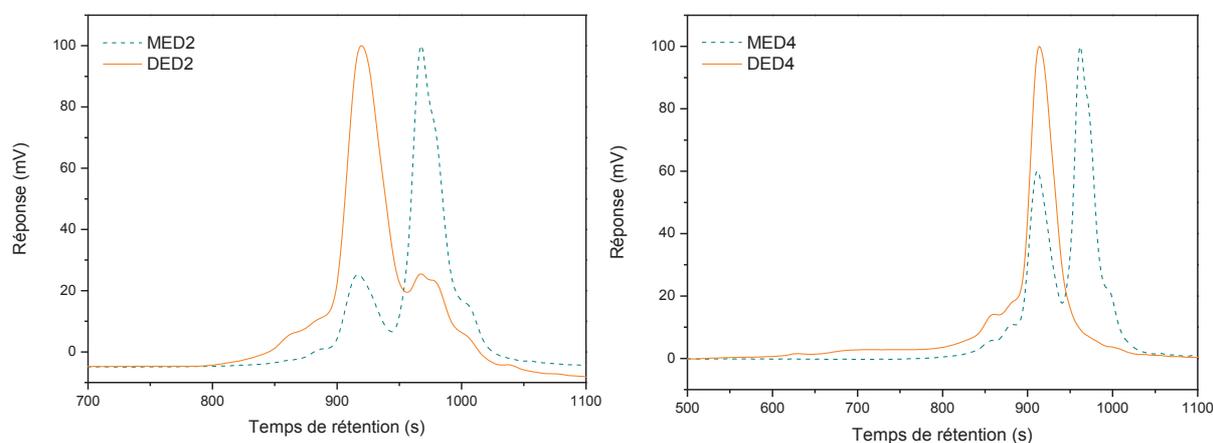


Figure II-24 : Chromatogrammes des MED et DED de l'éthylène glycol et du butanediol.

La trans-estérification en présence du butanediol semble donc fortement orientée vers la synthèse de diesters. Le butanediol peut former le tétrahydrofurane, surtout que nous sommes dans des conditions de catalyse acide à 100 °C (utilisation de l'acide para-toluène sulfonique, noté APTS). Il est cohérent de penser que cette réaction de déshydratation est susceptible de se produire lors de la dimérisation des acides gras (Figure II-25). Cette réaction d'élimination du butanediol a déjà été

observée dans le cas de la synthèse du polybutylène téréphtalate (PBT)²³⁻²⁵. DED₄ présente un faible épaulement non quantifiable correspondant aux MED₄, confirmant que la synthèse du diester est favorisée.

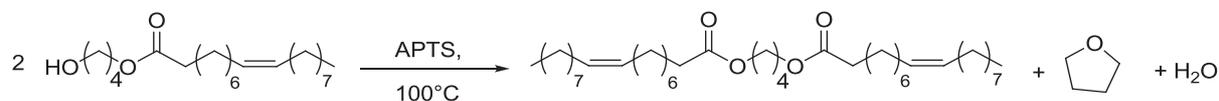


Figure II-25 : Mécanisme de formation du DED₄ lors de la synthèse de MED₄.

Il est à noter que sur l'ensemble des chromatogrammes des esters diols, une trainée du côté des fortes masses est visible, elle est due aux oligomères formés lors de la réaction thiol-ène.

La fonctionnalité moyenne des synthons est toujours supérieure à 2 du fait de la fonctionnalité de l'huile de soja de départ en doubles liaisons (4 insaturations en moyenne par triglycérides). Les synthons sont obtenus sous forme d'huiles brunes plus ou moins visqueuses. Tous présentent les caractéristiques de fluides rhéofluidifiants. La viscosité des diesters est logiquement plus élevée que celle des monoesters. Mais il est intéressant de constater que pour les monoesters et les diesters cette viscosité diminue lorsque l'espaceur augmente.

De même que pour le polyol G1, les différents esters diols montrent des profils de fusion complexes lors de leur analyse par AED, le MED₄ est présenté à titre d'exemple (Figure II-26).

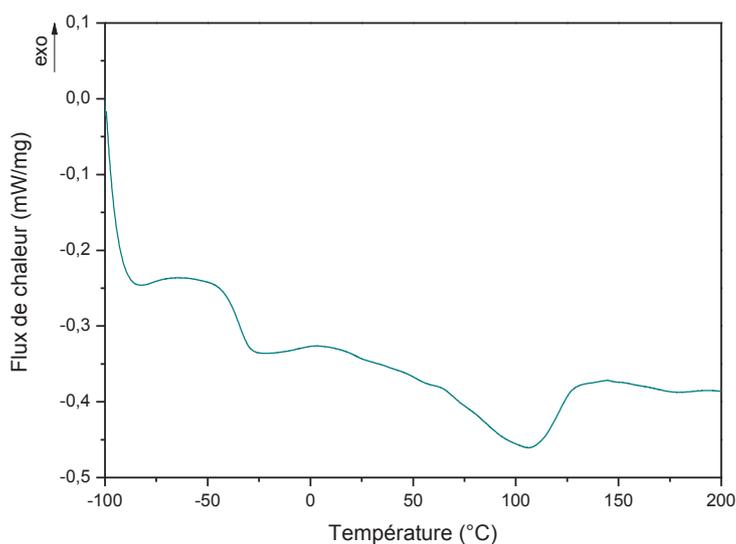


Figure II-26 : Thermogramme du MED₄ pour une montée en température à 20 °C/min.

Là encore, le thermogramme confirme l'hétérogénéité des polyols obtenus, avec un profil complexe présentant une transition vitreuse puis une succession de fusions/cristallisations. Ce type de

comportement a déjà été identifié pour les esters des acides gras^{26,27}. Il est intéressant de noter que les différents points de fusion des MED s'échelonnent entre 20 °C et 120 °C, avec une température de fusion maximale autour de 10 °C, alors que les DED présentent des points de fusion maximums autour de 0 °C (Tableau II-1), plus proches des températures observées pour les triglycérides. MED₄ fait exception, du fait de la grande quantité de DED₄ qu'il contient. De même que pour les T_{fmax} , les T_g diminuent lorsque λ augmente. L'écartement des fonctions alcool joue donc un rôle important dans les propriétés physiques des précurseurs.

Les esters ont également été analysés par ATG. Les thermogrammes des esters MED₄ et DED₄ sont donnés à titre d'exemple (Figure II-27).

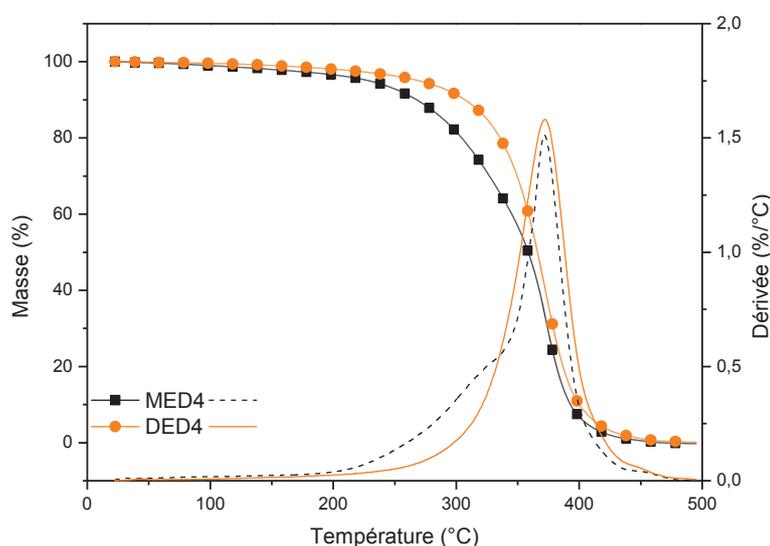


Figure II-27 : Thermogrammes des esters diols MED₄ et DED₄ sous azote à 10 °C/min.

Les MED montrent une dégradation en trois phases distinctes, alors que les DED présentent une seule phase principale de dégradation. Tous les esters pseudo-télchéliques ont une perte de masse maximale autour de 370 °C. Le résidu obtenu à 500 °C est toujours inférieur à 2 %. De plus, les MED sont moins stables thermiquement que leurs homologues DED. Il est possible que l'alcool en bout de chaîne des monoesters induise un point de fragilité.

1.2.2. Synthèse d'amides diols

Cette partie a pour objectif la synthèse de diols pseudo-téléchéliques porteurs de fonctions amide, permettant de modifier les liaisons physiques au sein des matériaux grâce aux liaisons faibles de type hydrogène apportées par les amides et faire varier l'écartement entre fonctions réactives.

Dans ce paragraphe, les polyols ont été synthétisés par une réaction d'amidification suivie de l'addition thiol-ène du mercaptoéthanol sur les doubles liaisons des mono ou diamides formées (Figure II-28). De la même manière que précédemment, l'amidification a été effectuée avec des hydroxyamines (ayant 2 ou 5 groupes méthylène) ainsi qu'avec des diamines (dont l'espaceur comporte 3 ou 8 groupes). Les monoamides sont appelées MADx (monoamide diol comportant x groupes méthylène) et les diamides sont notées DADx (diamide diol contenant x groupes méthylène). Enfin, la diéthanolamine a été utilisée pour la synthèse d'un triol monoamide, notée MAT₂ (pour monoamide triol contenant 2 groupements méthylène) en utilisant les mêmes protocoles.

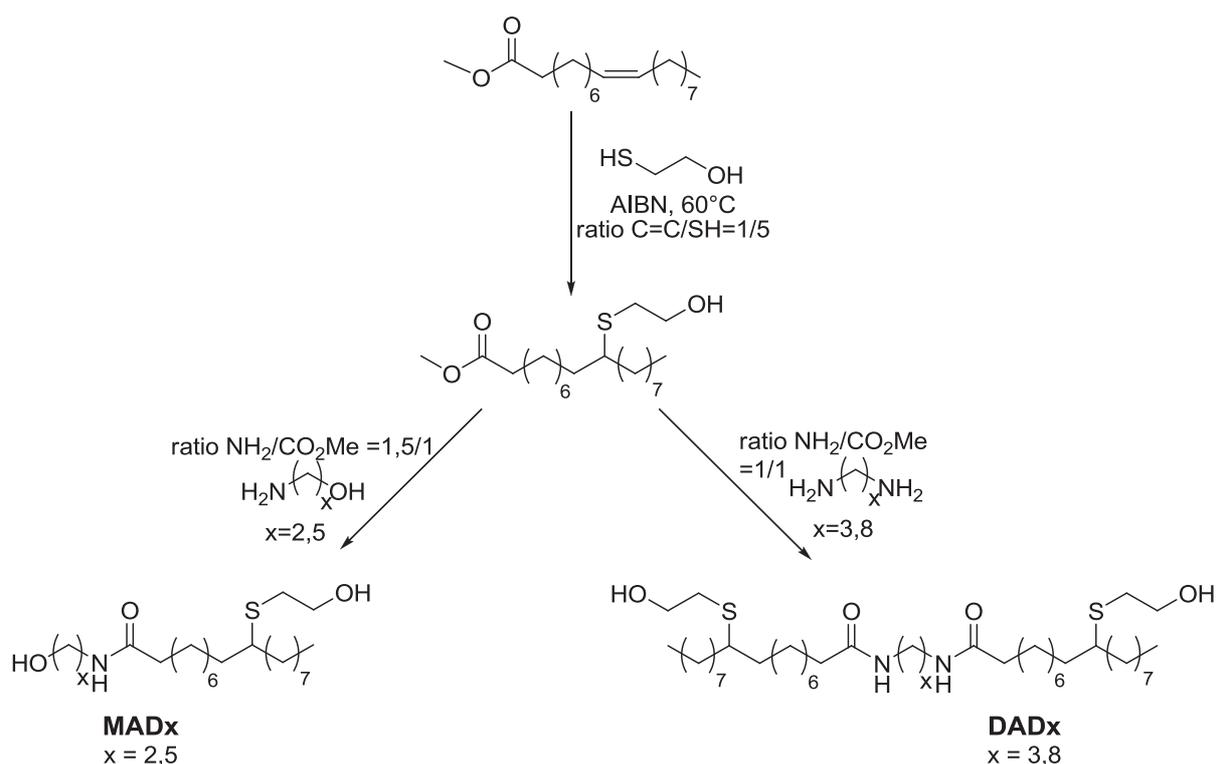


Figure II-28 : Synthèse de diols amide pseudo-téléchéliques porteurs d'un ou deux groupements amide.

Les nombreux travaux réalisés sur l'amidification d'esters ont proposé différents catalyseurs²⁸⁻³¹ afin d'augmenter la vitesse de réaction et de travailler dans des conditions relativement douces. Citons notamment le méthanolate de sodium, le phénol ou ses dérivés, comme catalyseurs efficaces pour

l'aminolyse des esters. Nous avons choisi de ne pas avoir recours à ces catalyseurs souvent onéreux et dangereux.

L'amidification des esters méthyliques d'huile végétale a été menée après greffage du 2-mercaptoéthanol (le protocole est précisé dans la Partie IV). En effet, l'introduction de la fonction amide implique une hausse conséquente de la viscosité des produits. A 60°C, les amides se présentent sous forme de liquides très visqueux, rendant l'homogénéisation avec le 2-mercaptoéthanol difficile. En outre, l'amidification est favorisée par rapport à la trans-estérification pouvant se produire en présence de la fonction alcool du thioéther formé par le couplage thiol-ène, cette réaction parasite n'est donc pas à craindre.

Les esters méthyliques ont été chauffés à 60 °C en présence de mercaptoéthanol et d'AIBN (dans un ratio de 1,0/5,0/0,1) pendant 8 jours. L'excès de mercaptoéthanol a été éliminé par extraction liquide liquide. L'absence de signal à 5,4 ppm ($\text{CH}=\text{CH}$) sur le spectre RMN ^1H du produit final indique que les doubles liaisons ont réagi, l'apparition du signal caractéristique du proton porté par le carbone asymétrique en alpha du thioéther formé à 2,6 ppm (CH-S , m) indique que l'addition du thiol a bien lieu (Figure II-29, A). Ce résultat est également confirmé par l'absence de signal à 131,5 ppm ($=\text{CH}$), et par l'apparition du signal caractéristique du carbone situé en alpha de l'amide à 42 ppm ($\text{CH}_2\text{-NHCO}$, 21) sur le spectre RMN ^{13}C (Figure II-29, B). Là encore, les phénomènes d'isomérisation, d'oligomérisation et de formation de disulfures sont détectés.

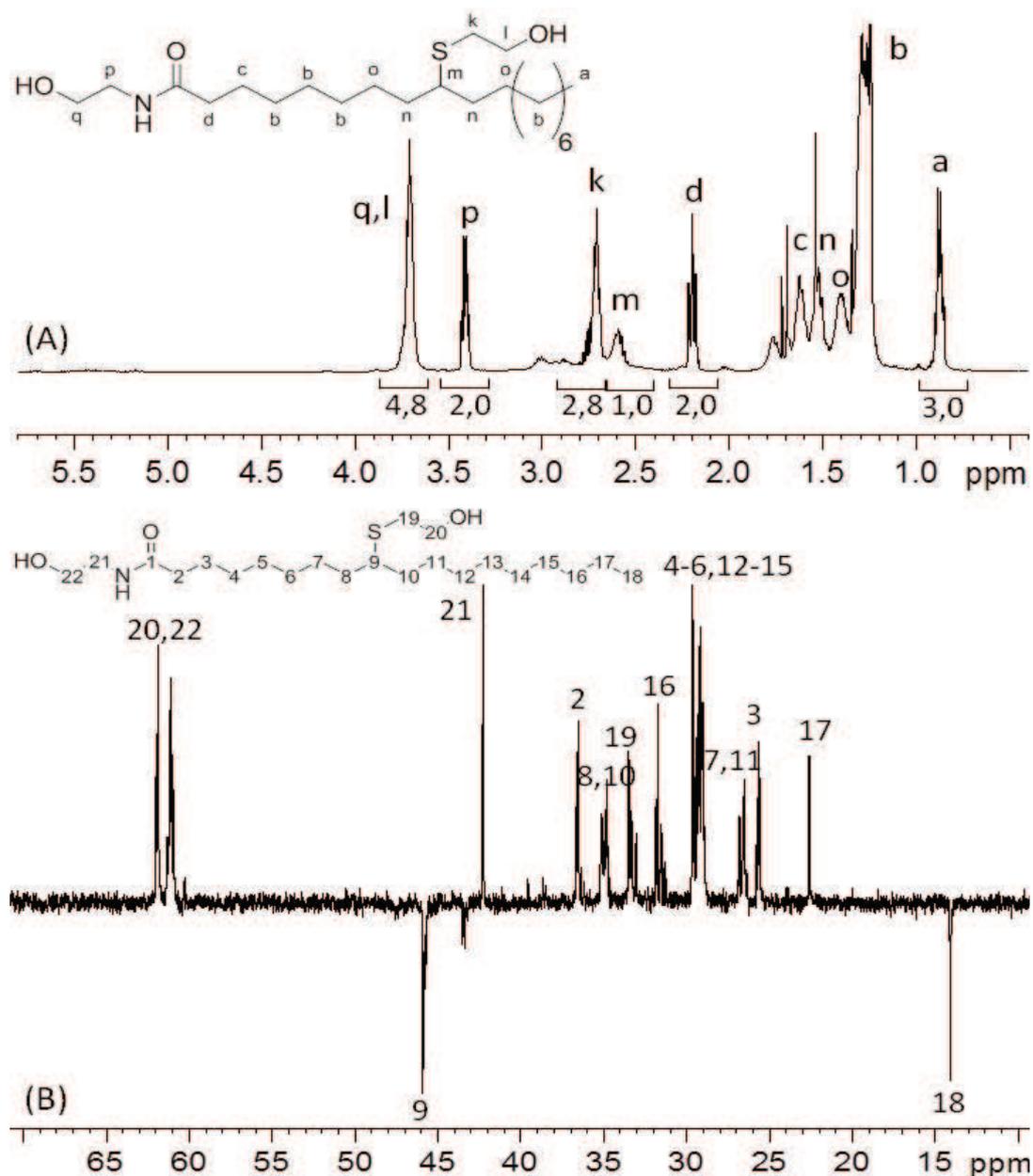


Figure II-29 : Spectres RMN ^1H (A) et ^{13}C (B) du MAC_2 (CDCl_3).

La réaction avec les hydroxyamines donne accès à un amide alcool avec un rendement molaire supérieur à 97 %. Ce rendement a été calculé grâce au spectre RMN ^1H . L'excès d'amine introduit est éliminé par extraction liquide-liquide avec un système chloroforme/eau. La RMN ^1H (Figure II-29, A) met en évidence la disparition du signal des protons méthyliques à 3,7 ppm ($\text{CH}_3\text{-OCO}$) et l'apparition des protons situés en alpha de l'amide à 3,4 ppm ($\text{CH}_2\text{-NHCO}$, p), confirmant l'amidification du biodiesel. Le déplacement des protons en alpha du carbonyl de 2,3 à 2,2 ppm (NHOC-CH_2 , d) est également visible lors du passage de l'ester à l'amide. Il est à noter qu'aucune trans-estérification n'est détectée entre l'ester méthylique et la fonction alcool des hydroxyamines. Le spectre RMN ^{13}C (Figure II-29, B) confirme ces observations, avec notamment l'apparition du signal caractéristique du

carbone situé en alpha de l'amide à 42 ppm ($\underline{C}H_2-NHCO$, 21) ainsi que le déplacement du signal correspondant au carbone en alpha du carbonyle à 37 ppm ($NHOC-\underline{C}H_2$, 2).

Les amides alcool se présentent sous la forme de cires oranges. Leurs caractéristiques sont résumées ci-dessous (Tableau II-2).

Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques des amides diols synthétisés.

Diol	Nombre de groupes amide	M (g/mol)	f	λ	Produit			
					secondaire* (% wt.)	η (Pa.s)	T_g (°C)	T_f (°C)
MAD ₂	1	440	2,47	16	3,9	9,5 (60 °C)	-55	59
MAD ₅	1	470	2,31	19	12,9	1,3 (60 °C)	-64	56
DAD ₃	2	n.d.	n.d.	32	n.d.	15,5 (50 °C)	-39	34
DAD ₈	2	855	2,27	37	25,5	2,6 (60 °C)	-41	28
MAT ₂	1	489	3,53	16/5	8,6	8,4	-56	7

*hautes masses détectées par CES dans le THF

Hormis MAT₂, qui présente une fonction amide secondaire, la viscosité des synthons doit être déterminée en température. Ils montrent tous un comportement de fluide rhéofluidifiant. La viscosité des diamides est supérieure à celle des monoamides, et comme dans le cas des esters, l'espacement des fonctions engendre une diminution de la viscosité. Les T_g des monoamides sont inférieures à celles des diamides, elles diminuent lorsque l'espacement augmente. De même, les T_f diminuent lorsque l'écartement augmente. Par contre, les T_f des diamides sont inférieures à celles des monoamides (Tableau II-2). Les hautes masses détectées par CES correspondent aux oligomères formés lors du couplage thiol-ène.

La synthèse de DAD₃ a posé un problème. En effet, la RMN ¹H ne permet pas de confirmer la structure du diamide, le dosage alcool ne donne pas de résultat satisfaisant et le matériau synthétisé ne présente aucune cohésion. Une hypothèse est avancée pour expliquer ces constatations : l'utilisation de la propanediamine peut entraîner la formation de cycle imidazole intramoléculaire³² (Figure II-30).

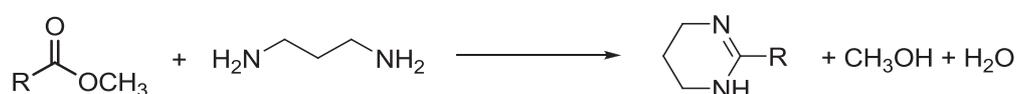


Figure II-30 : Formation d'imidazole lors de l'amidification d'esters méthyliques.

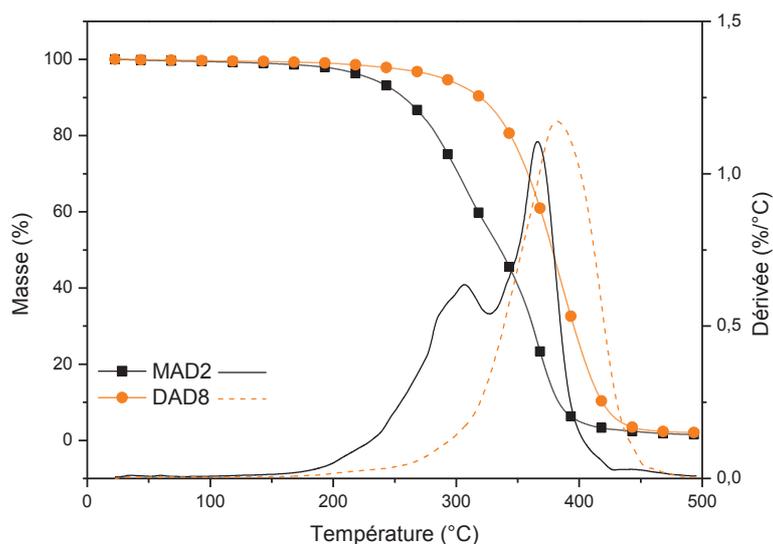


Figure II-31 : Thermogrammes des amides diols MAD_2 et DAD_8 sous azote à 10 °C/min .

L'analyse ATG des amides révèle une tenue thermique identique aux esters diols, avec une dégradation en deux phases, une perte de masse principale à 360 °C environ et un résidu à 500 °C inférieur à 2% (Figure II-31). DAD_8 est un cas particulier, ce synthon présente en effet une excellente tenue thermique, avec un début de dégradation $T_{5\%}$ à 290 °C et un maximum de dégradation à 385 °C . La présence du segment polyéther dans la structure de ce diamide est sans doute à l'origine de cette stabilité accrue.

L'analyse AED des amides révèle des températures de fusion beaucoup plus marquées que celles des esters (Figure II-32). Ce comportement est dû aux propriétés d'auto-assemblage de la fonction amide.

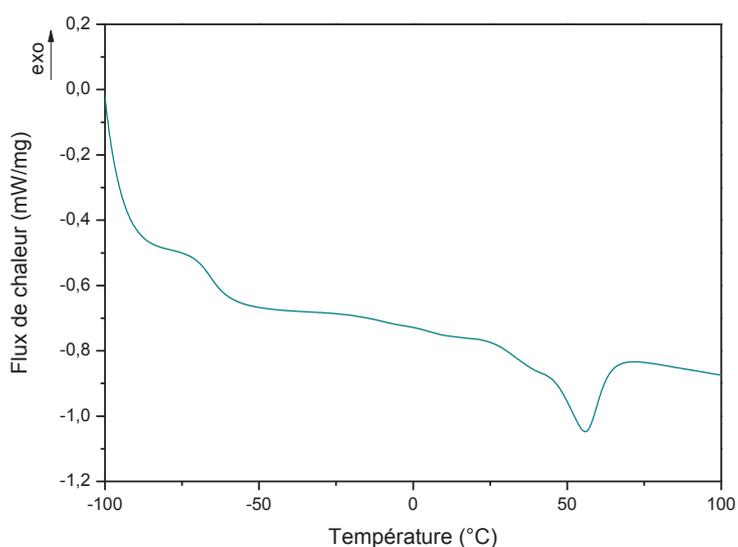


Figure II-32 : Thermogramme de l'amide diol MAD_5 obtenu à 20 °C/min .

Nous avons tenté de mettre en évidence les liaisons hydrogènes par une analyse en IRTF lors d'une montée en température, mais les fonctions alcool présentes sur nos synthons saturer les spectres IR, les rendant peu exploitables.

La réaction d'amidification semble être à l'origine de moins de sous-produits que la réaction de trans-estérification lors de l'hydroxylation des esters méthyliques d'huiles végétales. La présence de fonctions amide primaires au sein des précurseurs induit une augmentation de viscosité et de la température de fusion et de la température de transition vitreuse des polyols comparés aux esters diols. En outre, l'augmentation de λ implique, comme dans le cas des esters, une diminution de ces grandeurs. Ces différentes observations sont sans doute en corrélation avec le taux de cristallinité des précurseurs, il serait intéressant d'approfondir la question, grâce à des mesures RX par exemple.

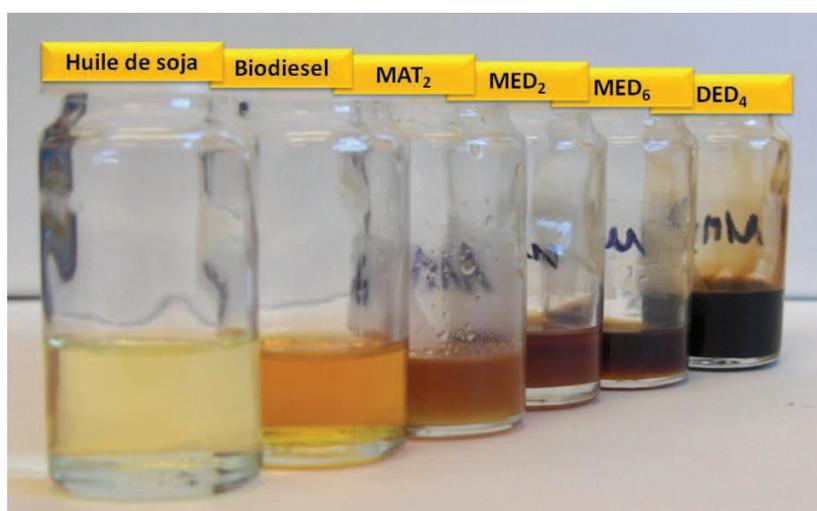


Figure II-33 : De l'huile végétale brute aux diols et amides pseudo-téléchéliques.

Nous avons donc étendu la gamme des synthons proposés (Figure II-33), en faisant varier l'écartement entre les fonctions réactives et en jouant sur leur architecture, afin d'offrir de nouvelles possibilités dans l'élaboration des matériaux. La réaction thiol-ène couplée à la trans-estérification et à l'amidification permet non seulement d'introduire efficacement des fonctions hydroxyle au sein d'esters gras, mais également de mettre en place des fonctions additionnelles plus ou moins structurantes.

1.3. Thiol-ène pour la formation de dicyclocarbonates

Cette partie de l'étude doit permettre d'approfondir le concept de polyuréthanes « verts », en ajoutant au problème de la ressource celui de la dangerosité des précurseurs. Il s'agit en effet de s'affranchir des isocyanates, dont certains comme le TDI et le MDI sont classés CMR, et donc de synthétiser des dicyclocarbonates biosourcés donnant accès à de nouveaux polyhydroxyuréthanes. En effet, une autre voie de synthèse organique des groupements uréthane consiste à faire réagir une amine avec un carbonate (Figure II-34).

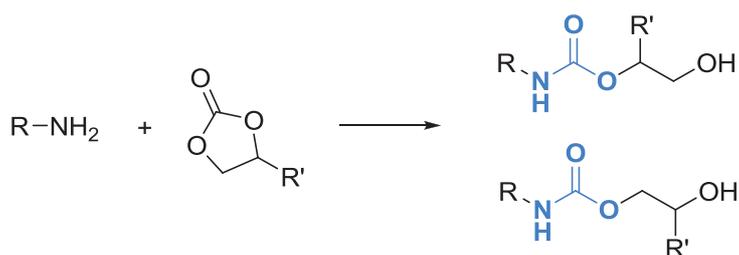


Figure II-34 : Isomères possibles lors de la synthèse d'une liaison uréthane par la réaction entre une amine et un cyclocarbonate.

Il existe plusieurs voies de synthèse des dicyclocarbonates, sur lesquelles nous ne reviendrons pas. Ici nous nous intéressons à une méthode en continuation avec nos précédents travaux sur le couplage thiol-ène. Cette méthode consiste à faire réagir un dithiol sur un cyclocarbonate insaturé.

1.3.1. Synthèse de dicyclocarbonates à partir de carbonates insaturés

La synthèse de dicyclocarbonates à partir de cyclocarbonates allyliques par couplage thiol-ène, qui a fait l'objet de deux publications, une par Tang et col.³³ et une par notre propre équipe³⁴, est une méthode simple du fait de l'efficacité de la réaction thiol-ène. De plus, elle offre la possibilité d'obtenir des dicyclocarbonates liquides qui ne contiennent pas de liaison ester, peu résistante à l'hydrolyse, comme c'était le cas dans les précédents travaux réalisés au sein de notre laboratoire (publication en cours par Mme Benyahya).

Deux cyclocarbonates 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one (AC) et 4-((allyloxy)méthyl)-1,3-dioxolan-2-one (AGC) (Figure II-35) ont été utilisés. AC étant commercial, sa caractérisation n'est pas détaillée dans cette étude. La synthèse d'AGC est quant à elle reportée dans la publication, ainsi que la caractérisation du produit obtenu³⁴.



Figure II-35 : Cyclocarbonates utilisés pour synthétiser les dicyclocarbonates par la méthode thiol-ène.

La synthèse de dicyclocarbonates bis-AGC et bis-AC respectivement à partir de l'AGC et l'AC a été effectuée par un couplage thiol-ène photochimique (Figure II-36). La réaction a été effectuée sans solvant, sans photoamorceur, avec un ratio thiol/ène de 1/1 et par irradiation à une longueur d'onde de 250-450 nm, à 10 W/cm². Aucune purification n'a été nécessaire.

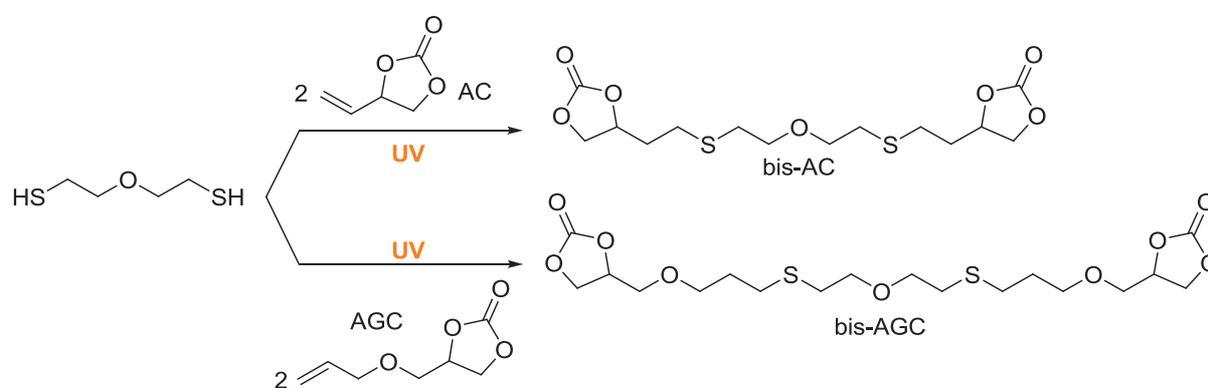


Figure II-36 : Synthèse de dicyclocarbonates par réaction thiol-ène.

Dans un premier temps, la réaction d'un dithiol avec le cyclocarbonate commercial AC (4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one) porteur d'une double liaison, a permis après 2 heures d'irradiation la dimérisation de ce cyclocarbonate en une étape. L'analyse RMN ¹H du produit de la réaction thiol-ène permet d'identifier clairement le dimère obtenu (Figure II-37, A). La disparition des signaux correspondant aux protons vinyliques à 5,88 ppm (CH=CH₂) et 5,43 ppm (CH=CH₂), accompagnée de l'apparition des signaux des protons caractéristiques de l'addition du thiol à 2,78 et 2,65 ppm (CH₂-S, d et d') et à 2,08 et 1,94 ppm (CH₂-CH₂-S, c et c') indiquent que l'addition du thiol a effectivement lieu. Il est à noter que les signaux de ces protons en alpha et beta de la fonction thioéther sont dédoublés du fait de la proximité du carbone asymétrique (carbone b). Le produit de l'addition du radical thiyl sur le carbone le plus substitué n'apparaît pas par RMN ¹H, confirmant la sélectivité de l'addition thiol-ène.

Cette méthode a ensuite été adaptée avec succès à la dimérisation de l'AGC. La réaction thiol-ène de ce dernier avec le dithiol a nécessité un temps d'irradiation plus long que l'AC, sans doute à cause d'impuretés résiduelles. Comme dans le cas précédent, les signaux caractéristiques de la double

liaison à 5,85 ppm ($\text{CH}=\text{CH}_2$) et à 5,26 ppm ($\text{CH}=\text{CH}_2$) sont remplacés par les signaux des protons en alpha du thioéther à 3,58 ppm ($\text{CH}_2\text{-S}$, f) et 1,81 ppm ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$, e) (Figure II-37, B).

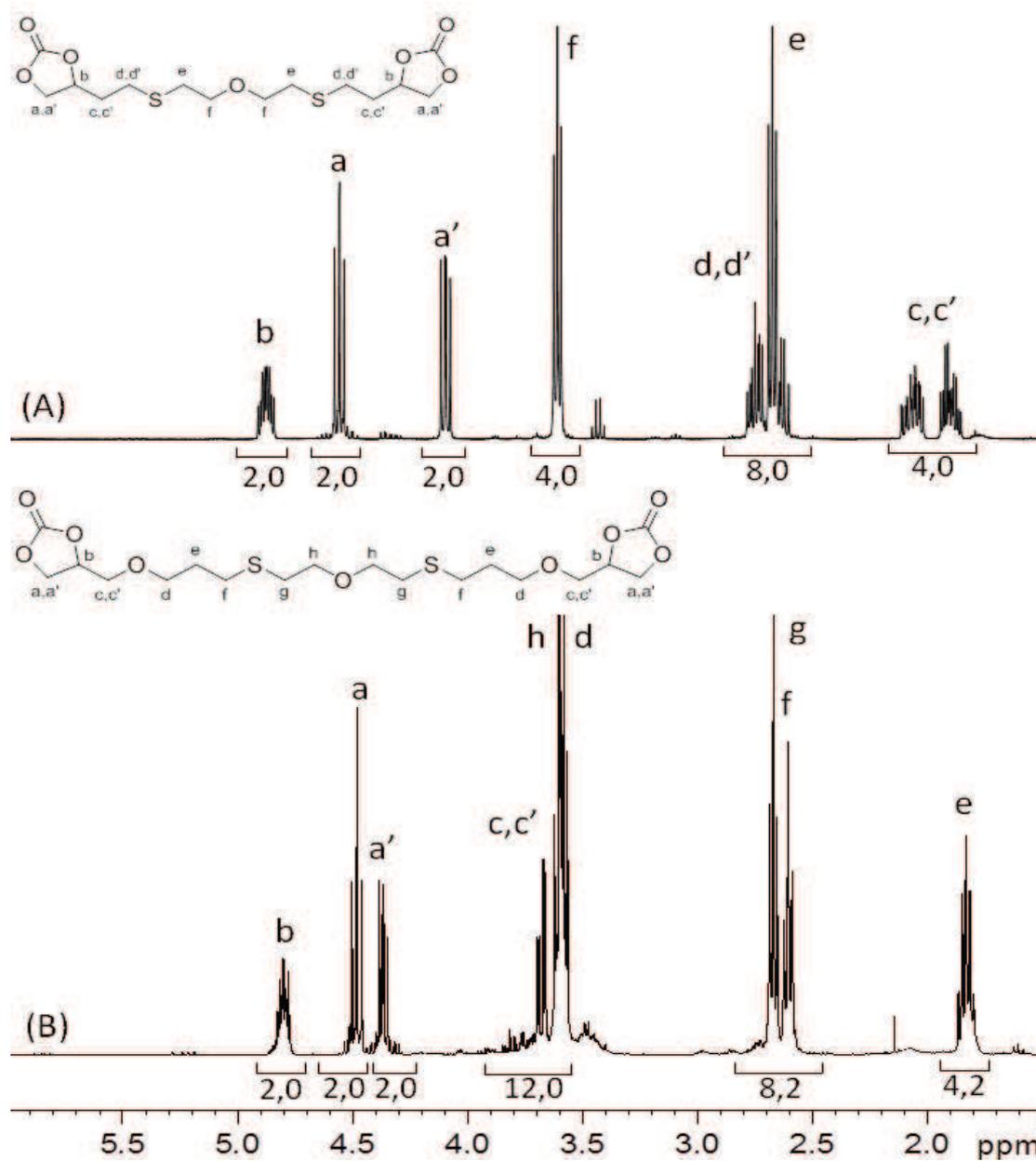


Figure II-37 : Spectres RMN ^1H (CDCl_3) du cyclocarbonate commercial (A) et synthétisé (B) après réaction thiol-ène.

La réaction thiol-ène utilisée dans ces conditions pour la synthèse de dicyclocarbonates répond donc aux principes de « click chemistry » énoncés par Sharpless ³⁵.

Les méthodes photochimique et thermique ont été testées pour le couplage thiol-ène de l'acide thioglycolique sur les composés gras. Les deux voies donnent des rendements intéressants, le couplage thermique amorcé par l'AIBN a cependant été préféré du fait de la facilité de mise en œuvre à différentes échelles. Le protocole d'addition thermique du thiol est identique pour l'acide undécénoïque, l'acide oléique et le mélange d'acides gras issus de la saponification de l'huile de soja (la synthèse est précisée dans la Partie IV).

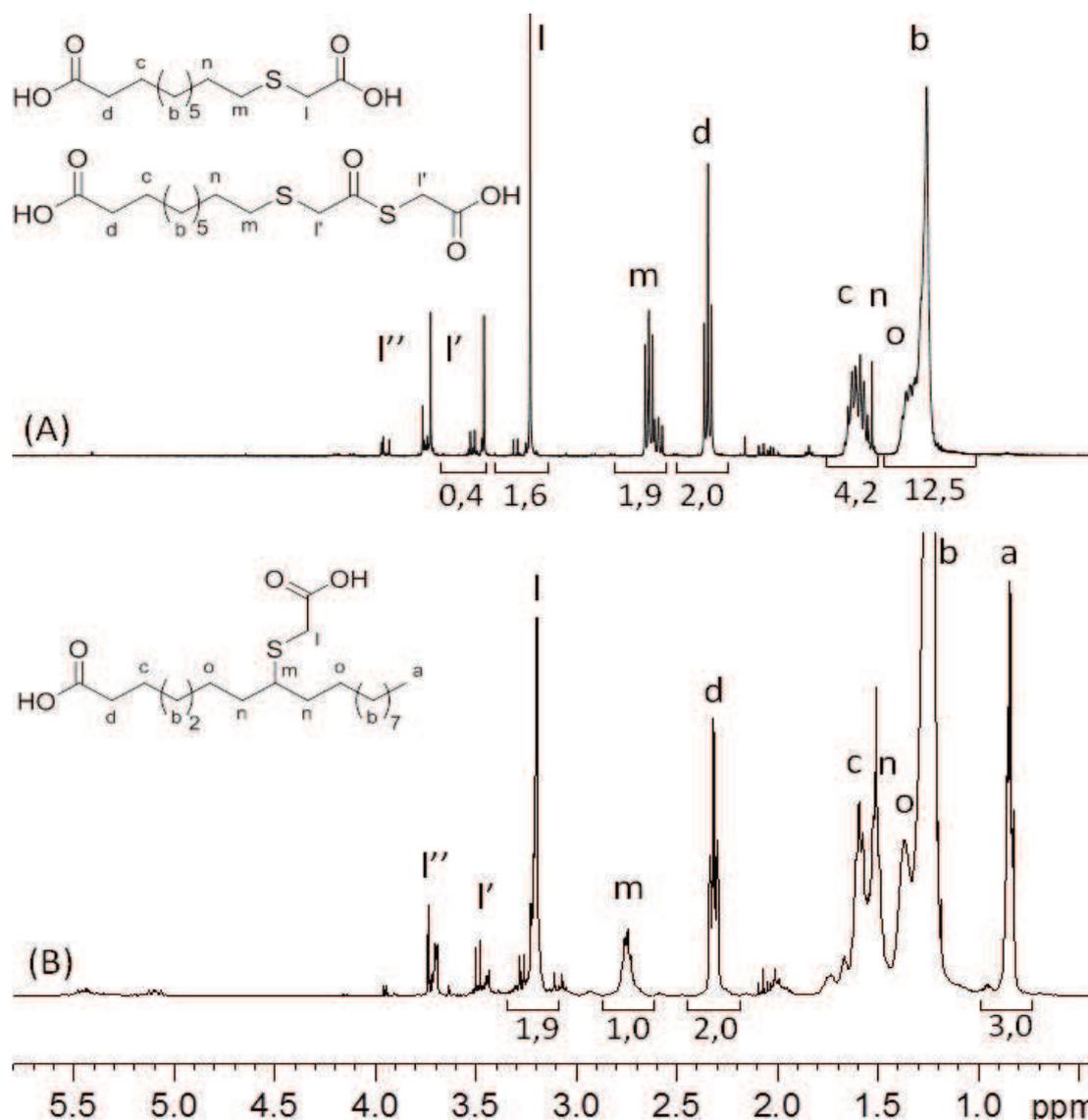


Figure II-40 : Produit du greffage de l'acide thioglycolique sur l'acide undécénoïque AUA (A) et sur un mélange d'acides gras AGA (B).

La RMN ^1H permet d'identifier clairement les thiols effectivement greffés sur les doubles liaisons des corps gras. En effet, le groupement méthylène de l'acide thioglycolique donne un doublet caractéristique à 3,25 ppm, alors qu'une fois greffé, ce groupement donne un large singulet à 3,15ppm (l). L'étude des spectres montre le greffage de 0,80 thiol par acide undécénoïque (Figure

II-40, A) et 0,95 acide par acide gras (Figure II-40, B). Hormis les réactions secondaires classiques détectées lors de l'addition du 2-mercaptoéthanol (disulfures, oligomères), il est à noter que l'acide thioglycolique est sujet à l'auto-condensation (Figure II-41). Cette réaction parasite implique la présence de thioesters, repérés sur le spectre par le signal à 3,41 et 3,65 ppm (l', l'') pour les dimères et trimères d'acide thioglycolique respectivement. Certains de ces thioesters sont greffés sur les chaînes grasses (à hauteur de 0,2 par acide undécénoïque AUA, et en faible quantité dans le cas du mélange d'acides gras AGA), ce qui augmente légèrement la fonctionnalité des monomères. D'autres oligomères de l'acide thioglycolique sont encore libres et se révèlent difficiles à éliminer (doublet à 3,45 ppm).



Figure II-41 : Réaction parasite d'auto-condensation de l'acide thioglycolique.

Un dernier diacide a été synthétisé. L'acide undécénoïque a été dimérisé grâce au 2-mercaptoéthyléther (AUD) par couplage thiol-ène thermique selon le protocole décrit dans la Partie IV. L'analyse du spectre RMN ^1H (Figure II-42) indique que toutes les insaturations ont réagi, et les intégrations des signaux caractéristiques des thioéthers à 2,65 et 3,65 ppm (l et m) correspondent à une addition quantitative du dithiol.

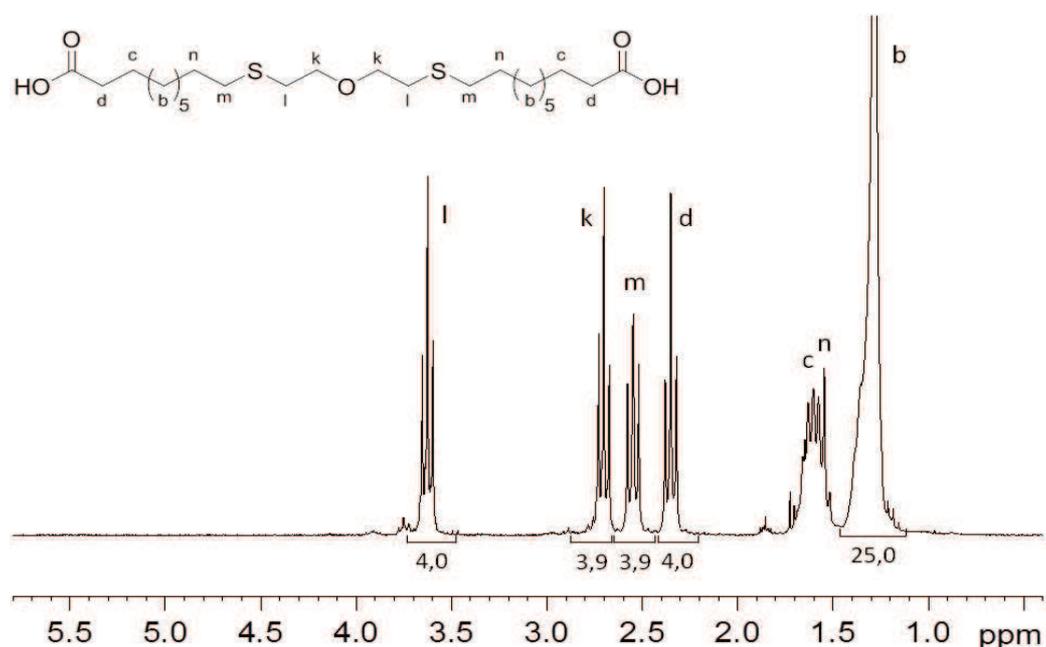


Figure II-42 : Dimère de l'acide undécénoïque (AUD) obtenu par greffage d'un dithiol.

L'estérification du carbonate de glycérol par les différents diacides agro-ressourcés présentés ci-dessus, a été réalisée par Mme Sofia Benyahya. La méthode de synthèse, mise au point à partir de diacides commerciaux tels que l'acide téréphtalique, est précisée dans la Partie IV. Des difficultés ont été rencontrées lors des premiers essais d'estérification. L'activation de ces acides en chlorures d'acyle a conduit à la dégradation des liaisons thioéthers. Nous avons donc opté pour la méthode de trans-estérification ($R'=OCH_3$, Figure II-38), qui présente en outre l'avantage d'être plus écologique.

1.3.3. Synthèse de dicyclocarbonate par trans-estérification du carbonate de glycérol

Dans l'optique d'utiliser la réaction de trans-estérification, des diesters sont nécessaires à la production de dicyclocarbonates. Pour cela, l'acide thioglycolique a été greffé sur une huile végétale puis le polyacide a subi une trans-estérification/estérification en une seule étape. En effet, la partie glycérol et les fonctions acides portées par les triglycérides réagissent lors de cette étape, permettant ainsi d'obtenir en une étape un mélange de polyesters (AGE) (Figure II-43).

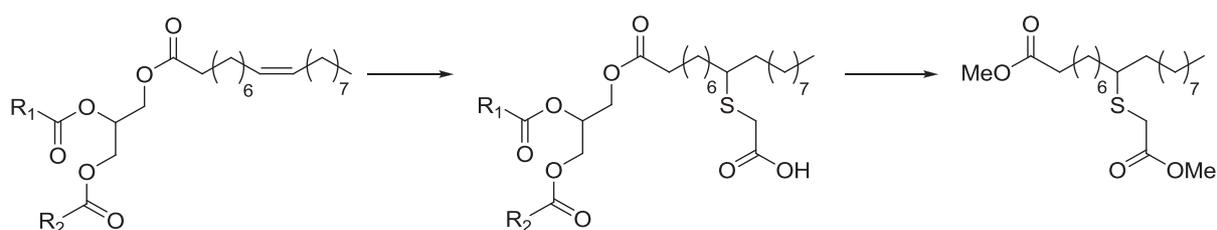


Figure II-43 : Méthode de synthèse de diesters (AGE) à partir de triglycérides insaturés.

Il est à noter que l'estérification de l'acide thioglycolique, par le butanol par exemple, suivie de son addition sur les esters méthyliques a été tentée mais le thioglycolate de butyle est extrêmement odorant et cette méthode, bien qu'aussi efficace, a été écartée.

Le greffage thermique de l'acide thioglycolique sur l'huile de soja insaturée emprunte un protocole identique à celui présenté précédemment pour les acides gras (la synthèse est reportée dans la Partie IV). Le produit, purifié par extraction liquide-liquide, est obtenu sous forme d'une huile jaune. Là encore, les oligomères d'acide thioglycolique sont détectés. Après cette étape de greffage, l'indice d'acide de l'huile est égal à 169 mg KOH/g, ce qui correspond à 3,25 fonctions acide par triglycéride. Une étape de méthanolyse permet ensuite la formation de pseudo-diesters avec un rendement massique supérieur à 80 % (synthèse précisée dans la Partie IV). A la fin de cette étape, l'indice acide du mélange d'esters est égal à 1,08 mg KOH/g, ce qui correspond à 0,07 fonction acide par ester. Ce résultat confirme que les fonctions acides greffées ont été estérifiées. L'analyse du spectre RMN 1H

(Figure II-44) du produit de synthèse prouve en outre que les triglycérides ont été trans-estérifiés par le méthanol puisque les signaux caractéristiques du glycérol à 4,1-4,3 et 5,3 ppm ((O)CH₂-CH(O)-CH₂(O)) ont disparu au profit d'un singulet à 3,6 ppm (CH₃-OCO, e). De plus, le second singulet à 3,8 ppm correspond à l'ester méthylique de l'acide thioglycolique greffé (CH₃-OCOCH₂S, f).

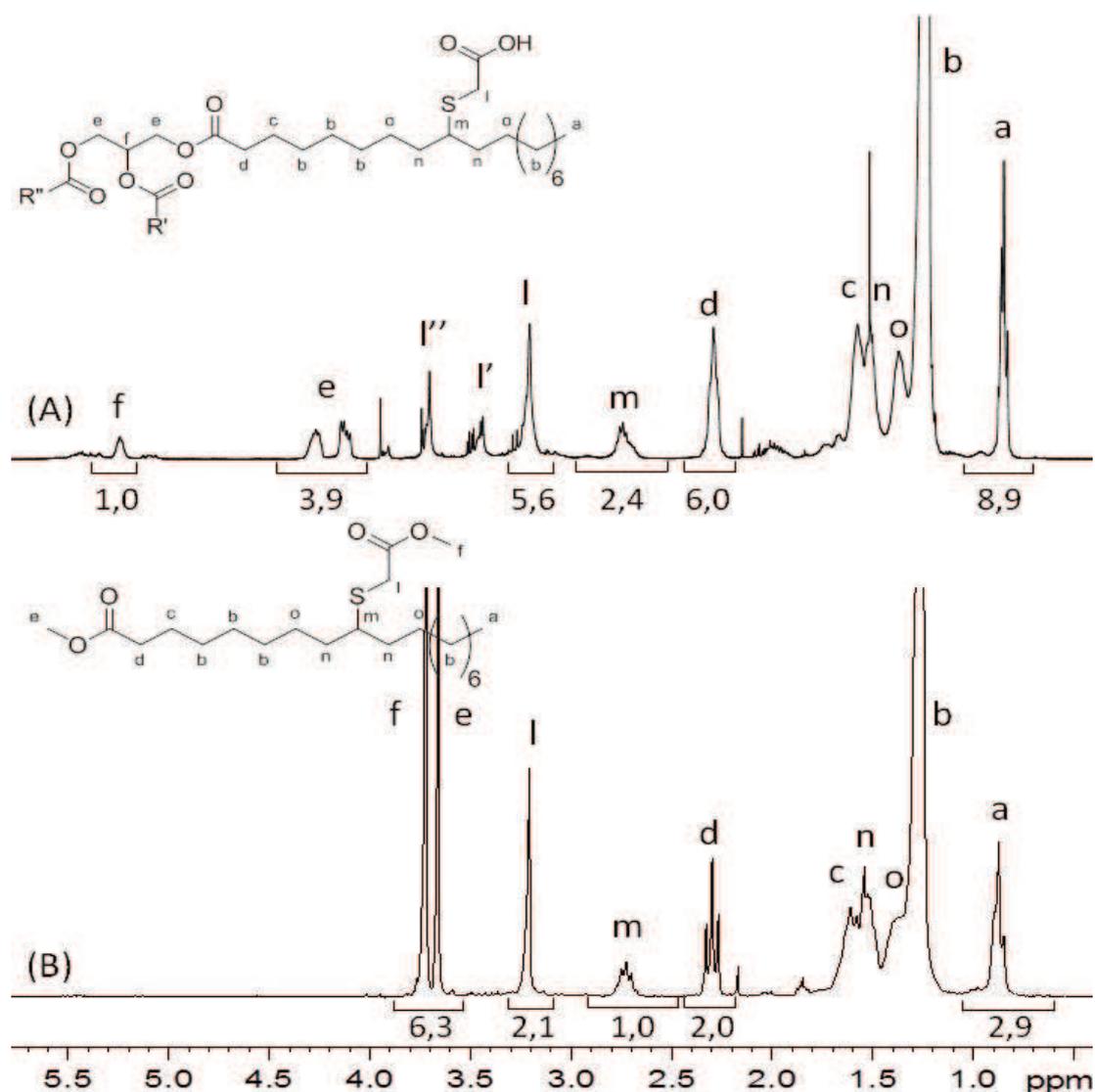


Figure II-44 : Spectres de l'huile végétale fonctionnalisée par l'acide thioglycolique avant (A) et après estérification par le méthanol (B).

La trans-estérification du carbonate de glycérol avec le diester précédemment synthétisé a été réalisée par Mme Sofia Benyahya (le protocole est précisé dans la Partie IV). Les premiers tests réalisés conduisent à un liquide visqueux. Le produit a été caractérisé par RMN ¹H (Figure II-45). La réaction n'est pas quantitative, puisque les signaux caractéristiques des protons méthyliques des esters (notés e et f) n'ont pas disparu. D'après les intégrations de ces signaux, ainsi que celle du signal caractéristique du carbonate de glycérol trans-estérifié à 4,9 ppm (j), le rendement de la

réaction est d'environ 50 % molaire. Ceci signifie qu'en moyenne un cycle carbonate est greffé par chaîne grasse. Il est intéressant de constater que les signaux e et f diminuent tous les deux, et que les signaux d et l sont légèrement déplacés par la trans-estérification, donnant les signaux d_t et l_t une fois la trans-estérification avec le carbonate de glycérol effectuée. Les deux types d'esters sont donc touchés par la réaction de trans-estérification, il semble cependant d'après la hauteur des signaux e et f que l'ester méthylique en bout de chaîne soit plus réactif que l'ester porté par le thiol.

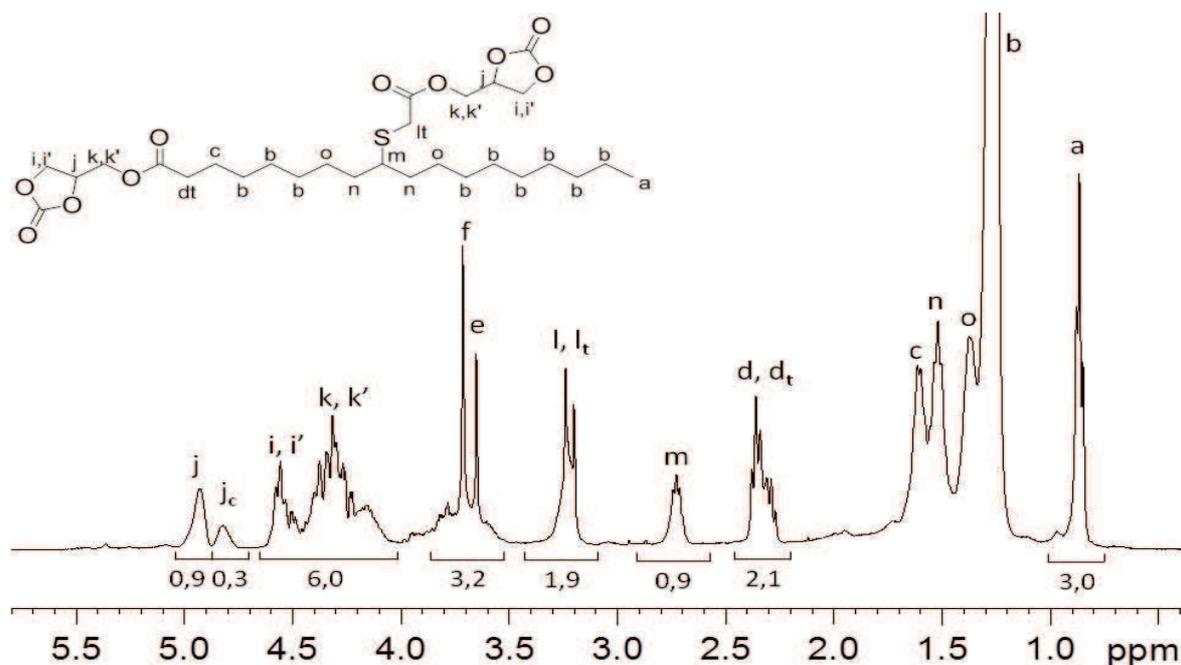


Figure II-45 : Spectre RMN ^1H (CDCl_3) du produit de la trans-estérification du carbonate de glycérol par un diacide agro-ressourcé.

En outre, il reste du carbonate de glycérol qui n'a pas réagi, repérable grâce au proton à 4,8 ppm (j_c) porté par le carbone asymétrique du carbonate de glycérol pur. La réaction semble donc prometteuse, elle doit être poussée afin d'obtenir des dicyclocarbonates.

Plusieurs dicyclocarbonates sont donc proposés à l'issue de cette étude. Les dicyclocarbonates obtenus à partir des mélanges d'esters d'acides gras et par dimérisation grâce aux dithiols se présentent sous forme liquide. Ils sont particulièrement intéressants pour les partenaires industriels étant donné les applications visées. En outre, les méthodes basées sur les mélanges d'acides gras permettent d'obtenir a priori des dicyclocarbonates de fonctionnalité légèrement supérieure à deux, donnant donc accès à des matériaux non plus linéaires, mais faiblement réticulés. Ces synthons mis en présence de diamines doivent conduire dans la Partie III à la synthèse de polyuréthanes sans isocyanate.

2. SYNTHESE DE POLYOLS PAR OUVERTURE D'EPOXYDES

L'ouverture des fonctions époxyde est une méthode particulièrement prisée pour la fonctionnalisation des huiles végétales. L'époxydation des huiles est en effet un procédé industriel maîtrisé et peu coûteux, d'où l'emploi de ces huiles époxydées dans les PVC pour éviter le dégagement d'HCl. Les polyols synthétisés correspondent à une huile de soja époxydée ouverte par différents acides : G2 résulte de l'ouverture des cycles oxirane par l'acide lactique, G3 de leur ouverture par l'acide glycolique, et G4 est obtenu lorsque le nucléophile est l'acide acétique (Figure II-46).

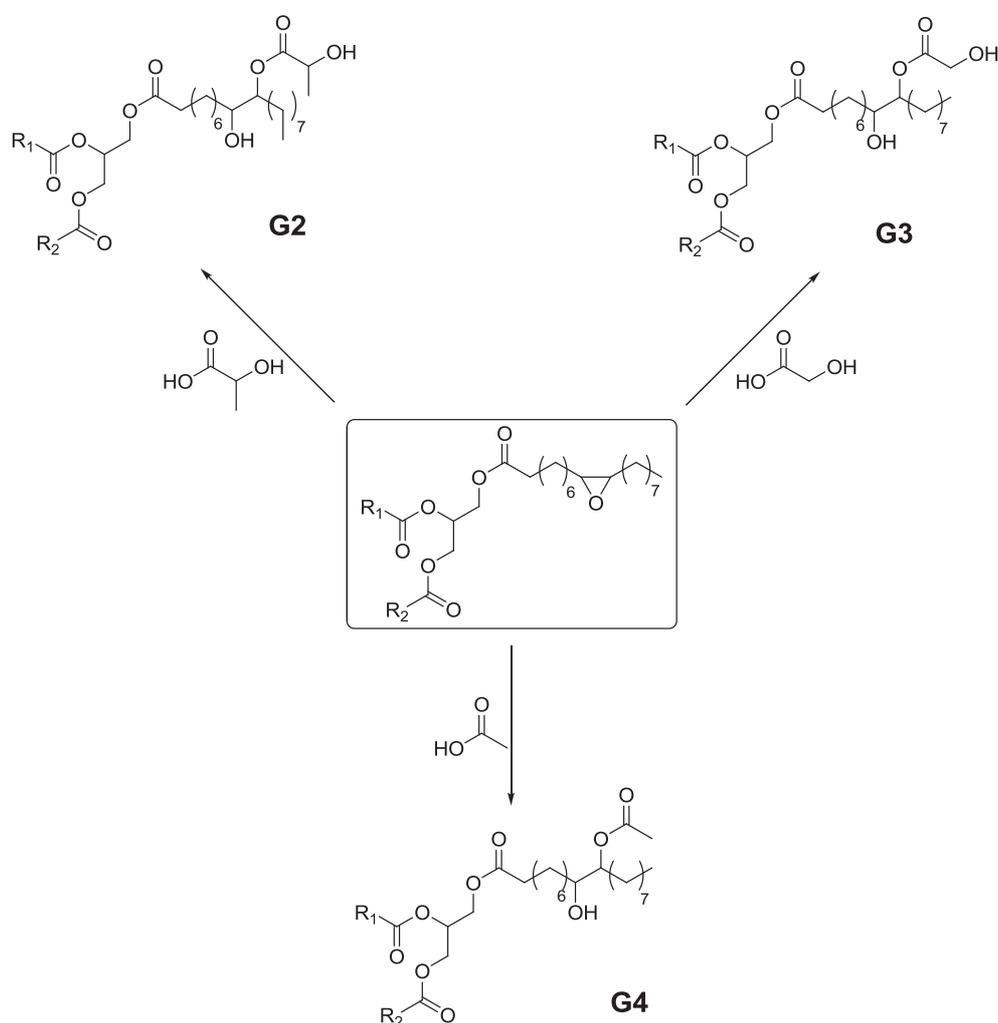


Figure II-46 : Synthèse de polyols agro-ressourcés par la réaction époxyde/acide.

Les synthèses des polyols G2, G3 et G4 ont été réalisées par Specific Polymers (le protocole utilisé est détaillé dans la Partie IV). Dans le cas des acides lactique et glycolique, l'huile de soja époxydée réagit avec l'acide, dans des proportions acide/époxyde de 2/4, à 80 °C. Dans le cas de l'acide acétique, le

ratio époxyde/acide utilisé est de 4/5 et le chauffage est poussé à 100 °C. Il est intéressant de remarquer que les réactions d'ouverture de fonctions époxyde par les acides se font classiquement à des températures supérieures à 120 °C. La présence d'une fonction hydroxyle en alpha des fonctions acides carboxyliques semble activer la réaction, permettant de plus basses températures utilisées pour les fonctionnalisations des huiles. Miao et col.⁴ ont chauffé pendant 6 heures à 90 °C lors de leur utilisation de l'acide lactique. L'acide acétique, qui n'est pas activé, demande une température plus élevée et un temps de réaction 10 fois plus long.

Les polyols sont solubles notamment dans le chloroforme, l'acétone, l'acétate d'éthyle, le tétrahydrofurane, le toluène et sont insolubles dans l'eau, l'hexane ou encore le cyclohexane. Les polyols ont été caractérisés par RMN ¹H, par CES dans le THF, leur masse volumique a été déterminée grâce à un pycnomètre, et leur indice d'acide a été obtenu par dosage à la potasse. Les caractéristiques des polyols sont résumées ci-dessous (Tableau II-3).

Tableau II-3 : Récapitulatif des caractéristiques des trois polyols obtenus à partir d'huile époxydée.

Polyol	Description	μ (g/cm ³)	f ^a	%OH (%)	η_{polyol}^b (Pa.s)	Eq.wt. (g/eq)	Oligo (%wt.)	I _A (mg KOH/g)
G2	HSE + acide lactique	1,042	5,3	5,2	47,2	328,5	44	3,60
G3	HSE + acide glycolique	1,054	4,9	6,1	221,0	276,5	63	2,65
G4	HSE + acide acétique	1,030	4,3	5,7	55,2	298,5	57	1,78

^adéterminé par dosage RMN ¹H après réaction avec le phénylisocyanate

^bdéterminée à 23° C et à 1,5 rpm

Les résultats du dosage acide indiquent que l'extraction liquide-liquide effectuée pour purifier les produits est efficace puisque très peu de fonctions acide carboxylique sont détectables. L'analyse AED montre un comportement identique pour les trois polyols, et met en évidence une fois encore le polymorphisme de ces composés (Figure II-47). De plus, les thermogrammes obtenus sont très semblables à celui du polyol obtenu par Petrovic et col.³⁶ grâce à l'ouverture d'époxyde par le méthanol ou les halogénés.

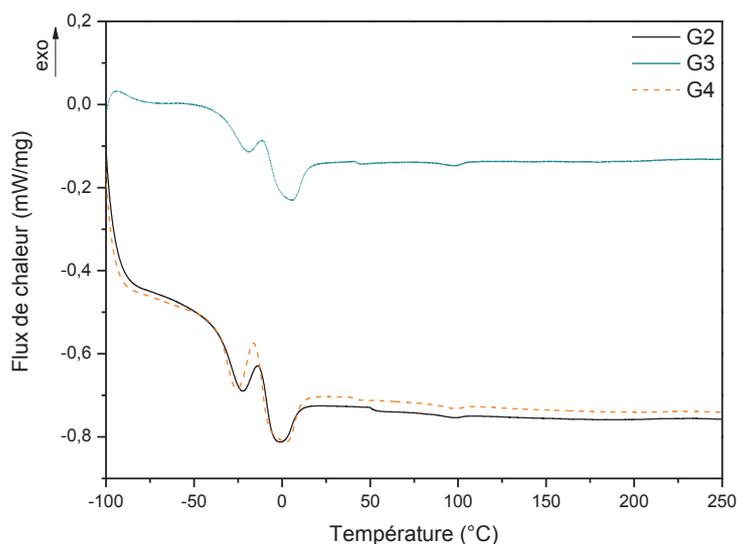


Figure II-47 : Thermogrammes des trois polyols obtenus par ouverture des cycles oxirane à 20 °C/min.

D'après l'analyse ATG, les trois polyols présentent également une stabilité thermique identique (Figure II-48). L'absence de perte de poids en dessous de 200 °C indique que les solvants employés pour la purification par extraction liquide-liquide ont bien été éliminés. La dégradation thermique débute à environ 300 °C, se déroule en une unique étape et se termine à 500 °C avec un résidu très faible de 1 %. Ce comportement thermique est très proche de celui observé pour G1.

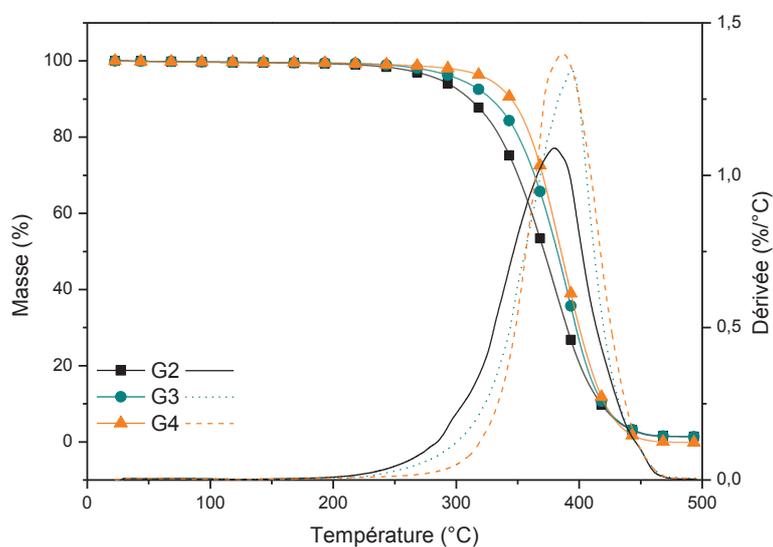


Figure II-48 : Thermogrammes des polyols G2, G3 et G4 sous azote à 10 °C/min.

Les polyols obtenus par ouverture de cycle époxy présentent une densité et surtout une viscosité élevée. L'ordre suivant peut être observé concernant la viscosité : $G2 < G4 << G3$. Cette viscosité est sans doute intimement liée à la quantité d'oligomères dans les polyols. La CES (Figure II-49) indique

un pourcentage massique d'oligomère égal à 44 % pour G2, 63 % pour G3 et 57 % pour G4. Le pourcentage d'oligomères semble directement influencer la viscosité des polyols.

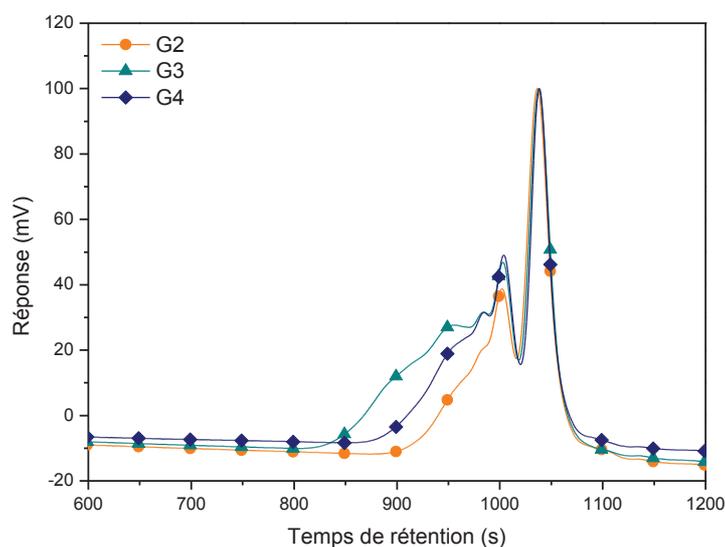


Figure II-49 : Chromatogrammes des différents polyols G2, G3, G4.

G4 est normalement similaire au polyol décrit dans l'étude de Campanella et col.³⁷ proposant la synthèse de lubrifiants à partir d'huiles végétales époxydées après réaction avec l'acide acétique. Mais cette publication ne fournit pas d'attribution claire des signaux RMN ^1H et ne fait pas mention d'oligomères. De même, G2 est semblable au polyol obtenu par Miao et col.⁴, dont le spectre RMN ^1H n'a pas été élucidé. Ces derniers font cependant mention d'homopolymérisation possible des époxydes en se basant sur leurs travaux³⁸ et ceux de Petrovic et col.³⁶, sans plus de détail sur la quantité d'oligomères observés.

Dans le but de préciser la fonctionnalité des polyols et d'élucider le(les) mécanisme(s) d'oligomérisation, les polyols ont été caractérisés par RMN ^1H (Figure II-50). Les proportions dans lesquelles les différents acides ont été introduits lors de la synthèse ont été choisies de manière à ce que la fonctionnalité finale atteinte soit de 4 pour l'ensemble des polyols. Cette décision permet de comparer des polyols présentant des fonctionnalités identiques, d'autre part une fonctionnalité plus élevée impliquerait l'introduction d'une grande quantité d'isocyanate lors de la synthèse des matériaux, ayant pour conséquence une augmentation drastique du prix des PU. La fonctionnalité maximum accessible pour G2 et G3 est donc de 4 si tous les acides sont consommés, et implique qu'il reste deux cycles oxirane par triglycéride.

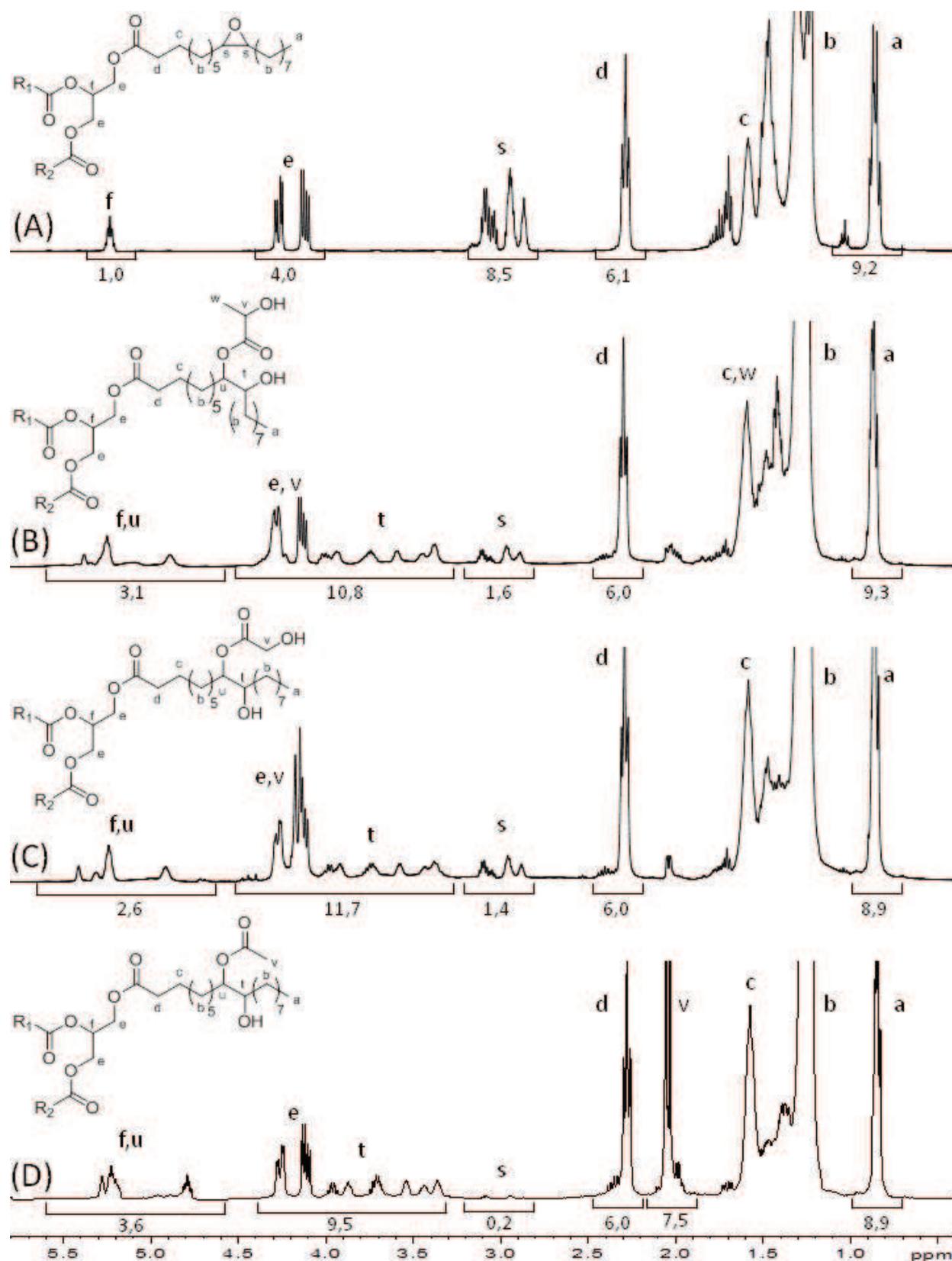


Figure II-50 : Spectres RMN ^1H (CDCl₃) de l'huile époxydée de départ (A) et des polyols G2 (B), G3 (C) et G4 (D).

Cependant l'intégration des signaux caractéristiques des protons du cycle oxirane à 3 ppm (s) des spectres RMN ^1H (spectres B et C, Figure II-50) indique qu'il reste moins d'un groupement époxyde par triglycéride. Ce qui signifie que des réactions secondaires d'ouverture d'époxyde ont lieu. Il est raisonnable de penser qu'elles conduisent à la formation d'oligomères étant donné les résultats obtenus par CES (Figure II-49). En revanche, G4 ne présente quasiment plus de trace d'époxyde sur le spectre RMN ^1H (spectre D, Figure II-50), la fonctionnalité maximum de 4 est donc atteinte a priori.

Etant donné le mélange complexe dont les spectres sont une moyenne, l'attribution des signaux est donnée par zone. Chacune d'entre elles donne des indications sur la structure moyenne des polyols (Tableau II-4). La zone entre 2,8-3,2 ppm renseigne sur le nombre de fonctions époxyde rémanentes. Les protons en alpha des fonctions alcool secondaire obtenues par l'ouverture du groupe oxirane (CH-OH , t) ainsi que les protons en alpha des ponts éthers formés en cas d'oligomérisation (CH-O-CH , t') sont à l'origine des signaux entre 3,2-4,1 ppm. La zone 4,1-4,6 ppm est occupée par les signaux de la partie glycérol ($\text{CH}_2\text{-OCO}$, e), mais également par les protons en alpha des fonctions alcool des acides glycolique et lactique (O-CO-CH / O-CO-CH_2 , v). Enfin, les protons en alpha des fonctions esters (CH-OCO , u et u') donnent des signaux situés entre 4,6-5,8 ppm. Il est à noter que le groupement méthyle de l'acide acétique (OCO-CH_3 , v) donne un signal caractéristique à 2 ppm.

Tableau II-4 : Détermination par RMN ^1H de la structure moyenne des polyols.

Valeur déterminée	Epoxy restants	Acides greffés	Acides greffés	Fonctions alcool créées ^a	Ponts éther
Zone étudiée	2,8-3,2 ppm	4,6-5,8 ppm	4,1-4,6 ppm/ 2 ppm	3,2-4,6 ppm	3,2-4,1 ppm
G2	0,8	2,1	1,6	5,3	1,2
G3	0,7	1,6	1,6	4,9	1,5
G4	0,1	2,6	2,5	4,3	1,1

^aidentifiées par dosage RMN ^1H après réaction avec le phénylisocyanate

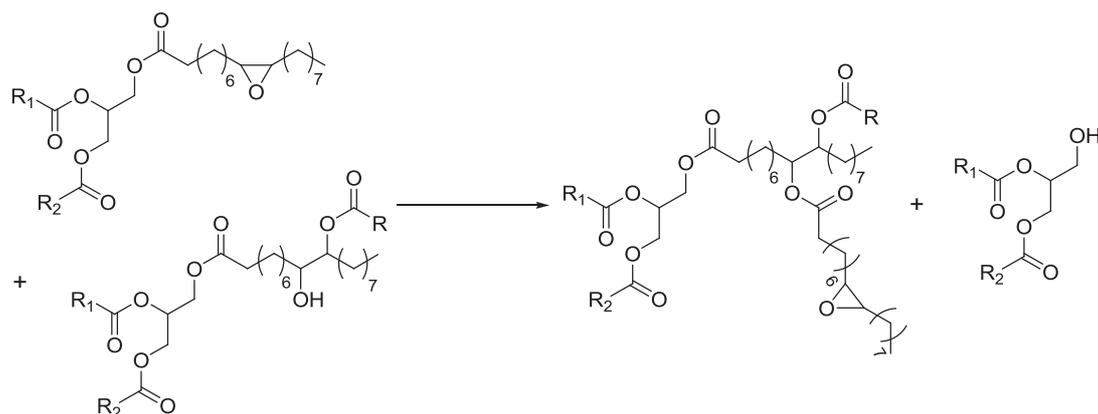
Un dosage au phénylisocyanate suivi par RMN ^1H a permis de mettre en évidence la présence de fonctions alcool primaires et/ou secondaires sur les trois polyols. Les protons en alpha des fonctions hydroxyle sont effectivement déplacés vers la zone entre 4,5 et 5,5 ppm, caractéristique de la présence de liaisons uréthane. Il est important de noter que les fonctions éthers proches des alcools ayant réagi avec le phénylisocyanate sont également légèrement décalées de 0,3 ppm.

L'interprétation de cette analyse donne donc accès à la fonctionnalité moyenne des triglycérides (Tableau II-3).

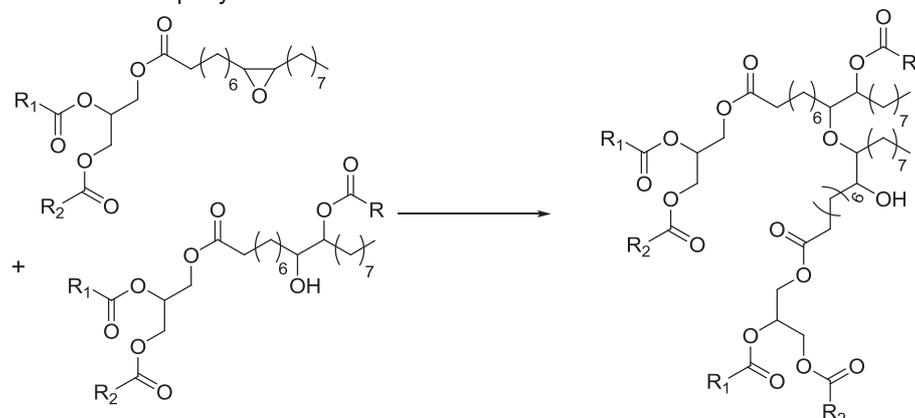
La formation d'oligomères lors des fonctionnalisations des triglycérides peut être due à une réaction secondaire de trans-estérification ou de pontage par polymérisation d'époxyde (Figure II-51). Etant donné les conditions expérimentales, c'est-à-dire la température proche de 100 °C pendant plusieurs heures et en présence d'acides pouvant jouer le rôle de catalyseur, la réaction de trans-estérification est tout à fait plausible. En cas de trans-estérification, des diglycérides porteurs d'une fonction alcool primaire seraient formés. Toutefois aucun carbone secondaire porteur d'une fonction alcool n'est visible sur les spectres RMN ^{13}C des polyols. Cette explication est donc écartée. L'hypothèse de l'oligomérisation par les fonctions époxydes est également envisageable.

Une étude a présenté l'oligomérisation d'esters gras époxydés, catalysée par un acide fort introduit en quantité catalytique³⁹. Cette hypothèse d'homopolymérisation est privilégiée par Miao et col. lors de leur polymérisation de l'acide oléique époxydée³⁸. Il est possible que ce phénomène ait lieu dans notre cas mais les acides en présence n'ont pas un pKa particulièrement faible. Qui plus est, si la quantité d'oligomères dépendait de la force de l'acide et donc de sa capacité à catalyser la réaction d'oligomérisation, l'acide glycolique et l'acide lactique, qui présentent des pKa très proches (3,83 et 3,86) devraient conduire à des pourcentages massiques d'oligomères similaires, ce qui n'est pas le cas.

1. Trans-estérification



2. Ouverture époxy/alcool



3. Oligomérisation des époxydes

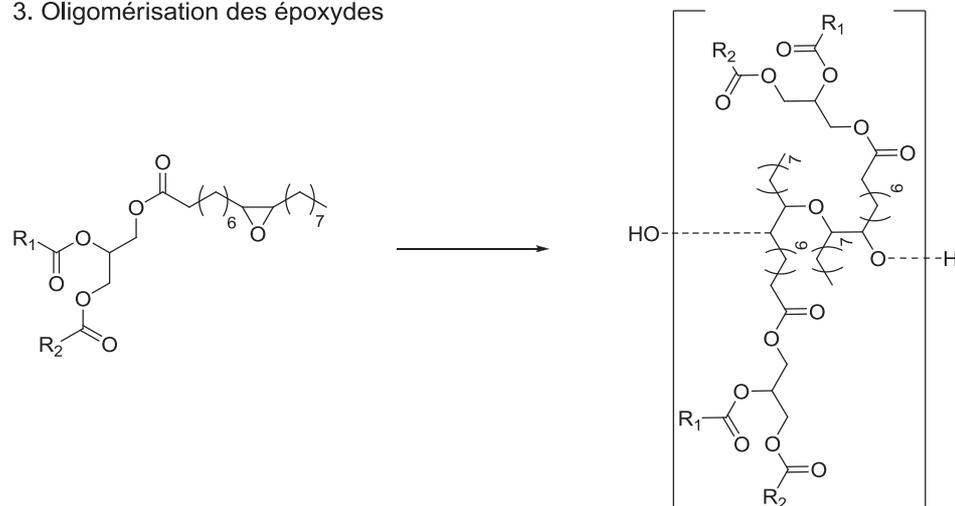


Figure II-51 : Réactions secondaires possibles induisant la formation d'oligomères lors de l'ouverture d'époxydes par des acides.

L'ouverture par les alcools est également probable étant donné qu'elle peut être catalysée par la présence des acides. Petrovic et col. envisagent la réactions des fonctions alcool nouvellement

introduites au sein des huiles végétales époxydées pour expliquer la présence d'oligomères dans le cas de l'ouverture des cycles oxirane par le méthanol ³⁶. Ce mécanisme pourrait expliquer la formation de plus d'oligomères dans le cas de G3, qui présente des fonctions hydroxyle primaires plus réactives. G4 devrait logiquement donner moins d'oligomères puisqu'il présente uniquement des fonctions alcool secondaires peu disponibles du fait de leur encombrement stérique, ce qui n'est pas le cas. Néanmoins ce phénomène pourrait être expliqué par le chauffage plus long et à plus haute température lors de sa synthèse par rapport aux deux autres polyols.

Cependant si cette réaction était seule responsable de l'oligomérisation, le nombre moyen de fonctions hydroxyle final serait identique à celui visé, étant donné qu'une fonction alcool consommée pour l'ouverture d'une fonction époxyde permettrait la formation d'une nouvelle fonction alcool. Hors la fonctionnalité finale est supérieure à la fonctionnalité attendue. Il semble donc que l'oligomérisation des fonctions époxyde soit la réaction parasite responsable de la formation d'oligomères et de l'augmentation de l'indice d'hydroxyle.



Figure II-52 : Huiles hydroxylées basées sur les huiles époxydées.

L'ouverture des huiles végétales époxydées est une alternative intéressante à la réaction thiol-ène. Comme dans le cas de la méthode thiol-ène, des réactions secondaires ont été identifiées, mais elles sont à l'origine de la formation de polyols. La voie d'ouverture des cycles oxirane conduit donc à la formation de polyols inodores, de viscosité élevée, utilisables pour la synthèse de polyuréthanes (Figure II-52).

CONCLUSION

Après l'étude bibliographique de la Partie I, nous avons décidé d'utiliser les réactions de couplage thiol-ène, d'ouverture des fonctions époxyde par les acides, d'estérification et d'amidification afin d'obtenir des synthons réactifs à partir d'huiles végétales et de leurs dérivés. La Partie II a été l'occasion d'étudier l'efficacité et la robustesse de ces méthodes de fonctionnalisation. Ces réactions, connues et maîtrisées depuis de nombreuses années, se sont révélées adaptées aux réactifs agro-ressourcés. Les huiles nous ont ainsi donné accès à des polyesters polyols, les esters méthyliques d'acides gras vers des esters ou des amides diols pseudo-téléchéliques, et le glycérol nous a permis d'obtenir des dicyclocarbonates. L'étape suivante est la synthèse de matériaux à partir de ces précurseurs, présentée dans la Partie III.

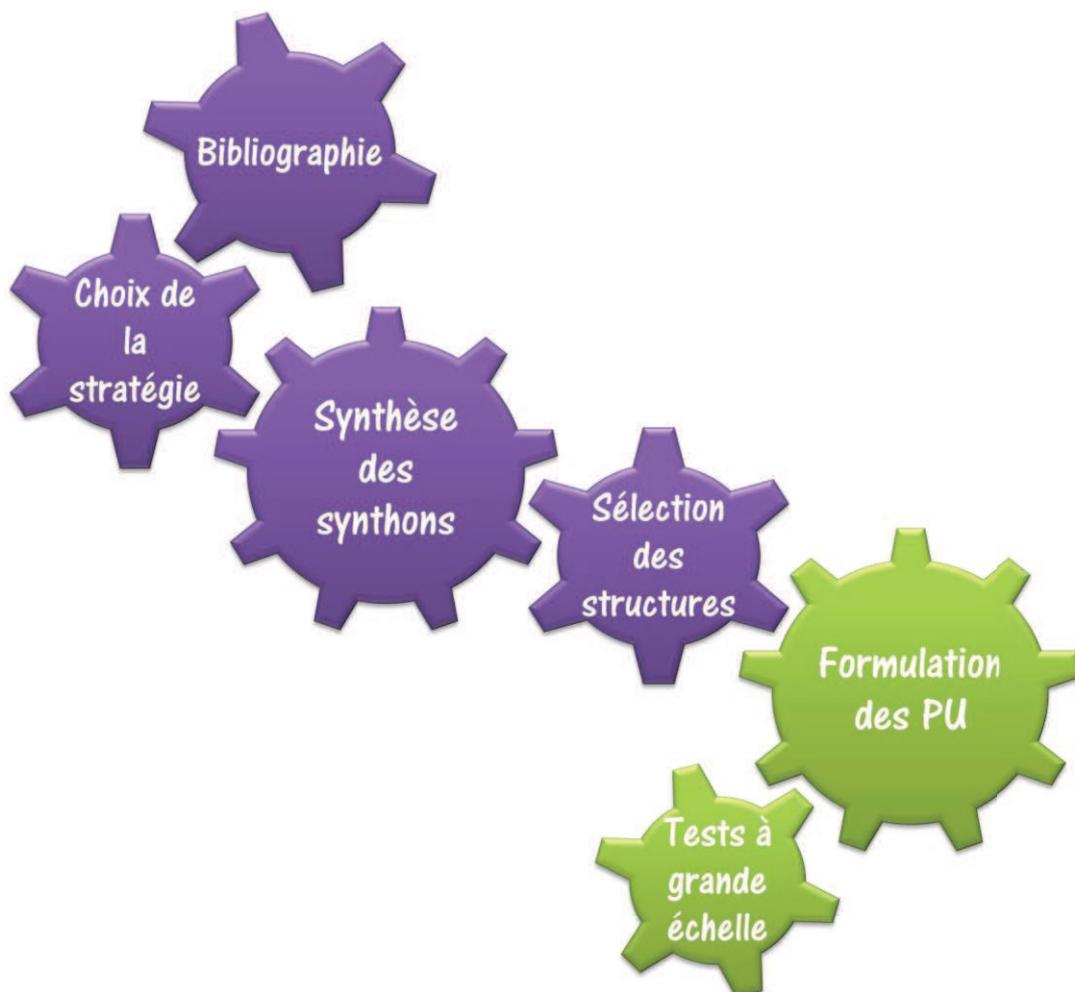
REFERENCES

1. Boutevin, B.; Hervaud, Y.; Moulédous, G. "Grafting phosphonated thiol on hydroxy telechelic polybutadiene", *Polymer Bulletin* **1998**, *41*, 145-151.
2. Boutevin, B.; Hervaud, Y.; Nouiri, M. "Addition de thiols fluores sur les polybutadienes hydroxytelecheliques par voie photochimique", *European Polymer Journal* **1990**, *26*, 877-882.
3. Boutevin, G.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Joubert, J. P. "Synthesis and use of hydroxyl telechelic polybutadienes grafted by 2-mercaptoethanol for polyurethane resins", *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *75*, 1655-1666.
4. Miao, S.; Zhang, S.; Su, Z.; Wang, P. "A novel vegetable oil-lactate hybrid monomer for synthesis of high-Tg polyurethanes", *Journal of Polymer Science, part A : Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 243-250.
5. Hoyle, C. E.; Lee, T. Y.; Roper, T. "Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future", *Journal of Polymer Science, part A : Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 5301-5338.
6. Turunç, O.; Meier, M. A. R. "Fatty acid derived monomers and related polymers via thiol-ene (click) additions", *Macromolecular Rapid Communication* **2010**, *31*, 1822-1826.
7. Cramail, H.; Boyer, A.; Cloutet, E.; Alfos, C. "Novel method for preparing polyols by means of thiolation and products such as those obtained", **WO 2011/045536 A1**.
8. Desroches, M.; Caillol, S.; Lapinte, V.; Auvergne, R.; Boutevin, B. "Synthesis of Biobased Polyols by Thiol-Ene Coupling from Vegetable Oils", *Macromolecules* **2011**, *44*, 2489-2500.
9. Bantchev, G. B.; Kenar, J. A.; Biresaw, G.; Han, M. G. "Free Radical Addition of Butanethiol to Vegetable Oil Double Bonds", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2009**, *57*, 1282-1290.
10. Zovi, O.; Lecamp, L.; Loutelier-Bourhis, C.; Lange, C. M.; Bunel, C. "Stand reaction of linseed oil", *European Journal of Lipid Science and Technology* **2011**, *113*, 616-626.
11. Larsson, K. *Lipids - Molecular organization, physical functions and technical applications*; The oily press LTD: Dundee, Scotland. **1994**.
12. Clarkson, C. E.; Malkin, T. "139. Alternation in long-chain compounds. Part II. An X-ray and thermal investigation of the triglycerides", *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1934**, 666-671.
13. Toro-Vazquez, J. F.; Dibildox-Alvarado, E.; Herrera-Coronado, V.; Charo-Alonso, M. "Triacylglyceride crystallization in vegetable oils : application of models, measurements, and limitations", In *Crystallization and solidification properties of lipids*; Widlak, N.; Hartel, R., Narine, S. S. Eds.; AOCS Press: Champaign (USA), **2001**

14. Kiyotaka, S. "Crystallization behaviour of fats and lipids - a review", *Chemical Engineering Science* **2001**, *56*, 2255-2265.
15. Ura-neck, C. A.; Hsieh, H. L.; Buck, O. G. "Telechelic polymers", *Journal of Polymer Science* **1960**, *46*, 535-539.
16. Ameduri, B.; Berrada, K.; Boutevin, B.; Bowden, R. D. "Synthesis of a telechelic monodispersed mercapto-alcohol", *Polymer Bulletin* **1993**, *31*, 1-7.
17. Améduri, B.; Berrada, K.; Boutevin, B.; Mélas, M.; Bowden, R. D. "Synthesis and physical properties of telechelic monodispersed diols 4. Monoaddition of 10-undecenol to novel dithiols", *Die Makromolekulare Chemie* **1993**, *194*, 3001-3014.
18. Jerome, R.; Henriouille-Granville, M.; Boutevin, B.; Robin, J. J. "Telechelic polymers: Synthesis, characterization and applications", *Progress in Polymer Science* **1991**, *16*, 837-906.
19. Boutevin, B. "Telechelic oligomers by radical reactions", *Adv. Polym. Sci.* **1990**, *94*, 69-105.
20. Boutevin, B.; Boyer, C.; David, G.; Lutz, P. "Synthesis of macromonomers and telechelic oligomers by living polymerizations", *Macromolecular Engineering* **2007**, *2*, 775-812.
21. Boutevin, B.; David, G.; Boyer, C. "Telechelic oligomers and macromonomers by radical techniques", *Adv. Polym. Sci.* **2007**, *206*, 31-135.
22. Desroches, M.; Caillol, S.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; David, G. "Biobased polyurethanes obtained from pseudo-diols fatty esters synthesized by thiol-ene coupling", *Polymer Chemistry* **2011**, submitted.
23. Whinfield, J. R.; Dickson, J. T. "Polymeric linear terephthalic esters", **US 1949/2465319**.
24. Padias, A. B.; Hall, H. K. "Oligomeric bishydroxybutyl terephthalates from terephthalic acid", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1981**, *19*, 1021-1032.
25. Khamlichi, M. 1994. *Etude d'agents de surface pour mélanges de polymères et de matériaux composites à base de polytéréphtalate de butylène*. Université Montpellier II, Montpellier
26. Abes, M.; Narine, S. S. "Crystallization and phase behavior of fatty acid esters of 1,3-propanediol: I: Pure systems", *Chemistry and Physics of Lipids* **2007**, *149*, 14-27.
27. Abes, M.; Bouzidi, L.; Narine, S. S. "Crystallization and phase behavior of 1,3-propanediol esters: II. 1,3-Propanediol distearate/1,3-propanediol dipalmitate (SS/PP) and 1,3-propanediol distearate/1,3-propanediol dimyristate (SS/MM) binary systems", *Chemistry and Physics of Lipids* **2007**, *150*, 89-108.
28. Betts, R. L.; Hammett, L. P. "A kinetic study of the aminolysis of phenylacetic esters in methanol solution", *Journal of American Chemical Society* **1937**, *59*, 1568-1572.
29. Cox, M. M.; Jencks, W. P. "Concerted bifunctional proton transfer and general-based catalysis in the methoxyaminolysis of phenyl acetate", *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 580-587.

30. Jouffret, F.; Madec, P. J. "Polyamide synthesis by ester aminolysis. I. A new route for nylon-6,6 synthesis", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1996**, *34*, 2363-2370.
31. Rao, B. S.; Palanisamy, A. "Synthesis, photo curing and viscoelastic properties of triacrylate compositions based on ricinoleic acid amide derived from castor oil", *Progress in Organic Coatings* **2008**, *63*, 416-423.
32. Bistline, R.; Hampson, J.; Linfield, W. "Synthesis and properties of fatty imidazolines and their N-(2-aminoethyl) derivatives", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1983**, *60*, 823-828.
33. Tang, C. N.; Nulwala, H. B.; Damodaran, K.; Kaur, P.; Luebke, D. R. "Tunable poly(hydroxyl urethane) from CO₂-Based intermediates using thiol-ene chemistry", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 2024-2032.
34. Benyahya, S.; Desroches, M.; Auvergne, R.; Carlotti, S.; Caillol, S.; Boutevin, B. "Synthesis of glycerin carbonate-based intermediates using thiol-ene chemistry and isocyanate free polyhydroxyurethanes therefrom", *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 2661-2667.
35. Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. "Click Chemistry : Diverse chemical function from a few good reactions", *Angewandte Chemie, International edition* **2001**, *40*, 2004-2021.
36. Guo, A.; Cho, Y.; Petrovic, Z. S. "Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols", *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *38*, 3900-3910.
37. Campanella, A.; Rustoy, E.; Baldessari, A.; Baltanás, M. A. "Lubricants from chemically modified vegetable oils", *Bioresource Technology* **2009**, *101*, 245-254.
38. Miao, S.; Zhang, S.; Su, Z.; Wang, P. "Chemoenzymatic synthesis of oleic acid-based polyesters for use as highly stable biomaterials", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 4243-4248.
39. Del Rio, E.; Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. "Biobased polyurethanes from polyether polyols obtained by ionic-coordinative polymerization of epoxidized methyl oleate", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 5009-5017.

III. UTILISATION DES SYNTHONS BIOSOURCES POUR LA FORMULATION DE POLYURETHANES



INTRODUCTION

La finalité des multiples synthèses organiques effectuées sur les huiles végétales réside dans l'utilisation des synthons mis au point pour la synthèse de polymères de type polycondensats, et plus précisément de polyuréthanes (Figure III-1).

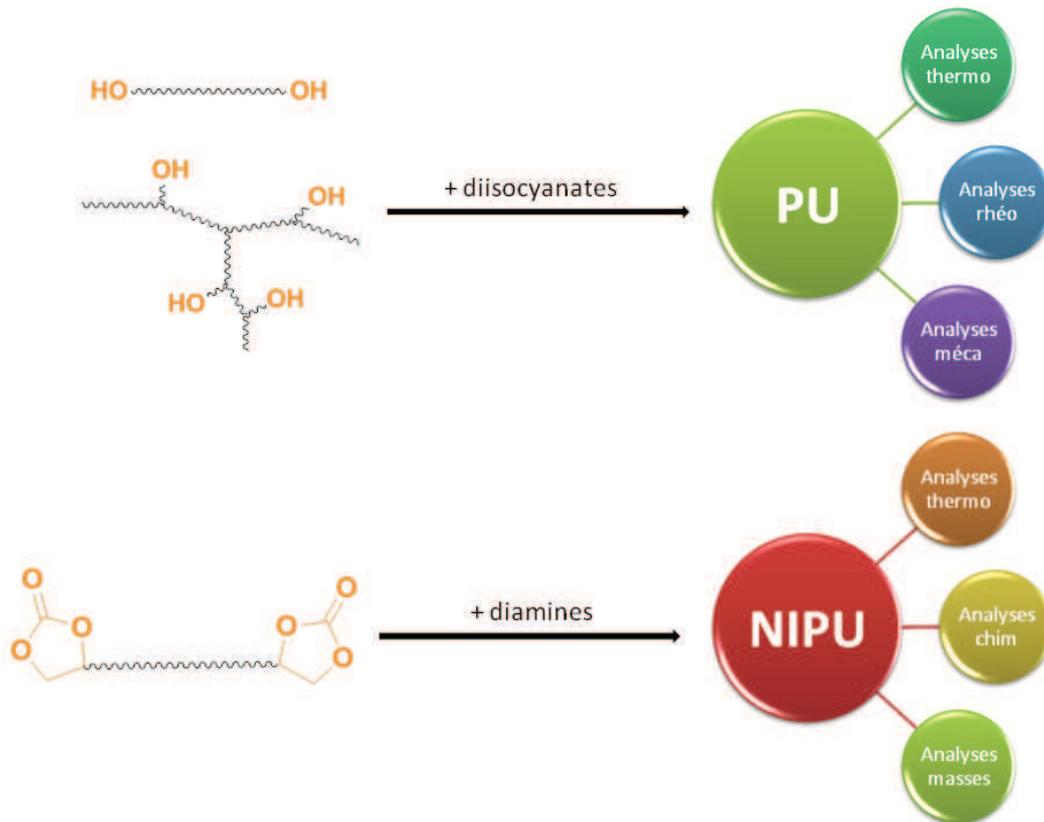


Figure III-1 : Etude des polyuréthanes agro-ressourcés présentée dans la Partie III.

Les premiers essais de polymérisation ont été effectués au laboratoire à petite échelle, et les matériaux résultants ont été caractérisés par les méthodes classiques adaptées à ces faibles échelles. Ces premiers résultats ont permis de valider les méthodes de synthèse, de purification des précurseurs, de balayer la gamme des matériaux accessibles grâce à ces précurseurs et de sélectionner les plus intéressants vis-à-vis des applications visées.

Dans un deuxième temps et grâce à la production en grosse quantité de certains synthons, il a été possible de tester les matériaux à l'échelle pilote chez les partenaires industriels de l'ANR et d'aller jusqu'à la conception de véritables formulations.

1. MATERIAUX SYNTHETISES AU LABORATOIRE

Il s'agit dans un premier temps de déterminer la robustesse et l'adaptabilité de la méthode à différentes ressources. Des matériaux ont donc été formulés à partir de polyols obtenus soit par addition photochimique, soit par addition thermique de mercaptoéthanol sur différentes huiles végétales. Ces premiers tests ont pour objectif de vérifier la faisabilité de la synthèse de matériaux à partir d'agro-ressources variées fonctionnalisées par réaction thiol-ène. Le deuxième objectif de ce travail de formulation basique est de déterminer la diversité des matériaux accessibles à partir des synthons proposés. Il permet d'entrevoir la gamme de T_g envisageable et de connaître l'influence des polyols biosourcés sur les produits finaux. Enfin, ces premiers essais ont pour but de sélectionner les synthons les plus judicieux par rapport aux applications visées de revêtement de sol et d'isolation.

1.1. Polyuréthanes à partir de polyols obtenus par addition du 2-mercaptoéthanol sur les huiles végétales insaturées

1.1.1. Paramètres de synthèse des polyuréthanes

Les premiers matériaux synthétisés au laboratoire ont été obtenus par agitation à la spatule pendant 2 minutes d'un polyol et de MDI pur, le mélange total représentant environ 5 g de produit. Le mélange est ensuite coulé dans une coupelle de polyéthylène et maintenu à température ambiante pendant 24 h. Les matériaux ont ensuite été testés par ATG et AED. Lors des analyses AED, une première montée en température à 20 °C/min de 20 °C à 200 °C a systématiquement été effectuée pour terminer la réaction.

Des polyuréthanes ont d'abord été formulés à partir d'un polyol synthétisé par addition photochimique de mercaptoéthanol sur une huile de colza et de MDI (méthylène diphényl-4,4'-diisocyanate) pur, présentant une masse molaire $M=250,25$ g/mol et un poids équivalent Eq.wt. égal à 125,12 g/eq. Pour un même polyol, le ratio NCO/OH a été modifié dans trois formulations afin de déterminer le rapport le plus pertinent. Le ratio 0,80 donne un PU très souple de T_g égale à 5 °C alors que les ratios 1,06 et 1,20 donnent des T_g identiques et égales à 20 °C environ (Figure III-2).

Il est donc possible de comparer seulement les ratios $r \geq 1$. Ces observations sont cohérentes avec les résultats présentés dans la littérature. Dans la suite de l'étude, le ratio NCO/OH, sauf indication contraire, a été fixé à $1,05 \pm 0,05$ pour garantir la légitimité des comparaisons.

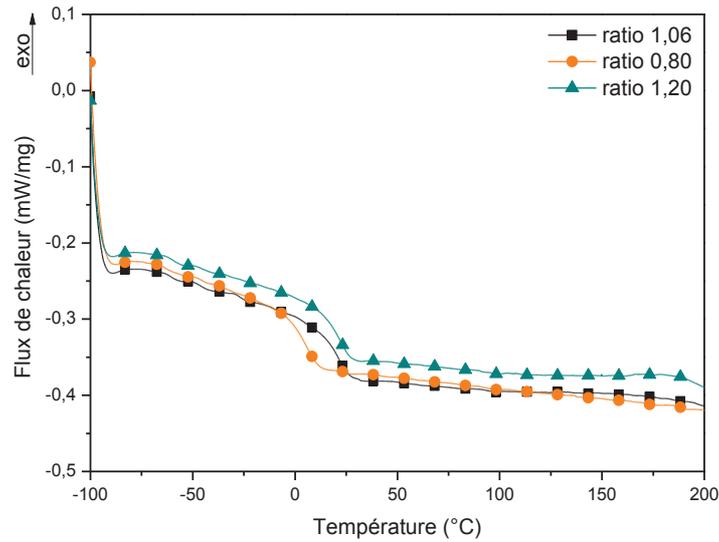


Figure III-2 : Thermogrammes de polyuréthanes obtenus à partir de MDI pur et d'huile végétale fonctionnalisée pour 3 ratios NCO/OH différents à 20 °C/min.

Le MDI a récemment été classé CMR, pourtant, sa production mondiale s'élève encore à près de 4 millions de tonnes en 2010. Il représente, avec le TDI, environ 90 % des diisocyanates utilisés. Malgré son caractère dangereux, il reste un diisocyanate de référence dans l'industrie des polyuréthanes. Il a donc naturellement été choisi pour la plupart des tests. Le MDI pur est constitué de 98 % de 4,4'-MDI (Figure III-3, a), les 2 % restant étant des isomères (Figure III-3, b et c). Il se présente sous forme cristalline à température ambiante, ce qui rend l'obtention de mélanges homogènes délicate, d'où le passage très rapidement à un pré-polymère de MDI. Ce pré-polymère est un liquide visqueux composé d'isomères de MDI (Figure III-3, a, b et c) et d'oligoisocyanates (Figure III-3, d). Il se révèle beaucoup plus facile à compatibiliser avec les polyols utilisés.

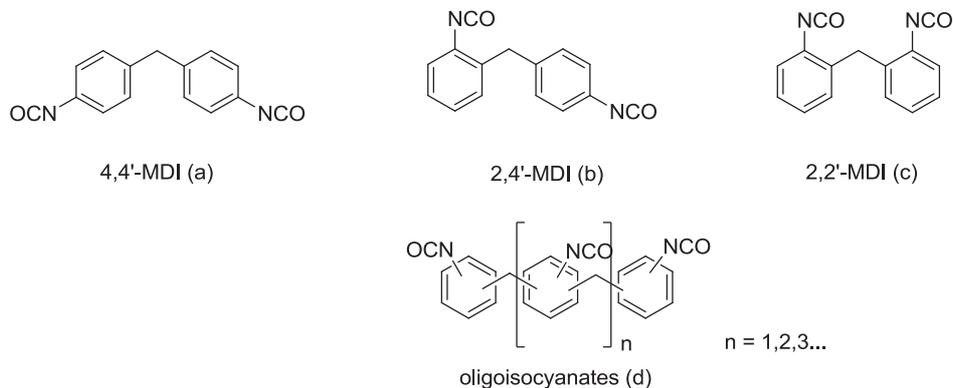


Figure III-3 : Représentations des différentes structures du MDI.

Le durcisseur employé par défaut dans la suite de l'étude est le Voramer 2093 (V2093). Ce prépolymère liquide issu du MDI est commercialisé par l'entreprise Dow Chemicals. Le même lot a

été utilisé pour la synthèse de tous les matériaux pour permettre la comparaison. Le pourcentage d'isocyanate dans le V2093, noté %NCO, est obtenu par dosage retour d'un excès de dibutylamine par une solution de HCl. Ainsi, le V2093 est défini par un pourcentage d'isocyanate %NCO=30,46 % et un poids équivalent Eq. wt.=137,9 g/eq.

1.1.2. Mode de fonctionnalisation des polyols

La comparaison des matériaux obtenus à partir de polyols fonctionnalisés photo-chimiquement et thermiquement a été fondamentale pour valider le passage d'une voie à une autre, et donc permettre la synthèse en grande quantité, la voie photochimique n'étant pas envisageable pour l'obtention d'un kilogramme de produit. L'huile de pépins de raisin a donc été fonctionnalisée par trois méthodes différentes. La première par irradiation UV avec un ratio thiol/ène de 5/1 sans amorceur, la deuxième par addition thermique à 50 °C en présence d'AIBN, la troisième par greffage thermique amorcé par le trigo à 80 °C. Ces synthèses, comparées dans la Partie II, permettent le greffage de plus de 2 molécules de mercaptoéthanol par triglycéride avec des taux de réactions secondaires différents. Les fonctionnalités ont été obtenues par dosage avec le bistriméthylsililacétamide (BSA) suivi par RMN ¹H. Les polyuréthanes obtenus par polycondensation du V2093 avec les différents polyols (PU-PUV, PU-PAIBN, PU-PTRIGO) présentent des températures de transitions vitreuses différentes (Tableau III-1).

Tableau III-1 : Caractéristiques des polyuréthanes obtenus à partir de polyols fonctionnalisés par la réaction thiol-ène photochimique ou thermique et de V2093.

PU	Méthode de synthèse polyol	f	Eq. Wt. (g/eq)	Oligomères (%wt)	Ratio NCO/OH	T _g (°C)
PU-PUV	UV	3,94	301,5	19	1,01	25
PU-PAIBN	AIBN 50 °C	3,89	304,3	17	1,05	31
PU-PTRIGO	TRIGO 80 °C	2,70	404,1	29	1,06	6

Comme le laisse présager la fonctionnalité du polyol obtenu par amorçage au trigonox, PU-PTRIGO montre une T_g inférieure de 20 °C par rapport aux deux autres PU. Cet écart est cohérent par rapport aux écarts observés dans la littérature pour une même différence de fonctionnalité. La fonctionnalisation thermique induit peu de différences par rapport à la photochimique, lorsque les conditions opératoires sont choisies de manière à atteindre un même taux de greffage de thiol. En effet, les PU-PUV et PU-PAIBN montrent une faible différence au niveau de la T_g. Leur fonctionnalité étant identique, il est possible que le pourcentage massique d'oligomères soit la cause de cet écart

de T_g . La quantité légèrement plus importante d'oligomères présents dans le polyol obtenu par greffage photochimique peut éventuellement influencer la taille du paramètre de maille.

L'ATG renseigne sur le comportement thermique des matériaux. Les analyses ont été effectuées à 10 °C/min entre 20 et 500 °C sous azote et sous air (Figure III-4). La tenue thermique des trois matériaux est comparable, ce qui n'est pas surprenant étant donnée la similitude des matériaux obtenus. Petrovic et col.¹ ont étudié la tenue thermique d'une grande variété de polyuréthanes formés à partir de polyols issus d'huiles végétales, et ont conclu que plusieurs facteurs affectent la stabilité thermique : Le type de fonction hydroxyle : les matériaux issus d'alcool primaires sont plus stables que ceux issus d'alcools secondaires.

- La concentration en groupement uréthane : un taux de liaison uréthane plus important implique une moins bonne stabilité.
- La réticulation : un réseau polyuréthane plus réticulé montre une meilleure stabilité.

Considérant ces études, il est surprenant que PU-PTRIGO, qui présente une densité de réticulation moindre que les deux autres, ne se dégrade pas avant les deux autres PU (Figure III-4). Nos observations préliminaires ne démontrent pas l'influence du taux de réticulation, ou de la concentration en fonctions uréthane étant donné la similitude des thermogrammes obtenus pour les différents polyols agro-ressourcés. Les ratios NCO/OH de nos matériaux étant proches, ce paramètre n'est pas visible dans cette étude.

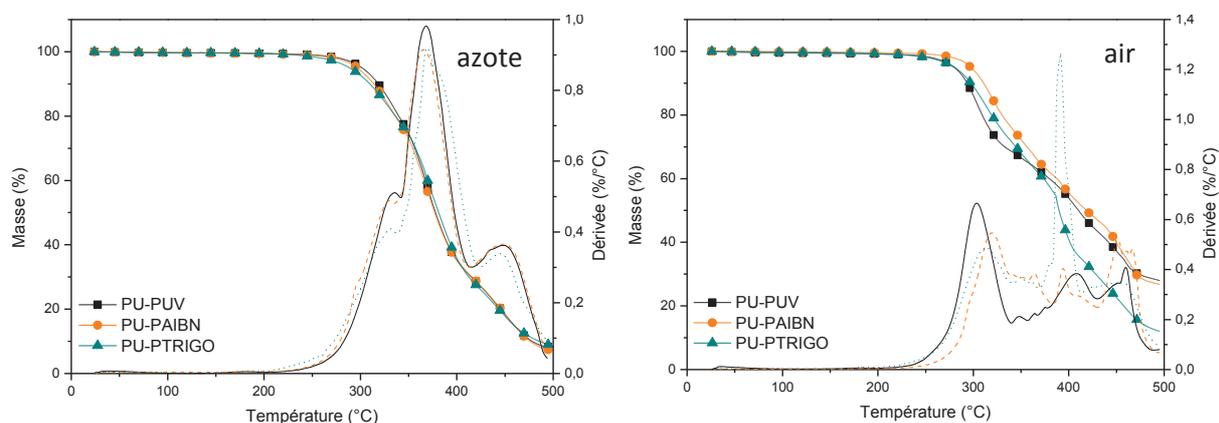


Figure III-4 : Thermogrammes sous azote et sous air de polyuréthanes obtenus à partir de MDI pur et d'huile végétale fonctionnalisée par trois techniques différentes à 10 °C/min.

Sous azote, les trois matériaux présentent une décomposition thermique en trois phases commençant approximativement 280 °C. La décomposition sous air est plus complexe mais débute également un peu avant 300 °C, indiquant que la première phase de la dégradation emprunte des mécanismes non oxydatifs. Ce comportement est commun aux polyesters polyols, contrairement aux

polyether polyols qui présentent une meilleure stabilité thermique sous atmosphère inerte². Le mécanisme de dégradation de la liaison uréthane, la plus faible liaison au sein des polyuréthanes ($E_{C-NH}=98$ kJ/mol), est supposé être identique sous air et sous azote, les oxydations des produits formés ayant ensuite lieu sous air sont responsables des différences visibles sur les thermogrammes. La température initiale de décomposition de la liaison $RO(O)C-NHR'$ dépend de la structure de l'isocyanate et de l'alcool employés, et peut emprunter différentes voies (Figure III-5).

Javni et col. ont démontré que la première étape de dégradation de polyuréthanes obtenus à partir d'huiles végétales fonctionnalisées donne lieu à un dégagement de dioxyde de carbone exclusivement. Ce CO_2 peut provenir de la formation de carbodiimides, mais plus vraisemblablement de la scission de la liaison uréthane selon le mécanisme 2 ou 3³ (Figure III-5).

1. Dépolymérisation en isocyanate et alcool



2. Formation d'une amine primaire et d'une oléfine



3. Formation d'une amine secondaire



4. Transestérification



Figure III-5 : Mécanismes possible de décomposition de la liaison uréthane.

Alors que la première phase correspond à la dégradation du segment dur, sous azote les deuxièmes et troisièmes phases sont dues à la décomposition des segments souples. Si des isocyanates sont formés lors de la première étape, ils peuvent se dimériser en carbodiimide qui réagit avec un autre isocyanate, formant une structure réticulée, ou avec un alcool, formant ainsi des urées substituées. Ces différentes structures relativement stables se décomposent lors de la troisième phase⁴.

Sous air, l'unité MDI peut être convertie en une structure de type benzophénone⁵. Quant au segment polyester, il conduit à la formation de chaînes alkyles, d'alcools, de CO, d'alcènes mais également de polyènes qui forment un résidu polyaromatique réticulé⁴ (Figure III-6).

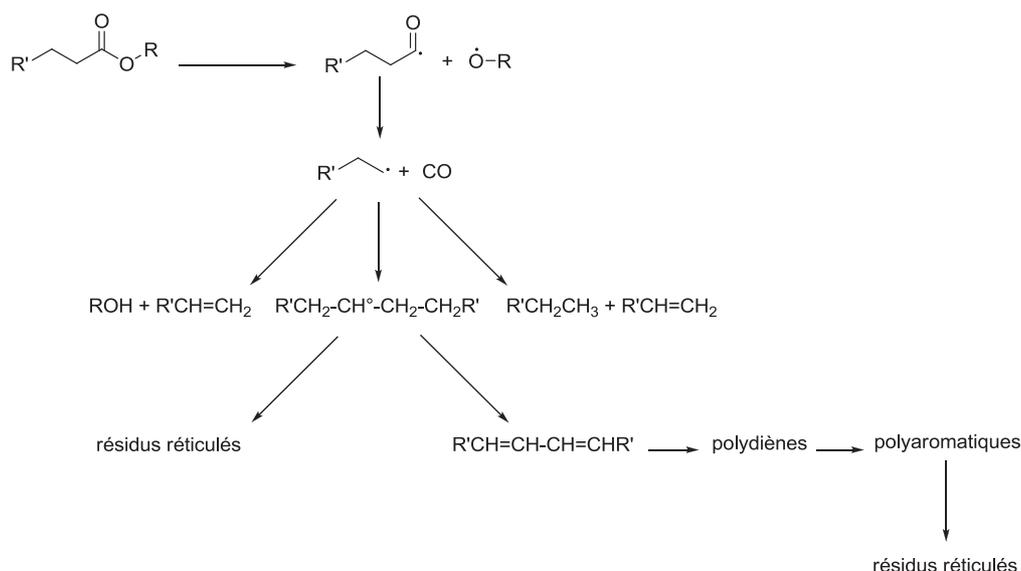


Figure III-6 : Mécanisme de dégradation des esters sous atmosphère oxydante.

Entre 300 °C et 500 °C la perte de masse est moins importante sous air que sous azote. Par exemple, la perte de masse du PU-PUV entre 300 et 500 °C s'élève à 87 % sous azote, alors qu'elle n'est que de 56 % sous air. Cette différence peut être expliquée par la formation de réticulation contrebalançant les scissions de chaîne².

Concernant le résidu à 500 °C, sous azote le pourcentage de résidu est proche de 10 % et égale pour les trois PU. Sous air, le résidu est d'environ 27 % pour PU-PUV et PU-PAIBN, mais il n'est que de 12 % pour PU-PTRIGO (Figure III-4). Javni et al. ont corrélé ce résidu avec le taux d'isocyanate introduit dans les formulations³, ce taux étant de 31 % massique dans le cas de PU-PUV et PU-PAIBN, et de seulement 26 % massique dans le cas de PU-PTRIGO, la tendance semble suivre les observations de Javni, mais les valeurs ne correspondent pas.

Les taux de gonflement et d'insoluble des trois PU ont été mesurés dans le toluène (Tableau III-2). Les trois matériaux présentent une fraction soluble de moins de 5 % massique. Le PU-PTRIGO a le taux de gonflement le plus élevé, du fait de sa plus faible fonctionnalité.

Tableau III-2 : Taux de gonflement, taux d'insoluble des matériaux formulés à partir d'huiles végétales hydroxylées par greffage thermique ou photochimique du mercaptoéthanol.

PU	Synthèse du polyol	f	TI (%)	TG (%)
PU-PUV	UV	3,94	98,8	67,7
PU-PAIBN	AIBN 50 °C	3,89	99,7	53,0
PU-PTRIGO	TRIGO 80 °C	2,70	96,1	93,8

1.1.3.Choix de l'huile de départ

L'utilisation de différentes huiles implique une différence non seulement de la fonctionnalité moyenne de l'huile de départ en doubles liaisons, mais également une répartition différente de ces doubles liaisons au sein des triglycérides. La composition moyenne des huiles utilisées dans cette étude (colza/soja/pépins de raisins) montre un pourcentage d'acides gras insaturés supérieur à 80 %. Alors que l'acide oléique est le composant principal de l'huile de colza, l'acide linoléique est le constituant majoritaire des huiles de soja et de pépins de raisins (Tableau III-3). Plus précisément, l'huile de colza utilisée présente une fonctionnalité moyenne de 3,9, l'huile de soja de 4 et l'huile de pépins de raisins de 4,75.

Pour une même fonctionnalité hydroxyle atteinte suite à la réaction du mercaptoéthanol sur les différentes huiles, les matériaux ont des températures de transition vitreuse similaires. Cette observation corrobore les conclusions de Petrovic et col.¹, qui seront détaillées ultérieurement.

Tableau III-3 : Composition moyenne des huiles végétales employées dans l'étude.

source	Acide gras ^a (%)					
	18 :1	18 :2	18 :3	20 :1	16 :0	18 :0
Colza	48	22	9	3	6	2
Soja	24	53	7	1	11	4
Pépins raisin	15	75	5	-	1	3

^aLa description des acides gras est donnée comme suit : le nombre d'atomes de carbone par acide gras est donné par le premier chiffre (C18 :1), le deuxième étant le nombre d'insaturations portées par la chaîne carbonée (C18 :1).

Cette étude préliminaire permet de conclure d'une part que les polyols issus de ressources végétales donnent accès à des matériaux polyuréthanes cohésifs présentant des propriétés thermiques tout à fait acceptables pour ce type de matériaux. D'autre part, la méthode de fonctionnalisation des triglycérides n'a pas d'influence majeure sur le matériau final, si les conditions choisies permettent d'atteindre la fonctionnalité souhaitée. Enfin, l'huile végétale de départ peut être choisie par rapport à sa fonctionnalité moyenne, à sa disponibilité et à son prix. La composition en acide gras n'a pas d'impact étant donné la méthode de fonctionnalisation employée et les applications visées.

1.2. Synthèse de polyuréthanes à partir d'esters et d'amides pseudo-téléchéliques

L'étude des matériaux obtenus à partir des esters et amides diols synthétisés dans la Partie II doit confirmer l'influence de l'éloignement des fonctions hydroxyle sur les propriétés finales des matériaux et mettre en lumière le rôle des fonctions esters et amides sur l'influence des liaisons faibles présentes au sein des polyuréthanes.

Les PU ont été obtenus par polymérisation des synthons pseudo-téléchéliques avec le prépolymère liquide de MDI, pour un ratio NCO/OH 1,05 à température ambiante 24 h. Les matériaux obtenus ont été analysés par ATG, AED (analyse précédée d'un recuit à 200 °C), dureté shore (après au moins 2 semaines à température ambiante) et comparés entre eux. Les mélanges ont également été comparés par rhéologie en déterminant le temps de gel (Tableau III-4).

L'analyse ATG des PU synthétisés montre une température de début de dégradation identique sous air et sous azote pour l'ensemble des PU. La présence de fonctions amide semble fragiliser légèrement les matériaux, en particulier dans les cas PU-MAD₂ et PU-MAT₂, l'éthanolamine/diéthanolamine sont peut être moins stables que les autres. En outre, les amides donnent lieu à plus de résidus que les esters.

Tableau III-4 : Propriétés thermiques et rhéologiques des PU synthétisés à partir des précurseurs pseudo-téléchéliques.

PU	λ_{polyol}	Dureté Shore		T_g (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	Résidu 500 °C (%)		t_{gel} (min)
		Shore A	Shore D			N ₂ /air	N ₂ /air	
PU-MED ₂	16	97,4	70,1	10	261 / 263	8 / 29	145	
PU-MED ₄	18	88,2	63,0	19	271 / 270	8 / 25	125	
PU-MED ₆	20	86,1	43,8	14	272 / 273	10 / 25	206	
PU-DED ₂	31	61,8	14,2	2	263 / 266	12 / 30	121	
PU-DED ₄	33	57,9	11,8	-2	271 / 270	9 / 23	167	
PU-DED ₆	35	40,6	5,0	-9	266 / 269	8 / 20	196	
PU-MAD ₂	16	89,8	68,5	62	227 / 226	7 / 24	45	
PU-MAD ₅	19	n.d.	n.d.	54	262 / 245	11 / 41	39	
PU-DAD ₈	37	81,5	32,1	33	269 / 263	11 / 22	35	
PU-MAT ₂	16/5	93,3	68,2	104	196 / 196	7 / 29	91	

En ce qui concerne la dureté Shore des PU, qui mesure l'enfoncement d'un pénétrateur appliqué sur l'échantillon, la tendance suivante se dessine : MED≈MAD>DAD>>DED. De plus, pour une même

classe de composés, plus l'espaceur utilisé pour la synthèse du synthon est long, plus la dureté diminue. La dureté du matériau dépend donc principalement du paramètre de maille.

Il est raisonnable de penser qu'il existe un lien entre la T_g et l'énergie cohésive, dans laquelle les interactions spécifiques, comme les liaisons hydrogènes, occupent une place importante. La présence de fonctions amide joue effectivement un rôle déterminant dans la température de transition vitreuse : $MAT_2 \gg MAD \gg DAD \gg MED \gg DED$. De plus, dans une même famille de composé, la T_g diminue lorsque la longueur de l'espaceur augmente. Cette tendance ne se vérifie pas dans le cas des ME, sans doute du fait de la faible fonctionnalité de MED_2 . L'amide triol reste un résultat à part ($PU-MAT_2$), puisqu'elle donne lieu à une réticulation élevée et un paramètre de maille faible comparé aux autres polyols en plus de l'apport de la fonction amide. Trois paramètres sont donc à prendre en compte dans le cas de la température de transition :

- Le taux de réticulation,
- Le paramètre de maille,
- Les fonctions secondaires présentes au sein du matériau.

Le temps de gel est déterminé selon le critère de Winter-Chambon qui implique que t_{gel} se caractérise par un facteur de perte indépendant de la fréquence de travail (Figure III-7). Les conditions d'analyse sont précisées dans la Partie IV.

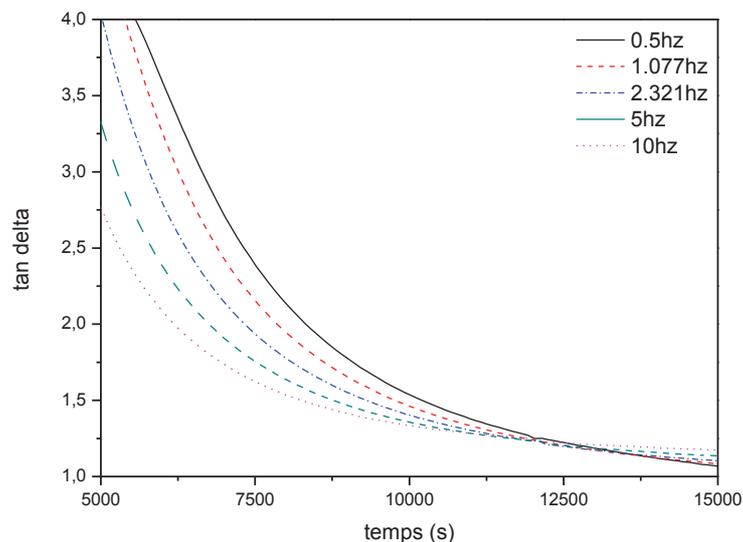


Figure III-7 : Détermination du temps de gel pour le mélange MED_6 /Voramer 2093 à 20 °C.

Le temps de gel ne semble pas particulièrement influencé par l'espace entre deux fonctions réactives (Tableau III-4). En effet, les monoesters et les diesters présentent des temps de gel entre 125 et 200

minutes (différence non significative) quelle que soit λ . En revanche, la présence de la fonction amide semble accélérer la formation du réseau. L'activité catalytique des amidines⁶ et des amines⁷ sur la réaction isocyanate/alcool est connue depuis longtemps, ainsi que celle des lactames⁷, dont la structure est proche des amides. La liaison uréthane elle-même est à l'origine d'un phénomène d'autocatalyse⁸⁻¹⁰. La réaction isocyanate/alcool est donc sans doute catalysée par la fonction amide primaire. Il est à noter que l'amide triol (MAT₂) induit un temps de gel plus long que son homologue diol (MAD₂), l'amide secondaire est peut être un catalyseur moins performant, probablement du fait de son encombrement stérique.

Les taux de gonflement (TG) et d'insoluble (TI) des PU obtenus à partir des diols pseudo-téléchéliques sont déterminés dans le toluène (Tableau III-5).

Tableau III-5 : Taux de gonflement et taux d'insoluble des polyuréthanes obtenus à partir des diols en présence d'un prépolymère de MDI.

PU	λ	TI (%wt)	TG (%wt)
PU-MED ₂	16	98,7	45,4
PU-MED ₄	18	99,9	43,0
PU-MED ₆	20	99,1	55,8
PU-DED ₂	31	93,7	64,0
PU-DED ₄	33	93,1	71,1
PU-DED ₆	35	90,2	81,2
PU-MAD ₂	16	99,9	9,8
PU-MAD ₅	19	94,5	308,0
PU-DAD ₈	37	99,4	37,5
PU-MAT ₂	16/5	99,7	1,3

Les taux d'insoluble des PU sont supérieurs à 98 % sauf les PU-DED, qui ont tout de même un taux d'insoluble supérieur à 90 %. Il est important de signaler que ces PU se sont légèrement délités lors de l'expérience (Figure III-8), produisant des morceaux très petits, insolubles mais impossible à prendre en compte dans la pesée du produit sec final. Le TI donné est donc minoré par rapport au TI réel. La fraction soluble analysée par CES dans le THF et RMN ¹H est composée de molécules de faibles masses molaires correspondant à des molécules qui n'ont pas été incorporés au réseau polymère dont l'analyse RMN complexe semble mettre en évidence des chaînes grasses et des noyaux aromatiques issus probablement du MDI. L'analyse plus poussée n'a pas été réalisée aux vues de ces difficultés.



Figure III-8 : Echantillons après une semaine dans le toluène.

Les taux de gonflement augmentent quant à eux en même temps que λ . Seule PU-MAD₅ sort du lot, ce taux de gonflement important s'explique par la morphologie du matériau. La réticulation de ce PU a été rapide et exothermique, ce qui a conduit à la formation d'une mousse rigide peu dense, d'où une surface de contact avec le solvant importante, et une capacité de gonflement très supérieure aux autres échantillons.

En conclusion, la distance entre fonctions réactives au sein des diols pseudo-téléchéliques est un paramètre important pour les caractéristiques aussi bien des polyols que des polyuréthanes qui en découlent. La Figure III-9 est une représentation schématique de l'évolution de ces caractéristiques en fonction de la structure des diols pseudo téléchéliques. Que ce soit dans le cas des esters ou des amides, plus λ augmente :

- plus la température de fusion du polyol et sa viscosité diminuent,
- plus la T_g du polyuréthane et sa dureté diminuent,
- plus le taux de gonflement augmente.

La fonction amide confère des propriétés très intéressantes aux PU grâce à son aptitude à la structuration. Le groupement amide implique :

- une augmentation de la température de fusion des polyols ainsi que de leur viscosité,
- une nette augmentation de leurs T_g et diminue le taux de gonflement des polyuréthanes.

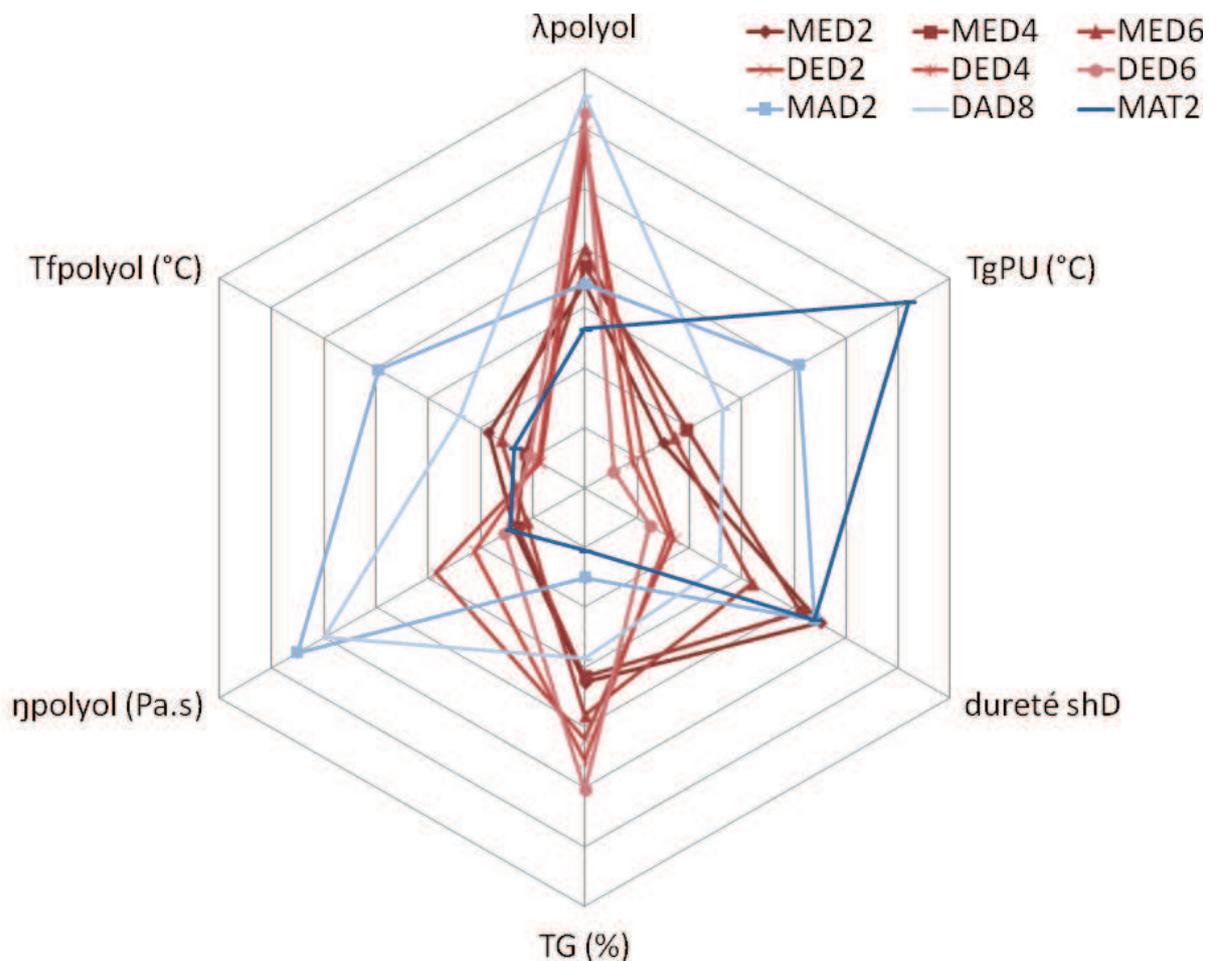


Figure III-9 : Représentation schématique de l'évolution des caractéristiques des diols pseudo-téléchéliques et des PU basés sur ces diols.

Par rapport aux PU obtenus précédemment à partir d'huile de colza brute fonctionnalisée par addition du mercaptoéthanol, les tenues thermiques observées pour les PU formulés à partir des diols pseudo téléchéliques sont similaires, ainsi que les taux de gonflement et d'insoluble. Quant aux températures de transition vitreuse, elles évoluent selon l'ordre suivant :

PU-DED < PU-MED ≈ PU-PTRIGO < PAIBN = PUV < PU-DAD << PU-MAD << PU-MAT₂.

Cette évolution indique que pour les composés de structure chimique semblable, la fonctionnalité et l'écartement des liaisons uréthane ont un rôle prépondérant sur la T_g , l'introduction de fonctions amide est un troisième paramètre, qui prime sur les deux autres en terme d'augmentation de la T_g . Il est possible d'expliquer ce phénomène par les différences d'énergie cohésive des groupements fonctionnels (Tableau III-6). Ainsi, la présence d'une fonction amide se révèle autant structurante que celle d'une liaison uréthane.

Tableau III-6 : Energies cohésives molaires de groupements fonctionnels présents au sein des polyols et des polyuréthanes.

Structure	Groupement	$E_{\text{cohésive}}$ (kcal/mol)
-CH ₂ -	Hydrocarbure	0,68
-O-	Ether	1,00
-C(O)O-	Ester	2,90
-C ₆ H ₄ -	Aromatique	3,80
-C(O)NH-	Amide	8,50
-OC(O)NH-	Uréthane	8,74

Ainsi la versatilité des structures des polyols proposées entraîne une grande diversité des propriétés des matériaux polyuréthanes.

1.3. Utilisation d'isocyanates de structures variées

Des matériaux ont ensuite été synthétisés à partir du polyol G1 (Figure III-10) et de plusieurs diisocyanates afin d'échantillonner la gamme de polyuréthanes accessible à partir des polyols obtenus. G1 est une huile de soja hydroxylée par addition du mercaptoéthanol produite en grande quantité. Ce polyol présente une fonctionnalité de 2,9, un poids équivalent égal à 382 g/mol et ses caractéristiques détaillées sont données dans la Partie II.

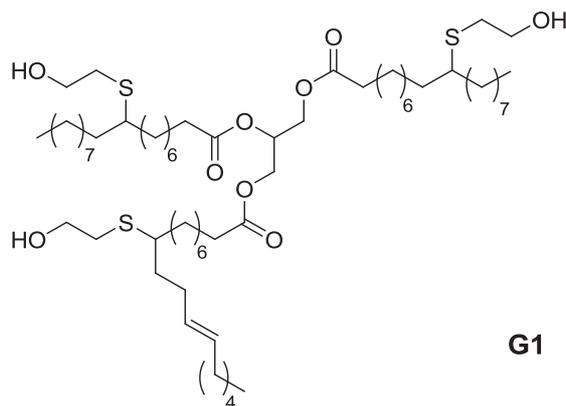


Figure III-10 : Représentation de la structure moyenne du polyol G1 obtenu par addition thiol-ène du mercaptoéthanol sur une huile de soja.

Trois durcisseurs employés sont des diisocyanates purs : le 4,4'-MDI (98 %), le 2,4-TDI (95 %) et le HDI (99 %) (Figure III-11). Les autres durcisseurs sont des prépolymères obtenus à partir de ces diisocyanates dont la formule n'est pas connue. Les prépolymères obtenus sur un même isocyanate de base présentent des poids équivalents variables et donc des propriétés propres. Trois prépolymères du HDI ont été testés (Desmodur 2730/2599 et NCO5), cinq prépolymères sur base MDI (V2093, Desmodur DVL, NCO 1/3/4), et un prépolymère aromatique obtenu à partir de MDI et de TDI (NCO2).

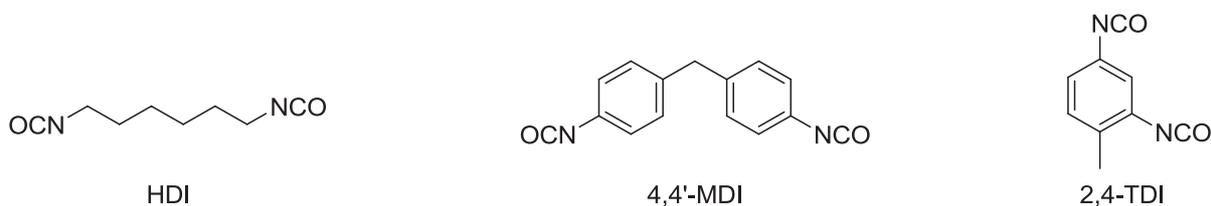


Figure III-11 : Isomères prépondérants des diisocyanates utilisés pour la synthèse de polyuréthanes.

Les PU synthétisés sur base G1 ont été caractérisés par ATG, AED et duromètre (Tableau III-7).

Tableau III-7 : Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des PU sur base G1.

isocyanate	Eq.wt. _{NCO} (g/eq)	T _g (°C)	T _{5%} (°C) N ₂ / air	Résidu 500°C (%) N ₂ /air	T _{max} ^{N₂} (°C)	Dureté Shore A
HDI pur	84	-32	291/287	1/8	380	n.d.
NCO 5 (HDI)	183	-27	302/294	1/9	n.d.	58,6
Desmodur 2730 (HDI)	185	-34	252/250	1/11	367	50,3
Desmodur 2599 (HDI)	700	-46	308/287	2/8	385	49,6
TDI pur	174	4	279/275	1/9	371	58,0
MDI pur	125	0	290/291	4/31	372	62,4
DVL (MDI)	133	1	289/280	7/20	367	61,2
V2093 (MDI)	138	-1	290/286	8/21	373	63,1
NCO 1 (MDI)	171	-1	282/280	4/22	374	65,7
NCO 3 (MDI)	402	-25	287/284	3/16	371	40,5
NCO 4 (MDI)	420	-32	296/292	2/17	380	44,3
NCO 2 (MDI+TDI)	442	-22	291/285	2/13	376	36,9

L'ensemble des matériaux synthétisés présente les caractéristiques de matériaux souples et ductiles à température ambiante, avec des T_g inférieures à 0 °C et des duretés Shore A faibles.

Différentes tendances peuvent être soulignées :

- Lors de l'application, il a été vérifié que le HDI, qui est un isocyanate aliphatique, possède une réactivité plus faible et conduit à un temps de prise plus élevé (quelques jours). Le MDI et le TDI, des isocyanates aromatiques, montrent une réactivité plus importante et un temps de prise rapide (quelques heures).
- Concernant les isocyanates purs, les T_g se classent suivant l'ordre attendu : MDI>TDI>>HDI.
- Quel que soit le diisocyanate de base, l'utilisation de prépolymères de poids équivalent (Eq.wt._{NCO}) de plus en plus important permet d'atteindre des T_g de plus en plus basses. Ces durcisseurs impliquent la construction d'un réseau tridimensionnel dont le paramètre de maille est beaucoup plus lâche.

Petrovic et col.^{1, 11} ont dégagé des observations similaires lors de leurs études sur les polyuréthanes à partir d'huiles végétales époxydées ouvertes par le méthanol: les températures de transition vitreuses se classent dans l'ordre attendu : triisocyanates aromatiques>MDI>IPDI=TDI>triisocyanates aliphatiques>HDI. Le classement est identique à nos observations mais les températures qu'ils ont communiquées sont plus élevées (+30 °C en moyenne) par rapport aux T_g obtenues dans notre cas. Il

semble que l'ouverture des époxydes permette d'atteindre des matériaux plus rigides que le greffage du mercaptoéthanol.

Les taux d'insoluble (TI) et de gonflement (TG) des différents PU ont été déduits des pesées des échantillons avant et après immersion dans le toluène (Tableau III-8). Il est à noter que ces deux données n'ont pas pu être obtenues pour le PU-HDI pur, l'échantillon était en effet trop cassant pour que des morceaux d'un gramme puissent être isolés et analysés.

Tableau III-8 : Résumé des taux de gonflement, d'insoluble dans les PU obtenus à partir de G1 et de différents isocyanates.

isocyanate	Eq.wt._{NCO} (g/eq)	TI (%)	TG(%)
HDI pur	84	n.d.	n.d.
NCO 5 (HDI)	183	93,1	71,1
Desmodur 2730 (HDI)	185	93,4	94,2
Desmodur 2599 (HDI)	700	95,4	153,1
TDI pur	174	96,2	82,4
MDI pur	125	95,2	76,3
DVL (MDI)	133	96,1	63,4
V2093 (MDI)	138	95,7	61,0
NCO 1 (MDI)	171	95,4	69,8
NCO 3 (MDI)	402	91,2	147,0
NCO 4 (MDI)	420	91,0	154,4
NCO 2 (MDI+TDI)	442	94,4	152,7

Les taux d'insoluble des matériaux sont tous supérieurs à 90 %, indiquant que la polycondensation est presque quantitative. De plus, il est évident que plus le poids équivalent du prépolymère est élevé, plus le taux de gonflement est important.

1.4. Les polyuréthanes sans isocyanate

Les nouveaux monomères obtenus par dimérisation des cyclocarbonates ont été employés pour la synthèse de polyuréthanes sans isocyanate. Ces polyhydroxyuréthanes présentent des fonctions alcool sur la chaîne polyuréthane. Ces synthèses ont été réalisées en relation avec Mme Sofia Benyahya (Post-Doc IAM).

1.4.1. Dicyclocarbonates obtenus par réaction thiol-ène

Les dicyclocarbonates bis-AC et bis-AGC ont été utilisés pour synthétiser respectivement les polyhydroxyuréthanes PHU-bis-AC et PHU-bis-AGC¹². La polyaddition des bis-AC et bis-AGC a été réalisée avec la 1,10-diaminodécane, notée DA10, sous argon à 75 °C pendant 48 heures dans le DMF distillé (Figure III-12). Après précipitation et séchage, les PHU ont été obtenus quantitativement.

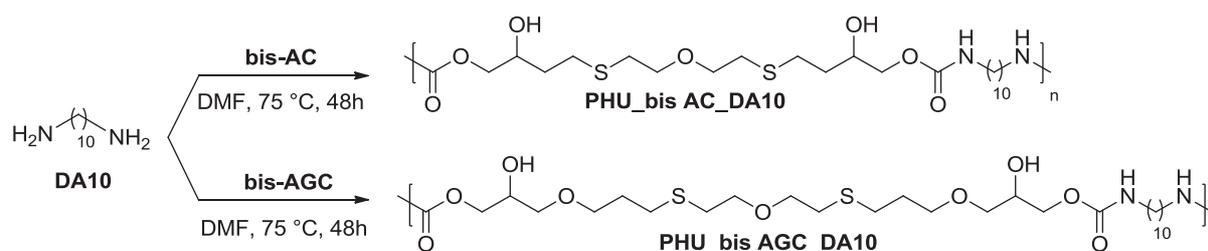


Figure III-12 : Structures idéalisées des produits de la polyaddition de DA10 et AC/AGC.

Les structures des deux polymères ont été déterminées par spectroscopie RMN ¹H et ¹³C ainsi que par IRTF. La formation de la fonction carbamate est confirmée par le signal vers 7,15 ppm sur le spectre RMN ¹H. Les deux modes d'ouverture du cycle carbonate, impliquant la formation de deux motifs avec fonction alcool primaire et/ou secondaire, ont été clairement identifiés par ces techniques. Les deux polyhydroxyuréthanes ont ensuite été caractérisés par les techniques thermiques usuelles (Tableau III-9).

Tableau III-9 : Caractéristiques thermiques des PHU obtenus à partir de dicyclocarbonates synthétisés par réaction thiol-ène.

PHU	T _g (°C)	T _{5%} (°C)	Mn (g/mol) ^a	Ip
PHU-bis-AC	-14	200	7000	1,5
PHU-bis-AGC	-31	234	9000	3,2

^aCES dans le DMF, calibrations avec standards PMMA

Concernant les valeurs de température de transition vitreuse (déterminées par AED), plus l'espaceur utilisé pour la synthèse du biscarbonate est long, plus sa T_g est basse (-15 °C). Les masses molaires sont relativement faibles mais comparables à celles obtenues dans la littérature.

L'ATG sous air permet de constater que les températures de début de dégradation du PHU-bis-AGC et du PHU-bis-AC sont respectivement égales à 249 et 227 °C. Ces valeurs sont légèrement plus faibles que celles obtenues pour les PU classiques, mais les PHU ne sont pas réticulés. Trois zones de dégradation peuvent être distinguées sur le thermogramme : pour le PHU-bis-AGC, la première zone est située entre 250 et 400 °C, dans cette zone le polymère se dégrade rapidement et perd 70 % de sa masse. Entre 400 et 480 °C, 15 % de la masse est dégradée plus lentement, et enfin de 480 °C jusqu'à 580 °C, un nouveau plateau de dégradation apparaît avec perte des 15 % restant de la masse introduite du polymère.

L'ATG réalisée sous azote pour le PHU-bis-AC ne montre pas de différence concernant le début de dégradation (227 °C sous air contre 225 °C sous azote), ce qui démontre que les premiers mécanismes de dégradation ne sont pas oxydatifs, comme dans le cas des PU classiques. A partir de 350 °C, le PHU se dégrade plus rapidement sous azote jusqu'à épuisement total de la masse introduite à 480 °C.

1.4.2. Dicyclocarbonates obtenus par réaction d'estérification ou de trans-estérification

De même que lors de la réaction d'ouverture des dicyclocarbonate bis-AG et bis-AGC par la diamine, différentes structures peuvent être rencontrées dans le cas de la réaction des dicyclocarbonates obtenus à partir des dérivés d'huiles végétales selon le mode d'ouverture du cycle (Figure III-13).

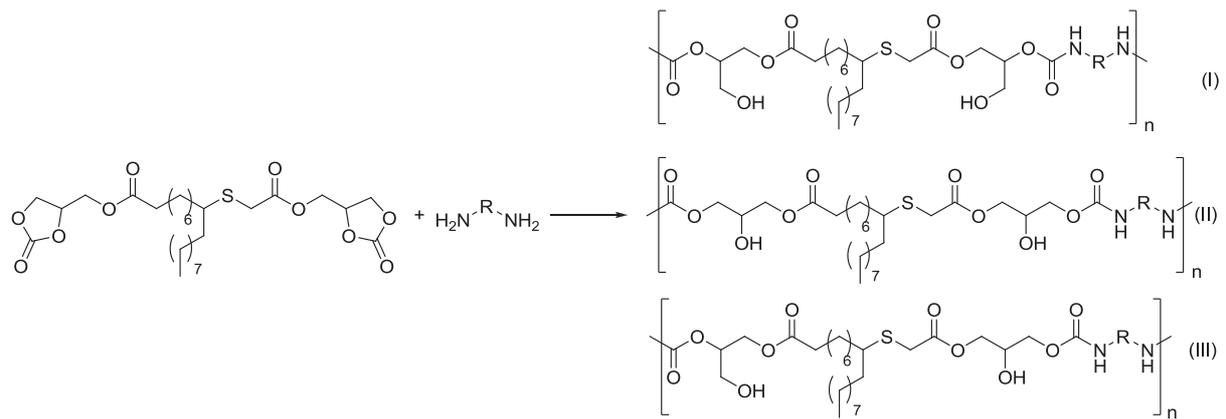


Figure III-13 : Structures possibles lors de la synthèse de polyhydroxyuréthanes à partir de dicyclocarbonates obtenus par trans-estérification.

Les PHU n'ont malheureusement pas été synthétisés à partir de ces dicyclocarbonates par manque de temps. Par rapport aux PHU synthétisés au laboratoire dans le cadre de l'étude plus générale de la réaction carbonate/amine, il est probable que les matériaux obtenus par les différents monomères proposés auraient montré des caractéristiques particulières : les dicyclocarbonates synthétisés à partir de l'acide oléique ou du mélange d'esters gras présentent des chaînes pendantes, connues pour jouer le rôle de plastifiants internes et donc diminuer la T_g des matériaux. En outre l'utilisation du dimère d'acide undécénoïque, qui présente une longue chaîne grasse régulière, devrait conduire à des PHU présentant des zones cristallines.

2. MATERIAUX SYNTHETISES A L'ECHELLE PILOTE

Ce chapitre est consacré à la synthèse de polyuréthanes à partir des polyols mis au point en laboratoire et synthétisés à l'échelle pilote par l'entreprise Specific Polymers (Figure III-14).

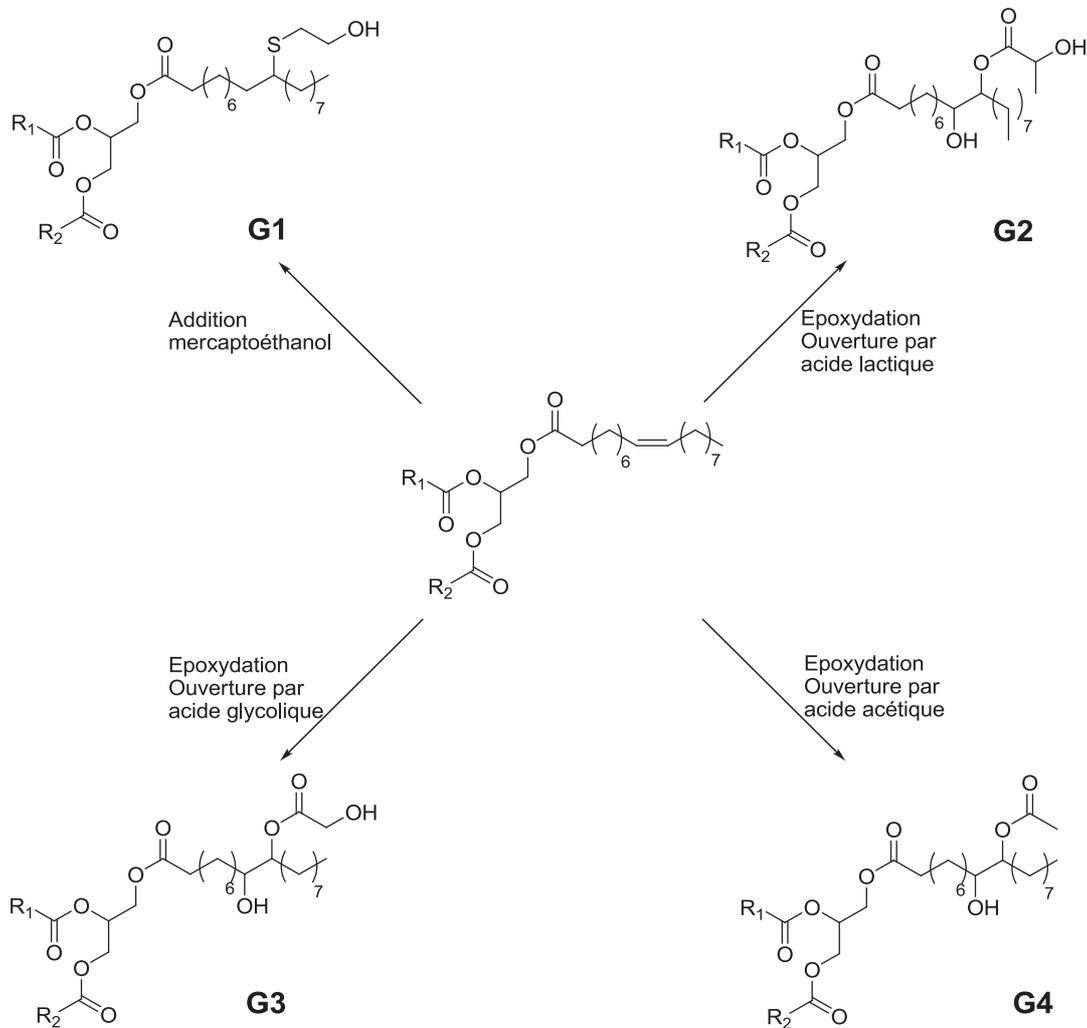


Figure III-14 : Récapitulatif des polyols synthétisés en grande quantité et testés industriellement.

Des lots de 500 g à 1 kg de ces quatre précurseurs ont été fournis, ce qui a permis d'effectuer des tests dans les laboratoires des industries partenaires, notamment des essais mécaniques, tests enrichissant considérablement les études préliminaires réalisées au laboratoire. En outre, après des essais de formulations modèles, il a été possible de tester des formulations complètes à partir des réactifs, et donc de travailler sur de véritables matériaux.

Dans l'industrie des revêtements, les formulateurs préparent et commercialisent une partie A, contenant un mélange de polyols, d'additifs, de plastifiants, de charges, de pigments, parfois de catalyseurs, et une partie B contenant l'isocyanate. Le mélange est réalisé par les applicateurs, qui ont besoin de connaître certaines caractéristiques spécifiques à ce type d'utilisation, comme la DPU (durée pratique d'utilisation), qui représente le temps nécessaire pour que la valeur de la viscosité du mélange réactif double. Ces termes seront donc utilisés dans ce chapitre qui a pour objectif d'amener à une industrialisation des produits proposés.

2.1. Propriétés des monomères

L'isocyanate utilisé est le prépolymère commercial liquide issu du MDI, appelé V2093. Le même lot a été utilisé pour la synthèse de tous les matériaux pour permettre la comparaison. Il faut rappeler que le V2093 est défini par un pourcentage d'isocyanate %NCO=30,46 % et un poids équivalent Eq. wt. égal à 137,9 g/eq, déterminé précédemment.

Les polyols ont quant à eux été caractérisés par leur masse volumique déterminée grâce à un pycnomètre, leur indice d'hydroxyle et leur %OH déterminés par RMN ^1H . Le polyol G1 correspond à une huile de soja greffée avec le mercaptoéthanol, les autres polyols correspondent à l'huile de soja époxydée ouverte par différents acides jouant le rôle de nucléophile. Ainsi, G2 résulte de l'ouverture des époxydes par l'acide lactique, G3 par l'acide glycolique et G4 par l'acide acétique (Figure III-14). Ces différents polyols permettent d'évaluer les deux modes de fonctionnalisation, ainsi que l'importance du type de fonctions hydroxyle (primaires ou secondaires). En plus des polyols synthétisés lors de l'étude, un polyol commercial a été étudié, le Desmophen 1150 (D1150), produit de référence proposé par Bayer. Ce polyol est décrit par le fournisseur comme un polyester polyéther polyol obtenu par polycondensation de cyclohexanone, de formaldéhyde et d'huile de ricin. Le Pripol 2033 est un diol commercialisé par CRODA (Figure III-15), obtenu par réduction de la fonction acide carboxylique de ces acides gras dimérisés (synthèse décrite dans la Partie I). Nous avons tenté de comparer ce diol agro-ressourcé aux polyols synthétisés dans cette étude. Hors la structure du dimère implique une très faible polarité, et une incompatibilité avec les prépolymères de MDI lorsqu'il est utilisé pur.

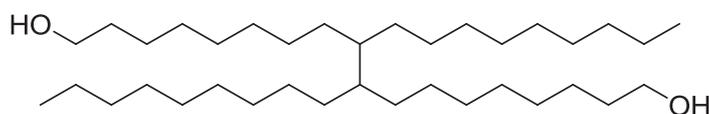


Figure III-15 : Structure du Pripol 2033.

Les cinq polyols sont solubles notamment dans le chloroforme, l'acétone, l'acétate d'éthyle, le tétrahydrofurane, le toluène et sont insolubles dans l'eau, l'hexane ou encore le cyclohexane. Les caractéristiques des polyols, détaillées dans la Partie II, sont résumées ci-dessous (Tableau III-10).

Tableau III-10 : Récapitulatif des caractéristiques des cinq polyols testés pour la formulation de PU.

Polyol	Description	μ (g/cm ²)	f	Oligo (%)	η_{polyol} (Pa.s)	Eq.wt. (g/eq)	I _A (mg KOH/g)
D1150	Polyester polyether	0,999	-	-	2,5	361,7	1,80
G1	HS + mercaptoéthanol	0,999	2,9	21	2,7	382,1	1,15
G2	HSE + acide lactique	1,042	5,3	44	47,2	328,5	3,60
G3	HSE + acide glycolique	1,054	4,9	63	221,0	276,5	2,65
G4	HSE + acide acétique	1,030	4,3	57	55,2	298,5	1,78

La fonctionnalité de G1 est inférieure à celle des autres polyols, elle est néanmoins suffisante pour permettre la synthèse de polyuréthanes réticulés. Concernant G2 et G3, la fonctionnalité maximum accessible est de 8 si toutes les fonctions époxyde sont ouvertes, cependant seulement deux groupes époxyde par molécule de triglycéride sont ouverts en moyenne (Figure III-16).

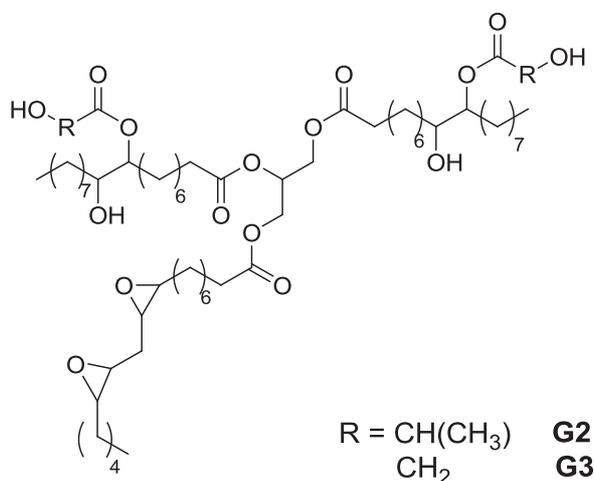


Figure III-16 : Représentation idéale des polyols G2 et G3 de fonctionnalité 4 et possédant encore 2 fonctions époxydes.

Il est à noter que les fonctions époxy rémanentes sont capables de réagir avec les isocyanates introduits lors de la formulation des polyuréthanes pour former des cycles oxazolidone. Mais cette réaction n'est pas privilégiée par rapport à la réaction alcool/isocyanate, car elle nécessite une augmentation de température. En effet, des exemples de réaction époxyde/isocyanate ont été

reportés à 200 °C sans catalyseur¹³, ou à des températures légèrement supérieures à 110 °C mais en présence de catalyseur de type imidazole¹⁴ ou amine tertiaire¹⁵. De plus, le V2093 a été introduit afin qu'il soit en quantité stoechiométrique avec 4 fonctions alcool présentes au sein des polyols. Une fonctionnalité supérieure à 4 impliquerait l'introduction d'une grande quantité d'isocyanate, composé coûteux entraînant une augmentation considérable du prix du matériau final.

Les polyols obtenus par ouverture de cycle époxy présentent une densité et surtout une viscosité nettement plus élevée que le G1. L'ordre suivant peut être observé concernant la viscosité : D1150≈G1<<G2<G4<<G3. Cette viscosité est sans doute due à la quantité d'oligomères dans les polyols, comme vu dans la Partie II.

2.2. Synthèse des matériaux

Les matériaux présentés dans la première partie de l'étude sont formulés à partir du polyol à étudier, ou d'un mélange de deux polyols, et d'un prépolymère de MDI, le V2093 (décrit dans le paragraphe 1.1.1, Partie III), dans un rapport NCO/OH égal à 1. Avant de couler les mélanges, les milieux sont agités 2 minutes exactement à la spatule. Les tests de traction, d'ATG et d'AED sont effectués sur 170 g de mélange coulé sur des plaques recouvertes de téflon d'épaisseur 0,2 cm environ, les tests de dureté sont réalisés sur 30 g du même mélange coulé dans une coupelle d'épaisseur 0,5 cm. La DPU nécessite quant à elle un mélange de 200 g dans les mêmes proportions que pour les autres tests.

2.2.1. Viscosité des mélanges

Les mélanges ont ensuite été effectués avec un ratio NCO/OH de 1/1. Comme décrit précédemment, la DPU représente le temps nécessaire pour que la valeur de la viscosité du mélange polyol/isocyanate double (Figure III-17). Lors de la mesure, l'élévation de température du milieu est noté, permettant de déterminer l'exotherme lors du début de réticulation, appelé ici ΔT (Tableau III-11).

Tableau III-11 : Résultats des analyses rhéologiques des mélanges réactionnels à partir des polyols synthétisés.

Polyol	η_{polyol}^a (Pa.s)	ΔT (°C)	DPU (min)	t_{gel} (min)
D1150	2,5	8,6	20	325
G1	2,7	7,6	22	167
G2	47,2	1,2	42	486
G3	221,0	n.d.	>48	371
G4	55,2	0,5	52	686

^adéterminée à 20°C

Le D1150 et G1 présentent des DPU voisines d'environ 20 minutes qui sont tout à fait acceptables pour les applications visées. De même, il est à noter que l'élévation de température observée (ΔT) pour les deux mélanges est similaire, avoisinant +10 °C. Le temps de réaction du polyol G2 est deux fois plus élevé, ce qui est en accord avec la réactivité plus faible des fonctions alcool secondaires qu'il présente. L'élévation de température constatée est plus faible. La réaction mettant en œuvre G3 présente une DPU encore plus élevée (>48 min). Or G3 possède des fonctions alcool primaires et secondaires, il devrait conduire à une DPU intermédiaire entre celle de G1 et celle de G2 ou G4. La présence d'acides carboxyliques retarde la réaction de formation des liaisons uréthanes, ce paramètre aurait pu expliquer la lenteur de la réaction. Mais l'indice acide I_a de G3 est similaire à celui des autres polyols. Par contre, la valeur de la DPU est peut être liée à la grande quantité d'oligomères présents dans G3, impliquant une moins bonne disponibilité des fonctions alcool. Il est à noter que la DPU du mélange obtenu à partir de G3 n'a pas pu être déterminée du fait de la valeur trop élevée de la viscosité atteinte dès 48 minutes. G4 ne possédant que des fonctions alcool secondaires encombrées, il est naturel qu'il soit à l'origine de la DPU la plus élevée (52 minutes).

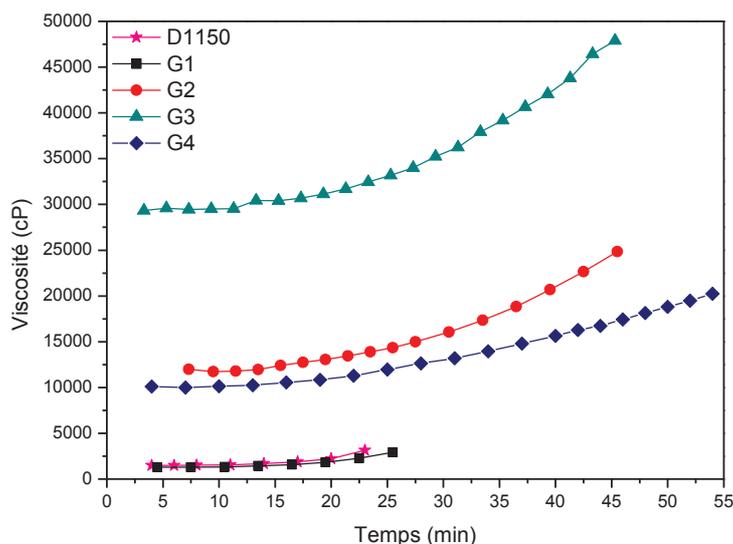


Figure III-17 : Détermination de la DPU pour les mélanges Voramer 2093/polyol D1150, G1, G2, G3 et G4.

La DPU est une mesure extrêmement importante pour les utilisateurs des polyuréthanes qui doivent mélanger partie A et partie B puis appliquer le mélange sur des surfaces. Cette durée doit permettre à la fois une application facile avec possibilité de retoucher le revêtement, et un temps de séchage suffisamment court pour ne pas pénaliser les utilisateurs des surfaces traitées pendant trop longtemps. Une autre grandeur définit le temps de prise du matériau de manière plus complète : le temps de gel.

Le temps de gel est déterminé comme décrit dans la Partie IV. Le temps de gel du mélange élaboré à partir de G1 (Figure III-18) est de 167 minutes, valeur proche des temps de gel mesurés sur les mélanges à partir des esters pseudo-téléchéliques. Les mélanges élaborés à partir de G2, G3, G4 présentent en revanche des valeurs de temps de gel plus élevés (entre 370 et 690 minutes). Or si G1 est un polyol synthétisé par couplage thiol-ène, à l'instar des esters diols, les polyols G2, G3 et G4 sont obtenus par ouverture du cycle oxirane d'une huile époxydée par un acide. Il semble donc en première approche que le temps de gel soit intimement lié à la structure moléculaire des précurseurs mis en œuvre. Pour les polyols résultant de l'ouverture des fonctions époxyde, le temps de gel évolue dans l'ordre $G4 > G2 > G3$. Il est possible que ce classement soit en lien avec le type de fonctions hydroxyle présentes au sein des polyols.

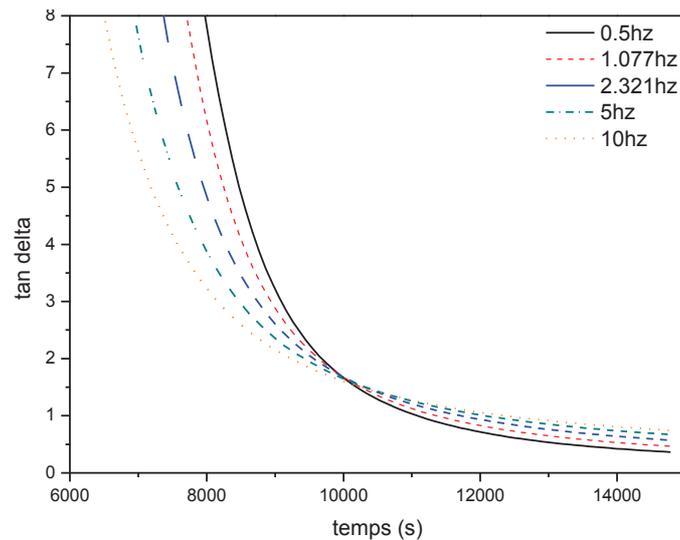


Figure III-18 : Détermination du temps de gel par rhéologie pour le mélange polyol G1/ Voramer 2093 à 20 °C avec un balayage de fréquences de 0,5 à 10 Hz.

En effet, alors que G3 possède des fonctions alcool primaires et secondaires, G2 et G4 possèdent uniquement des fonctions alcool secondaires moins réactives. En outre, dans le cas de G4 ces fonctions sont très encombrées et difficiles d'accès a priori, ce qui peut expliquer leur faible réactivité, et donc un temps de gel très élevé.

Il est étonnant de constater que le D1150, qui présente une DPU, une viscosité et une densité proche de celle de G1, possède un temps de gel deux fois plus long que ce dernier. L'hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène est que le D1150 pourrait porter deux types de fonctions alcool. Les alcools primaires réagissent rapidement, et sont responsables de l'augmentation de viscosité rapidement après le début du mélange avec le diisocyanate, d'où une DPU faible. Un temps plus long est nécessaire aux alcools secondaires pour réagir à leur tour et former le réseau réticulé, ce qui implique un temps de gel élevé.

2.2.2. Dureté

Une partie des mélanges est coulée dans une coupelle et maintenue à 23 °C, leur dureté Shore est suivie dans le temps afin de déterminer à quel moment le matériau acquiert ses propriétés finales. Toutes les formulations réalisées atteignent leur dureté finale au bout de 7 jours environ (Figure III-19). Le temps de prise de G4 paraît plus long puisqu'après 24 h, il a atteint seulement 25 % de sa dureté finale. Il est à noter que les duretés reportées ici sont des duretés Shore D, permettant de mesurer tous les échantillons dans une gamme acceptable de valeur.

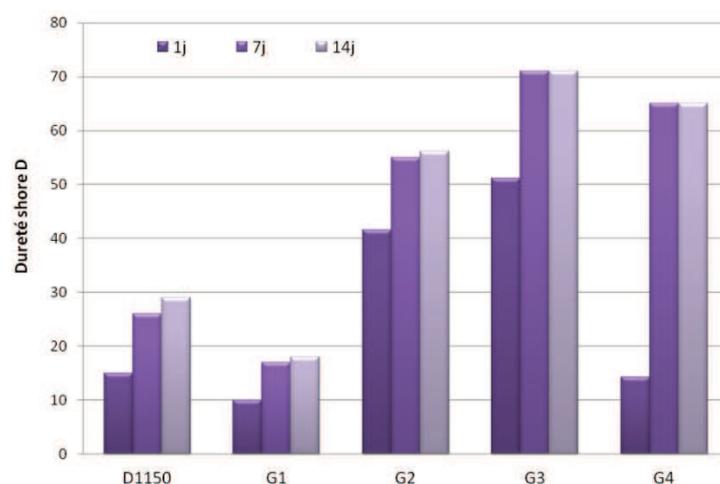


Figure III-19 : Evolution des duretés Shore D des matériaux au cours du temps.

Au niveau de leur dureté finale, les polyols conduisent au classement suivant : PU-G1<PU-D1150 <<PU-G2<PU-G4<PU-G3. Or G1 présente une fonctionnalité moins élevée que G2 ou G3, expliquant en grande partie la souplesse du réseau formé. Concernant G2, G3 et G4, ils possèdent une fonctionnalité équivalente. La quantité d'oligomères présents dans les trois polyols est peut être responsable de la dureté des différents polyuréthanes, des réticulations supplémentaires sont en effet à prendre en compte.

2.2.3. Analyses thermiques

Une fois que les matériaux sont stables, c'est-à-dire après au moins 7 jours à température ambiante, ils sont étudiés par ATG/AED afin de déterminer leurs propriétés physico-chimiques (Tableau III-12).

Tableau III-12 : Récapitulatif des caractéristiques thermiques des polyuréthanes obtenus à partir des quatre nouveaux polyols et du polyol commercial.

Polyuréthane	T_g^a (°C)	T_{max}^b (°C)	$T_{5\%}^b$ (°C)		Résidu 500 °C ^b (%)	
			air	N ₂	air	N ₂
PU-D1150	21	376	271	275	23	6
PU-G1	2	376	288	293	21	8
PU-G2	52	379	295	298	24	10
PU-G3	47	383	300	301	27	12
PU-G4	43	383	293	294	24	10

^adéterminé par AED, ^bdéterminé par ATG

L'AED permet de déterminer la température de transition vitreuse, celle-ci augmente avec la fonctionnalité des polyols. Ainsi PU-G1 est à l'état caoutchoutique à température ambiante alors que PU-G2 et PU-G3 sont à l'état vitreux. En effet, G2 et G3 ont tous deux une fonctionnalité équivalente de 4, donnant des T_g proches. Les matériaux présentent en outre des transitions assez larges, dues à l'hétérogénéité des polyols. Il est à noter que les polyuréthanes sont a priori totalement amorphes, aucune température de fusion/cristallisation n'étant détectée.

Les analyses ATG ont été effectuées à 10 °C/min entre 20 et 500 °C sous azote et sous air (Figure III-20). Le PU-D1150 se révèle légèrement moins stable thermiquement que l'ensemble des PU obtenus à partir des polyols agro-ressourcés, et ce quelle que soit l'atmosphère utilisée. Le PU-D1150 présente en effet une T_{5%} plus faible que les autres polyuréthanes. Le PU-G1 est légèrement moins stable que ses homologues PU-G2 et PU-G3, probablement du fait de sa plus faible réticulation. En effet, la densité de réticulation est un paramètre fondamental de la tenue thermique des polyuréthanes. Plus le réseau polymère est réticulé, plus l'énergie à fournir pour le démanteler est importante.

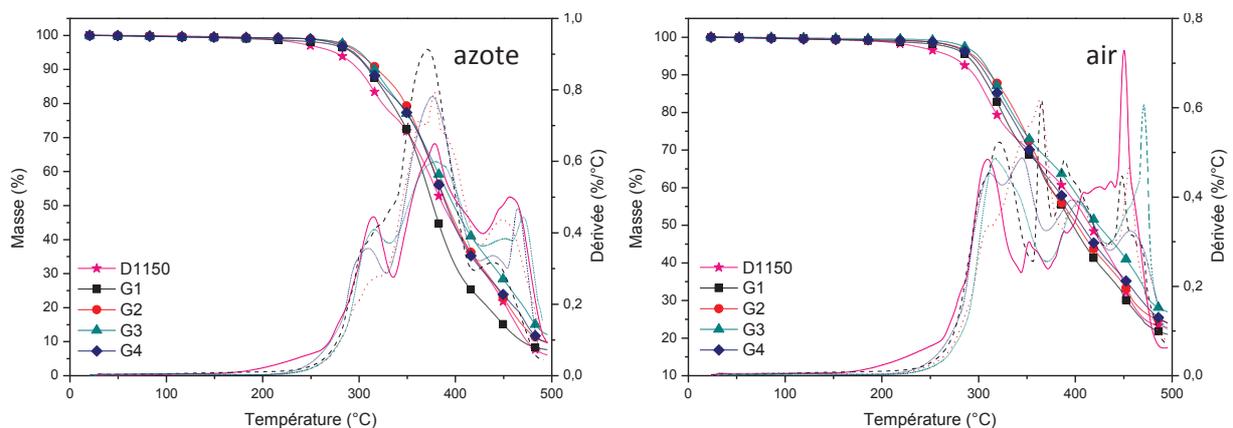


Figure III-20 : Thermogrammes sous azote des mélanges Voramer 2093/polyols D1150, G1, G2, G3, G4 à 10 °C/min.

Comme dans le cas des PU obtenus à partir d'huiles végétales hydroxylées par les voies photochimiques et thermiques, les observations ne permettent pas de corroborer les observations dégagés par Petrovic. L'influence du taux de réticulation, du type de fonction alcool, ou de la concentration en uréthanes n'ont pas d'effet dans notre cas, étant donnée la similitude des thermogrammes obtenus pour les différents polyols agro-ressourcés.

Comme nous l'avons vu précédemment, sous azote, tous les matériaux présentent une décomposition thermique en trois phases commençant approximativement à 275 °C. Sous air, la dégradation emprunte une voie plus complexe. De plus, entre 300 °C et 500 °C la perte de masse est moins importante sous air que sous azote. Par exemple, la perte de masse du PU-G4 entre 300 et 500 °C s'élève à 84 % sous azote, alors qu'elle n'est que de 69 % sous air. Concernant le résidu à 500 °C, sous azote le pourcentage de résidu est proche de 10 % alors que sous air, le résidu est toujours supérieur à 20 % (Figure III-20). Là encore, il n'est pas possible de corrélérer ce résidu avec le taux d'isocyanate introduit dans les formulations comme le suggère Javni et al.³, celui-ci étant compris entre 27 et 29 % massique pour tous les échantillons.

2.2.4. Analyses mécaniques

Les matériaux ont été caractérisés par des tests de traction à -10 °C, 23 °C et 50 °C (Figure III-21). L'allongement maximum (ϵ_R), la force à la rupture (σ_R) ainsi que le module d'Young (E) ont été mesurés. Les valeurs communiquées représentent la moyenne sur trois éprouvettes.

Les propriétés mécaniques des matériaux varient de manière spectaculaire aux environs de la T_g . On distingue trois comportements :

- $T < T_g$ le module d'Young élevé caractérise l'état vitreux et reflète les forces cohésives du matériau,
- $T_g \pm 20$ °C, le module d'Young diminue de 2 ordres de grandeur,
- $T > T_g$ il s'agit plutôt d'un état caoutchoutique, caractérisé par de faibles valeurs de E reflétant la libération de mouvements translationnels au sein du polymère.

Dans notre cas, étant données les T_g des matériaux, PU-D1150 devrait se trouver dans la zone de transition pour l'ensemble des essais, PU-G1 est a priori dans la zone de transition puis présente des caractéristiques d'élastomères à 50 °C. Quant aux PU-G2 à G4, ils devraient avoir les caractéristiques de l'état vitreux jusqu'à 23 °C.

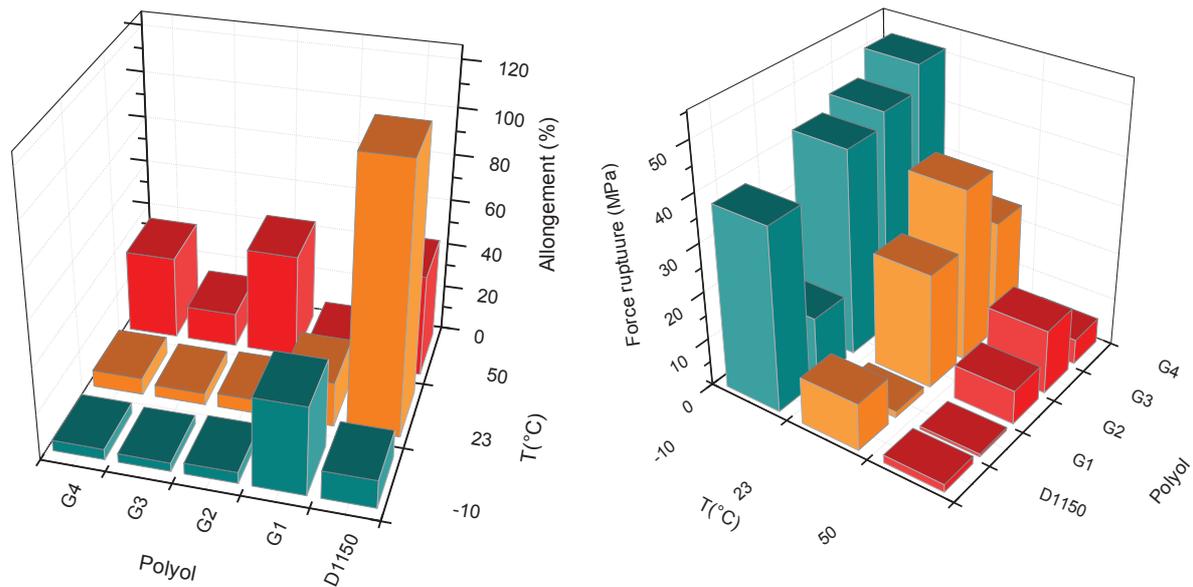


Figure III-21 : Allongement et force à la rupture des différents polyuréthanes à -10 °C, 23 °C et 50 °C lors des tests de traction.

Le D1150 et le G1 sont en effet des polyols donnant accès à des matériaux souples. A température ambiante, le D1150 confère plus de tenue mécanique que le G1, qui donne un matériau plus déchirable (Figure III-21). A -10 °C, le PU-D1150, dont la T_g est d'environ 20 °C, devient cassant. Le PU-G1 est quant à lui plus étirable, sa T_g proche de 0 °C explique ce meilleur comportement. A 50 °C, les deux matériaux perdent leurs propriétés.

G2, G3 et G4 conduisent à des matériaux de type rigide. A température ambiante ainsi qu'à -10 °C, ils présentent de faibles taux d'allongement, la résistance à la rupture étant élevée (>20 MPa à 23 °C). A 50 °C, les T_g des matériaux sont atteintes et le comportement devient celui d'un matériau souple, avec un meilleur allongement maximum et une résistance beaucoup plus faible (<10 MPa) (Figure III-22). Ces observations sont donc cohérentes avec la théorie.

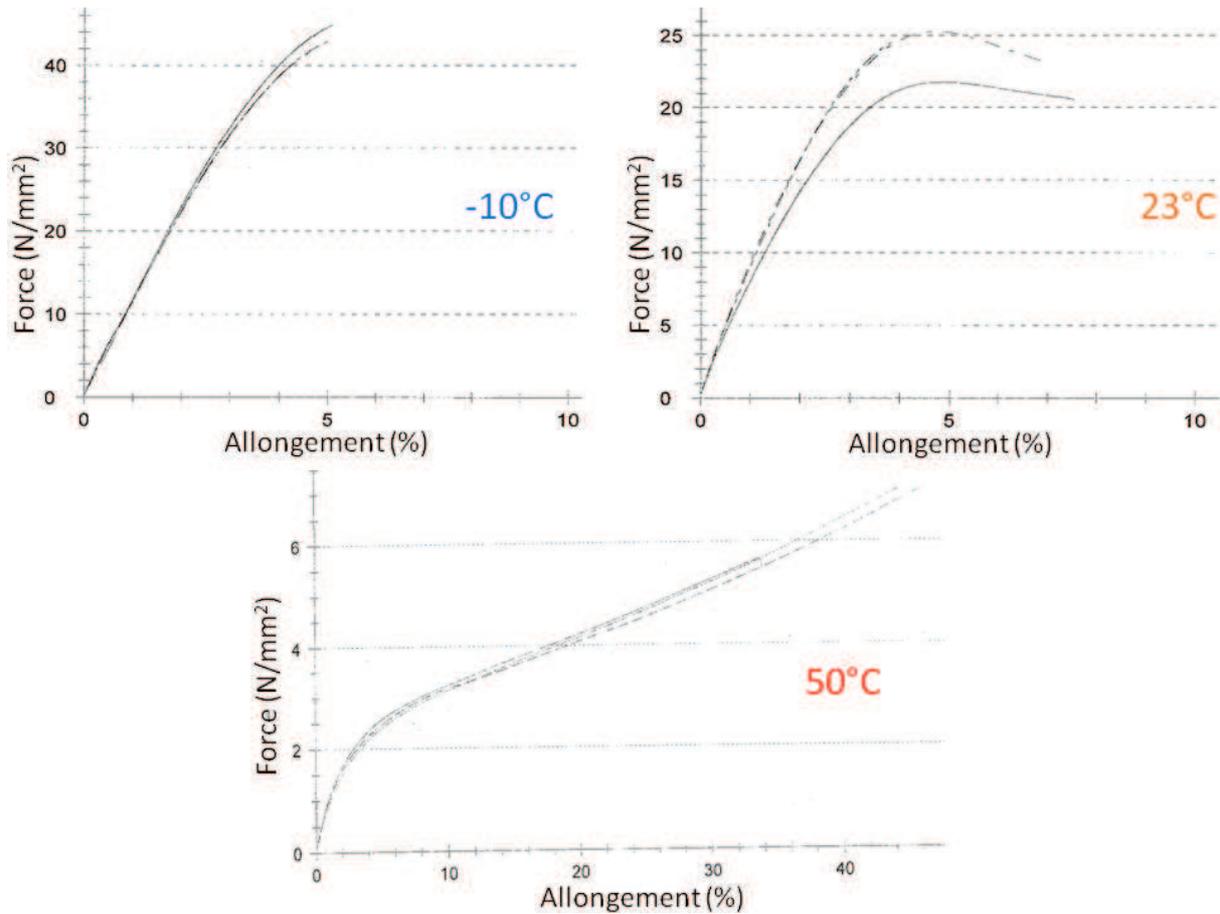


Figure III-22 : Evolution des courbes de traction de PU-G2 en fonction de la température

Des tests de gonflement dans le toluène ont été menés sur les matériaux synthétisés. Les taux d'insolubles ont également été déterminés lors de ces tests (Tableau III-13).

Tableau III-13 : Résumé des tests de traction, taux de gonflement et d'insoluble effectués à 23 °C sur les formulations à partir des cinq polyols.

PU	T_g (°C)	ϵ_R 23 °C (%)	σ_R 23 °C (MPa)	E 23 °C (N/mm ²)	TI (%)	TG(%)
PU-D1150	21	116,3	9,8	64	93,8	85,0
PU-G1	2	19,7	1,3	7	95,5	65,2
PU-G2	52	6,1	23,9	954	97,2	60,2
PU-G3	47	5,2	35,9	1284	99,9	36,5
PU-G4	43	7,4	23,7	977	97,5	53,2

Les matériaux synthétisés à partir des nouveaux polyols présentent une fraction soluble inférieure à 5 % massique, valeur légèrement plus faible que le PU-D1150, ce qui indique une bonne réticulation. Concernant les taux de gonflement, PU-D1150 présente le taux le plus élevé, ensuite viennent PU-G1>PU-G2>PU-G4>PU-G3 (Tableau III-13). G1 possède une fonctionnalité inférieure aux autres polyols, il est donc logique qu'il présente un taux de gonflement important. Mais la différence entre PU-G1 et les matériaux à base de polyols issus de l'ouverture des fonctions époxyde ne reflète pas la différence de fonctionnalité importante qu'il existe entre ces polyols. Il faut ici rappeler que tous les groupements hydroxyle des polyols G2, G3 et G4 n'ont pas été utilisés pour construire le réseau réticulé, leur présence au sein du matériau limite l'insertion du toluène. Petrovic et col. ont reporté des fractions solubles inférieures à 3 % et des taux de gonflement compris entre 80 et 95 % dans le toluène pour différentes huiles fonctionnalisées par ouverture des époxydes par le méthanol. Ils ont démontré que ce taux de gonflement augmente avec la diminution de la fonctionnalité des huiles ¹⁶. Le même groupe a obtenu des taux de gonflement supérieurs à 80 % dans le cas d'huiles végétales hydroformylées et des fractions solubles supérieures à 2 % ¹⁷. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus dans le cadre de notre étude.

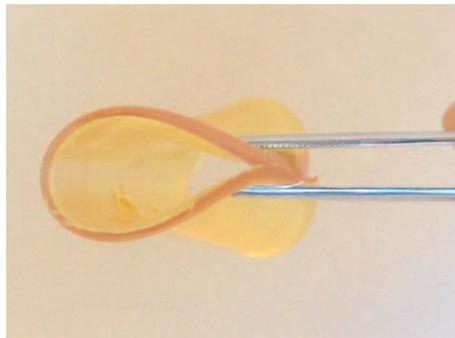


Figure III-23 : Illustration de la flexibilité des matériaux obtenus à partir de G1.

La fonctionnalisation par couplage thiol-ène est donc plutôt adaptée à la synthèse de matériaux souples (Figure III-23), utiles pour des applications de type revêtements de terrains de jeu, alors que la fonctionnalisation par ouverture d'époxyde mène à des matériaux durs, appropriés pour des revêtements de sols industriels par exemple.

2.2.5. Optimisation de la formulation de matériaux

Des mélanges ont été réalisés entre G1 et G2 et le D1150 afin d'identifier le ratio conférant les meilleures propriétés à un matériau totalement formulé. Ainsi, les pourcentages 20/80, 50/50, 80/20 ont été testés.

Concernant la température de transition vitreuse des différents grades, les résultats obtenus dans la pratique montrent une évolution linéaire de la T_g avec le pourcentage de D1150 introduit dans la partie A (Figure III-24). Ainsi, l'introduction du polyol commercial dans des formulations G1 va permettre une augmentation proportionnelle de la T_g du matériau, alors qu'elle permettra la diminution de la T_g dans les formulations à base de G2.

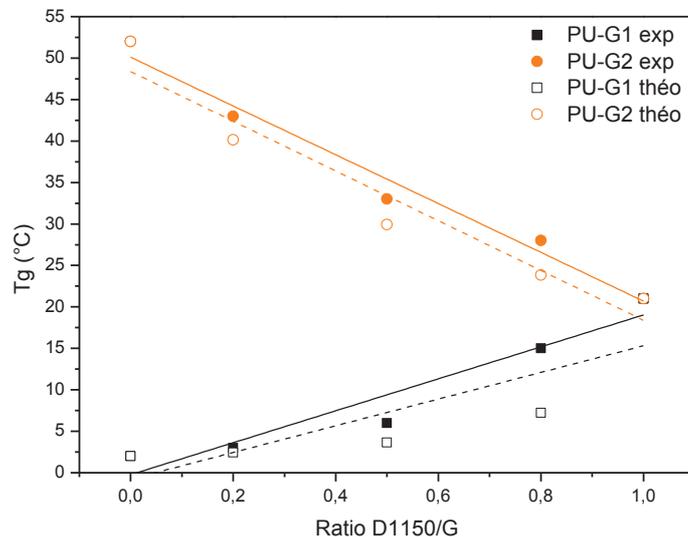


Figure III-24 : Evolution de la température de transition vitreuse expérimentale et théorique pour les mélanges de polyols D1150/G1 et D1150/G2.

La loi de Fox-Flory permet de prévoir la T_g de copolymères homogènes. Dans notre cas, cette loi rend moins fidèlement compte des résultats expérimentaux que la modélisation linéaire ($r^2=0,92$ pour G1 et $r^2=0,98$ pour G2). Il est cependant intéressant de constater que les pentes des droites moyennes des deux linéarisations sont quasiment équivalentes.

Au niveau des propriétés mécaniques, l'introduction de D1150 permet dans les deux cas d'augmenter l'allongement maximum des polyuréthanes formés (Figure III-25). Le PU-D1150 pondère ainsi le caractère déchirable des PU-G1, et limite le caractère cassant des PU-G2.

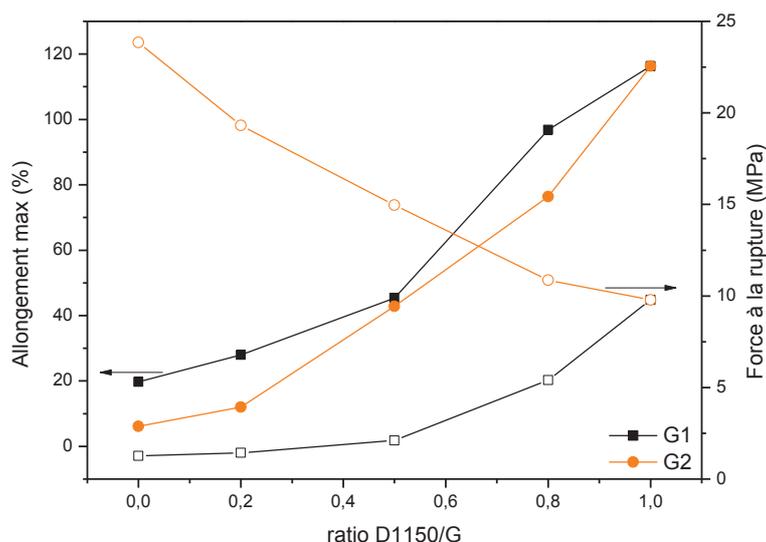


Figure III-25 : Résultats des tests de traction à 23 °C des polyuréthanes obtenus à partir des mélanges de polyols D1150/G1 et D1150/G2 avec le V2093.

Ces caractérisations ont permis d'identifier les ratios 80/20 en D1150/G1 (M-G1) et 50/50 en D1150/G2 (M-G2) qui se révèlent prometteurs pour un matériau souple dans le premier cas, rigide dans le second. Deux formulations ont donc été réalisées. La composition exacte des formulations ne sera pas détaillée ici, car elles sont fondées sur des formulations commerciales de l'entreprise Resipoly Chryisor. Les parties A de ces formulations sont obtenues par mélange de deux polyols (le D1150 et le polyol agro-ressourcé) et de débullant. Après 10 minutes de mélange à l'agitateur mécanique, les pigments et les charges sont incorporés au fur et à mesure. L'agitation est alors maintenue 20 minutes. Enfin un débullant et un anti-sédimentation sont ajoutés et le mélange est agité 15 minutes supplémentaires. La partie B est quant à elle composée uniquement d'un prépolymère d'isocyanate sur base MDI. Les parties A et B sont ensuite mélangées 2 minutes à la spatule, la partie A représentant entre 70 et 80 % en poids du mélange final. Les matériaux obtenus à partir G1 (M-G1) et G2 (M-G2) ont été analysés par ATG, AED, dureté Shore et tests de traction (Tableau III-14).

Tableau III-14 : Caractéristiques des formulations proposées pour G1 et G2.

Matériau	T _g (°C)	Dureté Shore	T _{5%} ^b air/N ₂ (°C)	Résidu 500 °C air/N ₂ (%)	ε _R 23 °C (%)	σ _R 23 °C (MPa)	E 23 °C (N/mm ²)
M-G1	2	59 (A)	244/246	35/23	70,3	2	5
M-G2	45	80 (D)	288/285	48/38	2,4	664	2448



Figure III-26 : Coupelle de dureté

Shore de M-G1

Comme prévu, M-G1 (Figure III-26) présente toutes les caractéristiques d'un matériau souple et ductile, avec une T_g faible, un allongement important et un faible module d'Young. Contrairement au PU-G1, le matériau n'est pas déchirable et résiste à des contraintes mécaniques importantes. La formulation à partir de G1 permet donc l'obtention de matériaux souples intéressants. G1 représente 9 % en masse de la formulation globale, et 15,5 % des polyols introduits. Ce pourcentage peut être augmenté en optimisant la formulation.

Au contraire, M-G2 (Figure III-27) présente toutes les caractéristiques d'un matériau dur et cassant, avec une T_g supérieure à 40 °C, un allongement très faible et un module d'Young supérieur à 500 N/mm². Par rapport au PU-G2, la formulation a permis d'augmenter encore le caractère dur du matériau. La formulation à partir de G2 permet donc l'obtention de matériaux durs intéressants. Un test de résistance à la chute d'objet pourrait compléter cette caractérisation. G2 représente 27 % en masse de la formulation globale, et 50 % des polyols introduits. Ce pourcentage peut être augmenté en optimisant la formulation.



Figure III-27 : Plaque pour traction
de M-G2

3. COMPARAISON AVEC LES PU BIOSOURCES DECRITS DANS LA LITTERATURE

De nombreux exemples de polyuréthanes issus de ressources renouvelables sont présentés dans la littérature. Il est intéressant de comparer les matériaux synthétisés avec ceux obtenus à partir d'autres méthodes de fonctionnalisation des huiles végétales, afin d'identifier leurs défauts et leurs points positifs par rapport aux autres produits proposés par la recherche académique.

Petrovic et col. ont notamment beaucoup travaillé sur la synthèse de polyuréthanes à partir d'huiles végétales fonctionnalisées, leur revue offre un intéressant récapitulatif de leurs travaux ¹, dont les conclusions sont reprises également par Sharma et col.¹⁸. De manière générale, plusieurs tendances peuvent être tirées de ces observations :

- La variation de %OH pour des polyols de même morphologie a un impact important sur les propriétés physico chimiques des polyuréthanes synthétisés, puisqu'elle influence la densité de réticulation. Plus cette dernière augmente, plus la T_g augmente (+50 °C dans le cas d'ouverture d'époxy par le méthanol sur différentes huiles), la résistance à la rupture augmente (+45 MPa dans le même cas de figure), et l'allongement maximum diminue (-150 %).
- Le ratio NCO/OH permet également de modifier la densité de réticulation. Ainsi, une étude a démontré que la température de transition vitreuse varie linéairement avec le ratio NCO/OH. Une augmentation de la densité de réticulation induit de plus une amélioration de la tenue thermique des matériaux.
- L'isocyanate utilisé lors de la formulation permet également de moduler les propriétés des matériaux. Ainsi, les T_g varient comme prévu selon l'ordre suivant : triisocyanate aromatique >>MDI>RMDI>IPDI=TDI>>triisocyanate aliphatique>>HDI. Le même classement peut être donné pour la résistance à la rupture. L'élongation donne l'ordre opposé, avec une élongation de plus de 50 % pour le HDI et ses triisocyanates, et des élongations inférieures à 10 % pour les matériaux cassants.
- Les chaînes pendantes au sein du polyol agissent comme plastifiants, réduisant la T_g (-30 °C sur des produits issus d'ozonolyse), la résistance à la rupture (-20 MPa) et augmentant l'allongement maximum (+150 %). Cependant, pour des huiles de degré d'insaturation équivalent, une différence dans la distribution des acides gras n'implique pas de différence notable dans les propriétés physico-chimiques des polyuréthanes.
- La présence de fonctions hydroxyle primaires entraîne une meilleure tenue thermique ainsi qu'un temps de gel plus faible.

Plus spécifiquement, il est possible de comparer les polyols obtenus par fonctionnalisation des huiles végétales. Cette comparaison est effectuée exclusivement pour les résines polyuréthanes obtenues par réaction avec le MDI pur ou modifié, avec un ratio NCO/OH compris entre 1 et 1,05.

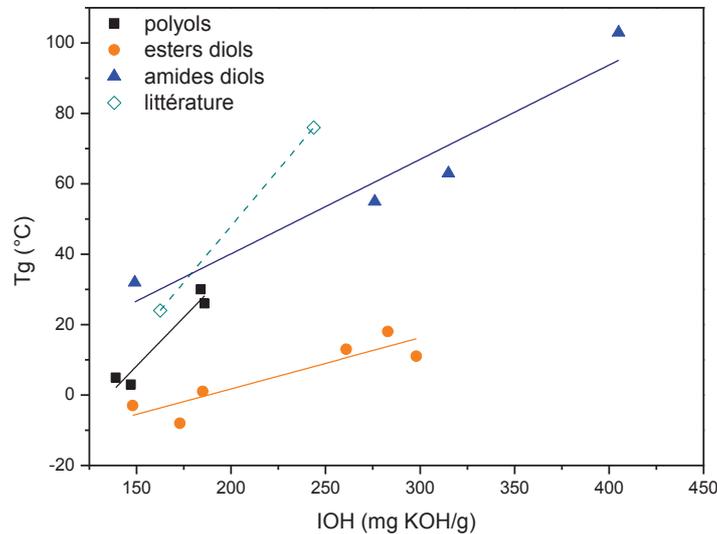


Figure III-28 : Etude de la température de transition vitreuse de polyuréthanes en fonction de l'indice d'hydroxyle des polyols utilisés dans leur formulation, résultats expérimentaux et bibliographiques ¹.

Concernant la dépendance de la température de transition vitreuse à l'indice d'hydroxyle des polyols, les résultats obtenus dans cette étude se rapprochent des conclusions de Petrovic et col.¹ sur différentes huiles végétales fonctionnalisées par ouverture d'époxyde par le méthanol (Figure III-28). La linéarisation pour les polyols obtenus par addition de mercaptoéthanol sur des huiles végétales brutes, pour les esters polyols et pour les amides polyols représente assez fidèlement les résultats expérimentaux ($r^2 > 0,85$). Il est intéressant de constater que la pente de la linéarisation correspondant aux polyols est supérieure à celles des linéarisations des diols. Ce qui signifie qu'une augmentation d'indice d'hydroxyle pour les polyols a plus d'impact puisqu'elle reflète une augmentation de la fonctionnalité du triglycéride, et donc de la densité de réticulation du matériau.

Les polyols issus de l'huile de ricin ¹⁹, ou de ses dérivés obtenus par polymérisation par estérification ^{19, 20} (Es-pricin) ou par ouverture d'époxyde ²¹ (Ep-p), donnent les T_g les plus basses (Figure III-29). Ce polyol d'origine naturelle a également été modifié pour conduire à un isocyanate difonctionnel (DI-iso) qui, polycondensé, présente également une T_g faible ²². Les diesters synthétisés dans notre étude (DED) conduisent également à des matériaux de faible T_g (Figure III-29). Ces PU de T_g inférieure à 0 °C

sont adaptés à des applications pour élastomères, comme les adhésifs ou les semelles de chaussure par exemple.

Les PU obtenus à partir des monoesters (MED) proposés dans cette étude affichent quant à eux des T_g proches de la température ambiante. G1 fait également partie de cette classe de polyols. En outre, l'obtention de polyoxazolines fonctionnalisées par addition de mercaptoéthanol (Es-polyoxaz) donne un matériau de T_g égale à 23 °C²³. Le greffage de thiols conduisant à des polyesters polyols permet de viser des PU présentant des T_g comprises entre 0 °C et 20 °C. Ces matériaux sont utilisables dans le domaine des revêtements souples notamment.

Les méthodes d'hydrogénation d'huile de soja époxydée²⁴ (Ep-H2), d'ozonolyse²⁵ (DI-ozo), d'hydroformylation²⁶⁻²⁸ (DI-hydrof), et d'ouverture de cyclocarbonates^{29, 30} (Ep-carbonat) permettent d'obtenir des T_g intermédiaires comprises entre 20 et 40 °C.

Enfin, pour atteindre des T_g supérieures à 50 °C, il est intéressant d'utiliser la méthode d'ouverture d'huiles époxydées pour la fonctionnalisation des huiles, que ce soit par des halogénés²⁴ (Ep-HCl, Ep-HBr), des acides³¹ (Ep-lactiq) ou par le méthanol^{16, 32-34} (Ep-MeOH). Les amides polyols obtenus dans notre étude (MAD et DAD) permettent également d'atteindre des températures de transition vitreuse élevées malgré leur faible fonctionnalité. La fabrication de pièces moulées pour l'industrie automobile, comme les pare-chocs, sont des applications envisageables pour les thermoplastiques obtenus à partir de ces polyols.

Il est à noter que les tendances sont données à titre indicatif. Nous avons en effet montré lors de notre étude qu'il est possible d'atteindre une large gamme de polyuréthanes à partir d'un même polyol en modifiant la formulation du matériau. Par exemple, l'ozonolyse de la trioléine (DI-ozo m), une huile modèle, conduit à un triol sans chaîne pendante et permet d'obtenir un PU arborant une T_g supérieure à 50 °C selon Petrovic et col.²⁵, et égale à 15 °C selon Kong et col.³⁵. Il s'agit donc de règles générales visant à aider le chimiste dans son choix de la méthode de fonctionnalisation.

G2 a normalement une structure identique à Ep-lactic, ils présentent respectivement des fonctionnalités de 4 et 4,2. Le ratio NCO/OH a été modifié entre 0,63 à 1,05 lors des travaux de Miao, les T_g obtenues varient de 31 °C à 96 °C respectivement. Lors des tests de réticulation effectués par Specific Polymers, G2 a été considéré comme comportant 4 ou 6 fonctions hydroxyle, et le diisocyanate a été introduit en quantité 1,05 dans les deux cas. Les matériaux obtenus étaient bien réticulés et le second était évidemment plus rigide que le premier. Il est donc important de rappeler que dans le cas de l'étude à grande échelle, l'isocyanate a été introduit en défaut par rapport aux

polyols G2 et G3 par soucis de coût et pour faciliter la comparaison avec G4. Ceci explique T_g relativement faible de PU-G2 observée dans notre cas, T_g qui reste dans la gamme obtenue par Miao et col.³¹.

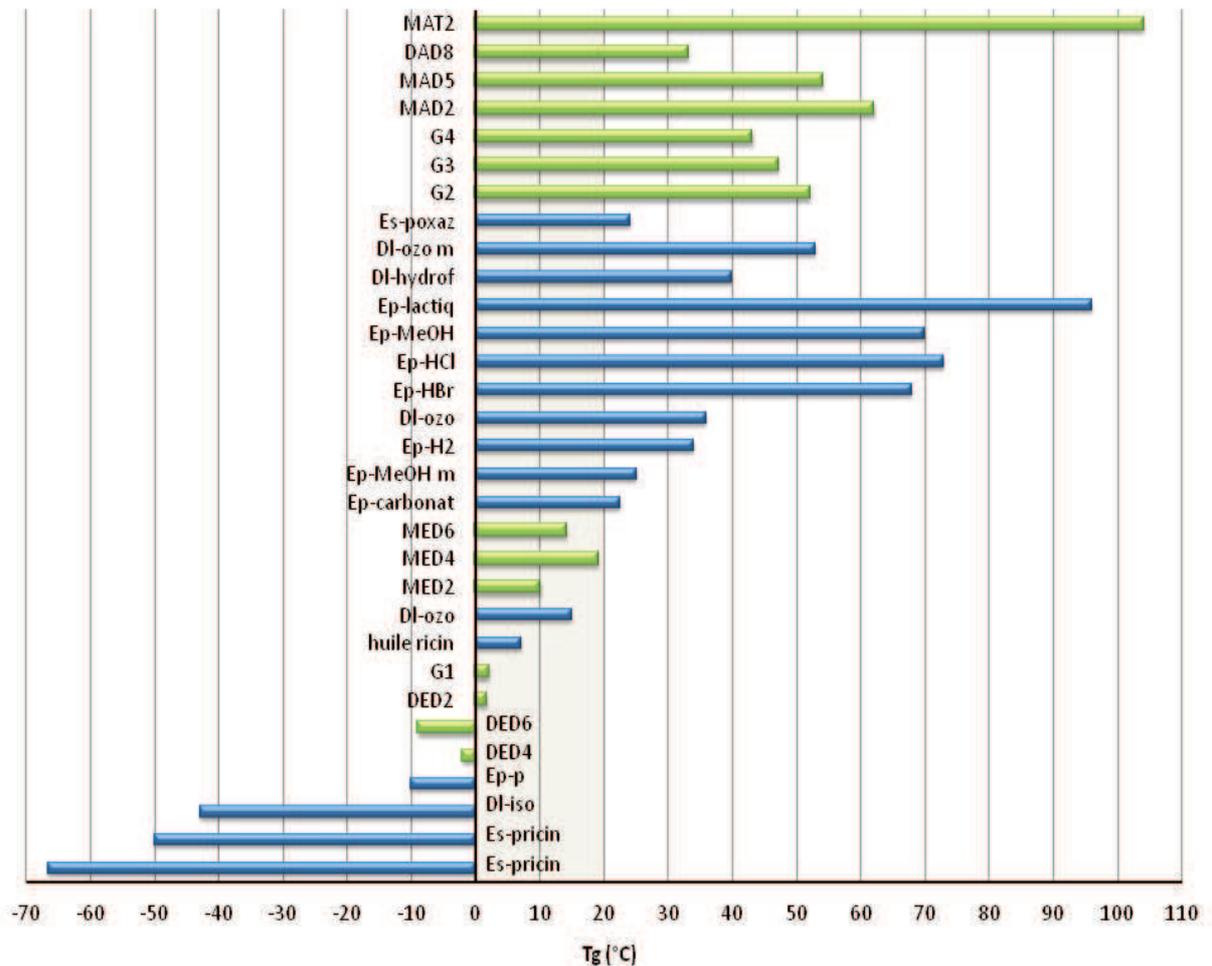


Figure III-29 : Comparaison des températures de transition vitreuse de polyuréthanes obtenus à partir d'huiles végétales fonctionnalisées et d'isocyanate sur base MDI (déterminées par AED).

Les matériaux souples et ductiles sont obtenus à partir d'huile de ricin polymérisée, d'huile végétale porteuse de cyclocarbonates, d'huile ayant subi une ozonolyse (Figure III-30). De même, la polyoxazoline fonctionnalisée permet d'obtenir un allongement de plus de 200 %. Le DL-iso, qui ne figure pas sur le schéma, présente là encore des propriétés atypiques avec un allongement maximum de plus de 400 %. Le G1 fait également partie des polyols permettant la synthèse de matériaux ductiles.

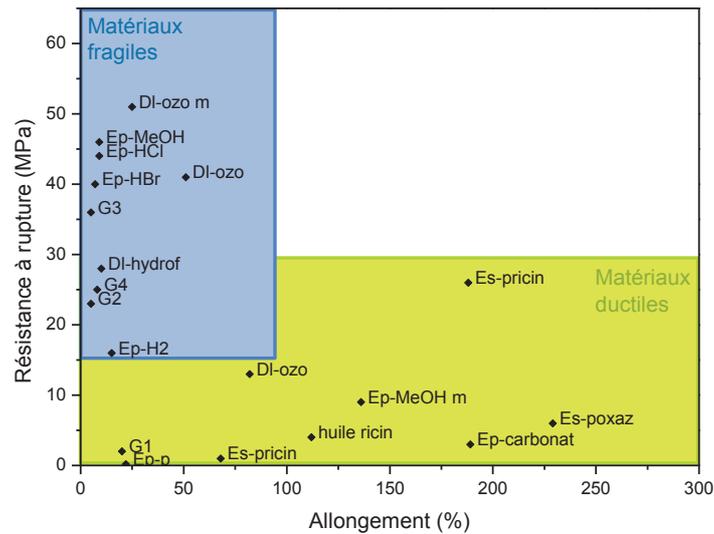


Figure III-30 : Comparaison de l'allongement maximum et de la résistance à la rupture de polyuréthanes obtenus à partir d'huiles végétales fonctionnalisées et d'isocyanate sur base MDI.

Les matériaux fragiles et durs sont obtenus grâce aux huiles végétales dont le cycle époxy a été ouvert par un nucléophile (dont G2 et G3) ou hydrogéné, grâce aux huiles hydroformylées ou à la trioléine ozonolysée. Ces matériaux rigides présentent tous un module d'Young supérieur à 500 N/mm².

CONCLUSION

Les précurseurs synthétisés dans la Partie II ont permis d'obtenir des polyuréthanes partiellement agro-ressourcés présentés dans la Partie III. L'étude de ces polycondensats a mis en évidence que la nature de l'isocyanate, le ratio NCO/OH, la réticulation permettent d'atteindre des polyuréthanes de propriétés extrêmement variables, comportement expliquant l'infinité des domaines d'utilisation de cette classe de polymères. En plus de ces paramètres connus, l'écartement des fonctions réactives, la fonctionnalité moyenne, la présence de fonctions structurantes au sein des polyols sont autant de leviers permettant d'ajuster les propriétés finales des matériaux. Des formulations basées sur deux polyols agro-ressourcés ont été testées à l'échelle du kilogramme et ont montré des propriétés encourageantes. Il reste cependant de nombreux essais à effectuer avant de valider un essai à plus grande échelle.

REFERENCES

1. Petrovic, Z. S. "Polyurethanes from Vegetable Oils", *Polymer Reviews* **2008**, *48*, 109 - 155.
2. Shieh, Y. T.; Chen, H. T.; Liu, K. H.; Twu, Y. K. "Thermal degradation of MDI-based segmented polyurethanes", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 4126-4134.
3. Javni, I.; Petrović, Z. S.; Guo, A.; Fuller, R. "Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils", *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *77*, 1723-1734.
4. Chattopadhyay, D. K.; Webster, D. C. "Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes", *Progress in Polymer Science* **2009**, *34*, 1068-1133.
5. Servay, T.; Voelkel, R.; Schmiedberger, H.; Lehmann, S. "Thermal oxidation of the methylene diphenylene unit in MDI-TPU", *Polymer* **2000**, *41*, 5247-5256.
6. Katsamberis, D.; Pappas, S. P. "Catalysis of isocyanate—alcohol and blocked-isocyanate—alcohol reactions by amidines", *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, *41*, 2059-2065.
7. Arnold, R. G.; Nelson, J. A.; Verbanc, J. J. "Recent advances in isocyanate chemistry", *Chemical Reviews* **1957**, *57*, 47-76.
8. Sato, M. "The rates of reaction of 1-alkenyl isocyanates with methanol", *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3893-3897.
9. Thiele, L.; Becker, R. "Catalytic mechanisms of polyurethane formation", *Adv. Urethane Sci. Technol.* **1993**, *12*, 59-85.
10. Henry, I. 1998. *Synthèse et polymérisation de polyuréthanes acrylates à base de polybutadiène hydroxytélechélique : morphologie et propriétés*. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon
11. Javni, I.; Zhang, W.; Petrovic, Z. "Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes", *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *88*, 2912-2916.
12. Benyahya, S.; Desroches, M.; Auvergne, R.; Carlotti, S.; Caillol, S.; Boutevin, B. "Synthesis of glycerin carbonate-based intermediates using thiol-ene chemistry and isocyanate free polyhydroxyurethanes therefrom", *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 2661-2667.
13. Lu, Q.-W.; Hoyer, T. R.; Macosko, C. W. "Reactivity of common functional groups with urethanes: Models for reactive compatibilization of thermoplastic polyurethane blends", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 2310-2328.
14. Caille, D.; Pascault, J. P.; Tighzert, L. "Reaction of a diepoxide with a diisocyanate in bulk", *Polymer Bulletin* **1990**, *24*, 31-38.
15. Caille, D.; Pascault, J. P.; Tighzert, L. "Reaction of a diepoxide with a diisocyanate in bulk", *Polymer Bulletin* **1990**, *24*, 23-30.

16. Zlatanovic, A.; Lava, C.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S. "Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils", *Journal of Polymer Science, part B : Polymer Physics* **2004**, *42*, 809-819.
17. Petrović, Z. S.; Cvetković, I.; Hong, D.; Wan, X.; Zhang, W.; Abraham, T. W.; Malsam, J. "Vegetable oil-based triols from hydroformylated fatty acids and polyurethane elastomers", *European Journal of Lipid Science and Technology* **2010**, *112*, 97-102.
18. Sharma, V.; Kundu, P. P. "Condensation polymers from natural oils", *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 1199-1215.
19. Petrović, Z. S.; Cvetković, I.; Hong, D.; Wan, X.; Zhang, W.; Abraham, T.; Malsam, J. "Polyester polyols and polyurethanes from ricinoleic acid", *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *108*, 1184-1190.
20. Xu, Y.; Petrovic, Z.; Das, S.; Wilkes, G. L. "Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments", *Polymer* **2008**, *49*, 4248-4258.
21. Del Rio, E.; Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. "Biobased polyurethanes from polyether polyols obtained by ionic-coordinative polymerization of epoxidized methyl oleate", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 5009-5017.
22. Çaylı, G.; Küsefoğlu, S. "Biobased polyisocyanates from plant oil triglycerides: Synthesis, polymerization, and characterization", *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *109*, 2948-2955.
23. Del Rio, E.; Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. "Poly-2-oxazoline-derived polyurethanes: A versatile synthetic approach to renewable polyurethane thermosets", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 3069-3079.
24. Petrovic, Z.; Guo, A.; Zhang, W. "Structure and properties of polyurethanes based on halogenated and nonhalogenated soy-polyols", *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *38*, 4062-4069.
25. Petrovic, Z. S.; Zhang, W.; Javni, I. "Structure and Properties of Polyurethanes Prepared from Triglyceride Polyols by Ozonolysis", *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 713-719.
26. Guo, A.; Zhang, W.; Petrovic, Z. "Structure–property relationships in polyurethanes derived from soybean oil", *Journal of Materials Science* **2006**, *41*, 4914-4920.
27. Petrovic, Z.; Guo, A.; Javni, I.; Cvetkovic, I.; Hong, D. P. "Polyurethane networks from polyols obtained by hydroformylation of soybean oil", *Polymer International* **2008**, *57*, 275-281.
28. Guo, A.; Demydov, D.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S. "Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil", *Journal of Polymers and the Environment* **2002**, *10*, 49-52.

29. Javni, I.; Hong, D. P.; Petrović, Z. S. "Soy-based polyurethanes by nonisocyanate route", *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *108*, 3867-3875.
30. Tamami, B.; Sohn, S.; Wilkes, G. L. "Incorporation of carbon dioxide into soybean oil and subsequent preparation and studies of nonisocyanate polyurethane networks", *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *92*, 883-891.
31. Miao, S.; Zhang, S.; Su, Z.; Wang, P. "A novel vegetable oil-lactate hybrid monomer for synthesis of high-Tg polyurethanes", *Journal of Polymer Science, part A : Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 243-250.
32. Petrović, Z. S.; Zhang, W.; Zlatanić, A.; Lava, C. C.; Ilavský, M. "Effect of OH/NCO Molar Ratio on Properties of Soy-Based Polyurethane Networks", *Journal of Polymers and the Environment* **2002**, *10*, 5-12.
33. Pechar, T. W.; Sohn, S.; Wilkes, G. L.; Ghosh, S.; Frazier, C. E.; Fornof, A.; Long, T. E. "Characterization and comparison of polyurethane networks prepared using soybean-based polyols with varying hydroxyl content and their blends with petroleum-based polyols", *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *101*, 1432-1443.
34. Zlatanovic, A.; Petrovic, Z. S.; Dusek, K. "Structure and Properties of Triolein-Based Polyurethane Networks", *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 1048-1056.
35. Kong, X.; Narine, S. S. "Physical Properties of Polyurethane Plastic Sheets Produced from Polyols from Canola Oil", *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2203-2209.

IV. MATERIEL ET METHODES

1. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX POUR LA SYNTHESE DES PRECURSEURS

1.1. Couplage thiol-ène thermique du 2-mercaptoéthanol sur les huiles végétales à l'échelle pilote – Synthèse de G1

Après introduction de 400g d'huile de soja, de 20 g d'AIBN et 600 g de mercaptoéthanol. Le milieu réactionnel est porté à 75 °C et maintenu sous agitation à cette température pendant 30 heures. Des ajouts de 10 g d'AIBN sont effectués à t=6 h et t=24 h. A t=30h, 300g d'huile, 100 g de mercaptoéthanol et 20 g d'AIBN sont introduits dans le milieu. 10 g d'AIBN sont ajoutés à t=47 h. Après 53h de réaction, 300 g d'huile, et 20 g d'AIBN sont ajoutés au milieu. Deux nouvelles introductions de 10g d'AIBN sont réalisées à t=56 h et t=70 h. La synthèse est arrêtée après 72 heures. Au total, les ajouts successifs représentent 1 kg d'huile de soja, 700 g de mercaptoéthanol et 120 g d'AIBN, dans les proportions thiol/double liaisons/AIBN égales à 2/1/0,15. Le produit est purifié par extraction liquide liquide avec un mélange chloroforme/eau. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée et concentrée sous pression réduite pour obtenir le produit sous forme d'une huile jaune visqueuse.

1.2. Couplage thiol-ène du 2-mercaptoéthanol sur les dérivés d'acides gras – Synthèse des MED/DED/MAD/DAD

1.2.1. Méthanolyse des huiles végétales

Au laboratoire, les esters méthyliques ont été synthétisés par méthanolyse d'huile de soja. L'huile (50 g), le méthanol (1200 mL) et de l'acide sulfurique concentré (96 %, 36 mL) ont été introduits dans un ballon monocol de 2 L équipé d'un réfrigérant. Le mélange réactionnel a été porté à 90 °C et maintenu sous agitation à cette température pendant 3 heures. Le méthanol a ensuite été éliminé par passage à l'évaporateur rotatif. Le mélange réactionnel a été dissout dans le diéthyléther (200 mL) et le catalyseur acide a été extrait à l'eau (3×200 mL). La phase organique a ensuite été séchée sur sulfate de magnésium anhydre puis filtrée. Un liquide brun a été récupéré après évaporation du solvant sous pression réduite (3.10⁻² mbar, 30 °C). Le rendement est d'environ 98 % massique.

1.2.2. Trans-estérification des esters méthyliques – Synthèse des MED/DED

La trans-estérification par les diols courts pour l'obtention de monoesters (MED) est effectuée dans un ballon monocol de 50 mL muni d'un appareil Dean-Stark. Après introduction du mélange d'esters méthyliques (15 g environ), du diol dans un ratio alcool/ester de 5/1, et d'acide para-toluène sulfonique en quantité catalytique (0,5 g), le milieu réactionnel est chauffé à 100 °C et maintenu sous agitation pendant 7 heures. Le milieu réactionnel est ensuite solubilisé dans le chloroforme (60 mL). La phase organique est lavée trois fois avec de l'eau saturée en chlorure de sodium (3x60 mL), puis séchée sur MgSO₄ et condensée par évaporation sous pression réduite (3.10⁻² mbars, 30 °C). Le rendement global de trans-estérification est supérieur à 95 %. Hormis le ratio alcool/ester égal à 1/1, le protocole de trans-estérification est identique dans le cas de la synthèse de diester (DED).

1.2.3. Amidification des esters méthyliques – Synthèse des MAD/DAD

L'amidification des esters méthyliques est réalisée dans un ballon bicol équipé d'un appareil Dean Stark. Après l'introduction des esters méthyliques (15 g environ) et de l'amine avec un ratio 1/1, le milieu réactionnel est chauffé à 100 °C, sous vide industriel et sous agitation. Après 48 heures de réaction, le mélange réactionnel est solubilisé dans le chloroforme (60 mL). La phase organique est lavée trois fois avec de l'eau saturée en chlorure de sodium (3x60 mL), puis séchée sur MgSO₄ et condensée par évaporation sous pression réduite (3.10⁻² mbars, 30 °C). Le rendement global d'amidification pour les MAD et DAD est supérieur à 98 %.

1.2.4. Greffage du 2-mercaptoéthanol sur les dérivés esters des huiles végétales

L'ester précédemment synthétisé (10 g) est mis en présence de 2-mercaptoéthanol en excès (ratio thiol/double liaison de 5/1) et d'AIBN (ratio amorceur/double liaison de 0,1/1,0) dans un ballon monocol de 50 mL muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant. Le milieu réactionnel est porté à 60 °C pendant 8 jours. Le produit est purifié par extraction liquide-liquide avec un mélange chloroforme/eau saturée en NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée puis concentrée par évaporation sous vide.

1.3. Thiol-ène pour la formation de dicyclocarbonates

1.3.1. Saponification des huiles végétales

La saponification de l'huile de soja est réalisée en une étape par chauffage sous agitation à 95 °C d'un mélange d'huile (50 g), de soude éthanolique (21 g de soude, 75 mL d'éthanol, 50 mL d'eau) pendant 2 heures. Un relargage dans NaCl est effectué après retour du milieu à température ambiante, puis une extraction diéthyl éther/HCl permet d'obtenir le mélange d'acides gras sous forme d'un liquide visqueux.

1.3.2. Couplage thiol-ène de l'acide thioglycolique sur les différents acides gras – Synthèse de AUA/AGA/AOA

L'acide gras, obtenu par saponification d'huile végétale ou obtenu dans le commerce, l'acide thioglycolique, l'AIBN (ratio molaire 1/3/0,1) et le chloroforme sont introduits dans un ballon bicol de 100 mL muni d'un réfrigérant. Le milieu homogène est maintenu sous agitation à 80 °C pendant 24 heures. Le produit est ensuite purifié par extraction chloroforme/NaCl aqueux. Les produits sont obtenus sous forme de liquides visqueux.

1.3.3. Dimérisation de l'acide undécénoïque par couplage thiol-ène – Synthèse de AUD

L'acide undécénoïque, le dithiol, l'AIBN et le chloroforme sont introduits dans les proportions molaires 1/0,5/0,05/0,4 dans un ballon monocol de 50mL équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique. Ce milieu est homogène. Un chauffage à 60 °C est maintenu pendant 12 heures. Dès 10 minutes de réaction le milieu devient blanc et visqueux. Après 12 heures, le mélange réactionnel a pris en masse. Le chloroforme est évaporé, le produit est obtenu sous forme d'un solide blanc et ne nécessite pas de purification.

1.3.4. Estérification du carbonate de glycérol

Le diacide synthétisé précédemment, le carbonate de glycérol et la 4-diméthylaminopyridine (DMAP) sont solubilisés dans 200 mL de dichlorométhane puis introduits dans un ballon de 200mL sous azote. Le N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) solubilisé dans 50 mL de dichlorométhane est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une ampoule de coulée dans le milieu réactionnel maintenu à 0 °C sous agitation.

A la fin de l'addition le milieu est ramené à température ambiante et la solution est agitée 12 heures. Les premiers tests n'ont pas été concluants et le dicyclocarbonate n'a pas été recueilli. Dans le cas des synthèses avec des diacides commerciaux comme l'acide téréphtalique, le dicyclocarbonate est récupéré par filtration sous forme de précipité, lavé grâce à une solution de HCl (0,5 N) puis avec une solution de Na₂CO₃. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄, filtrée et concentrée. Le produit est obtenu sous forme d'une poudre blanche à 70 % après purification sur colonne (éluant acétate d'éthyle/cyclohexane 80/20). Ce protocole doit être adapté aux diacides contenant des liaisons thioéther.

1.3.5. Couplage thiol-ène thermique de l'acide thioglycolique sur les huiles végétales

L'huile de soja (5 g), l'acide thioglycolique, l'AIBN et le chloroforme (ratio molaire par rapport aux insaturations 1/3/0,05/0,1) sont introduits dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un réfrigérant. Le milieu réactionnel hétérogène est porté à 80 °C et est maintenu sous agitation à cette température pendant 24 heures. Il est à noter qu'après 2 heures de chauffage, le milieu réactionnel est homogène. Le produit est purifié par extraction chloroforme/NaCl aqueux et est obtenu sous forme d'une huile jaune.

1.3.6. Estérification/trans-estérification d'une huile greffée par l'acide thioglycolique – Synthèse des AGE

Les polyacides (10 g), formés précédemment par addition thiol-ène de l'acide thioglycolique sur une huile végétale insaturée, sont chauffés à 100 °C sous agitation pendant 3 heures en présence de méthanol en excès (300 mL) et d'acide sulfurique concentré (96 %) en quantité catalytique (8 mL). Après cette étape d'estérification, le méthanol est évaporé et les esters sont purifiés par une extraction chloroforme/NaCl aqueux. Le produit est obtenu sous forme d'un liquide jaune avec un rendement massique supérieur à 85 %.

1.3.7. Trans-estérification du carbonate de glycérol par les dérivés des huiles végétales

La transestérification est conduite dans un ballon bicol de 100 mL muni d'un agitateur magnétique. Le diester et le carbonate de glycérol (ratio molaire de 1/2) ont été solubilisés dans le toluène et mis en présence de Zr(AcAc)₄ (5 %mol). Le mélange est chauffé à 160 °C pendant 24 heures. Le toluène est ensuite évaporé sous pression réduite pendant 48 heures.

1.4. Ouverture des époxydes – Synthèse de G2, G3, G4

Les synthèses ont été effectuées en une unique étape dans un ballon de 2 L équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique. Dans le cas des acides lactique et glycolique, l'huile de soja époxydée (500 g) porteuse de 4,1 cycles oxirane est mélangée à l'acide dans des proportions molaires acide/époxyde de 2,0/4,1. Le milieu réactionnel est porté à 80 °C pendant 4 heures. Dans le cas de l'acide acétique, le ratio molaire époxyde/acide utilisé est de 4,1/5,0 et le chauffage est poussé à 100 °C pendant 40 heures. Les produits sont purifiés par extraction chloroforme/eau pour éliminer les résidus d'acides. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée et concentrée sous pression réduite pour obtenir des produits sous forme d'huiles jaunes visqueuses.

2. METHODES D'ANALYSES

2.1. Analyses chimiques

Les analyses de spectrométrie RMN ^1H et ^{13}C ont été effectués dans le chloroforme deutéré sur un spectromètre Bruker AC 400 MHz à température ambiante. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm/TMS.

Les analyses de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été effectuées grâce à un spectromètre Nicolet 510P avec une résolution de 8 cm^{-1} , couplé à une lampe UV Ultracure 100SS plus/ Novacure munie d'un filtre 250-450 nm dans le cas des suivis de réaction photochimique. Pour le suivi IR de la réaction photochimique, les réactifs sont pesés et mélangés dans les proportions voulues dans un tube à hémolyse entouré d'aluminium puis une goutte de mélange réactionnel est placée entre deux pastilles de KBr insérées dans le spectromètre plongé dans le noir. Une fois la cellule UV installée sur un support fixe l'analyse IR est lancée, une minute plus tard le milieu est soumis à l'irradiation UV. Les spectres IR sont enregistrés à des intervalles de temps de 10 secondes environ, en 32 balayages. La disparition des doubles liaisons a été suivie en utilisant un rapport de hauteurs de pics, plus cohérent que le rapport d'aires dans ce cas.

La masse volumique des polyols, déterminée à l'aide d'un pycnomètre 5981239, sheen 1501/100, est calculée grâce à l'Équation IV-1:

$$\mu = m_{\text{ech}} - m_0$$

Équation IV-1

où : m_{ech} correspond à la masse du pycnomètre plein (g)

m_0 à la masse du pyknomètre vide (g)

L'analyse de chromatographie sur couche mince (CCM) est réalisée sur les esters méthyliques d'acides gras. Dans le cas d'une huile végétale, celle-ci est donc préalablement saponifiée avant analyse. Les échantillons à analyser sont mis en solution dans le chloroforme à 1 mg/mL . Pour chaque solution, un dépôt de $1,5\ \mu\text{L}$ est effectué sur la plaque HPTLC (200x100 mm, bande : 6 mm, inter-bande : 3 mm, bords : X=15 mm, Y=8 mm). L'éluant utilisé est un mélange hexane/diéthyléther/acide acétique (50/50/1, v/v/v), la migration est de 65 mm. Le résultat est révélé par CuSO_4 saturé/ H_3PO_4 85 % (50/50), 10 min/180 °C, le scan est réalisé en niveaux de gris et en négatif.

Le pourcentage d'isocyanate dans le V2093 est obtenu par dosage retour d'un excès de dibutylamine par une solution de HCl d'après la norme ISO NF EN 1242. Dans un bécher de 100 mL sont introduits environ 0,4 g d'isocyanate pesé exactement, 10 mL de toluène et 10 mL de dibutylamine de concentration 1 M. La solution est complétée à 50 mL avec de l'acétone, fermée hermétiquement puis agitée pendant 15 minutes. Deux gouttes de bromophénol à 1 % dans l'éthanol sont ensuite ajoutées, ainsi que 100 mL d'éthanol sous forte agitation. Le mélange est titré avec une solution de HCl à 1 M. Chaque échantillon est dosé trois fois. Un blanc est réalisé dans les mêmes conditions sans ajout d'échantillon afin de déterminer la quantité totale de dibutylamine introduite. Le pourcentage d'isocyanate, noté %NCO, correspond alors à (Équation IV-2) :

$$\%NCO = 4,2 \times [HCl] \times \frac{V_0 - V_{eq}}{m_{ech}}$$

Équation IV-2

avec : [HCl] est la concentration molaire de la solution titrante d'acide chlorhydrique (mol/L)

V_0 est le volume équivalent de HCl introduit pour doser la dibutylamine totale introduite (L)

V_{eq} est le volume équivalent de HCl introduit pour doser la dibutylamine n'ayant pas réagi (L)

m_{ech} est la masse d'échantillon introduite (g)

L'indice d'acide des corps gras a été mesuré par dosage des fonctions acide carboxylique. Ce dosage est réalisé en présence de phénolphaléine à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium (0,1 M), elle même étalonnée par une solution d'acide chlorhydrique 1 M. 0,2 g d'échantillon pesé exactement sont solubilisés dans 5mL d'éthanol, la solution est ensuite titrée par la soude. L'indice acide est alors égal à (Équation IV-3) :

$$I_a = \frac{V \times N \times 56,1}{m_{ech}}$$

Équation IV-3

où : m_{ech} est la prise d'essai (g)

V le volume équivalent d'hydroxyde de potassium (L)

N la normalité de la solution d'hydroxyde de potassium (mol eq/L)

Pour les échantillons de faible indice d'acide, une solution d'hydroxyde de potassium à 0,01 M a été préférée.

Les taux de gonflement et d'insoluble ont été déterminés par rapport au solvant toluène. Les échantillons d'un gramme environ ont été maintenus 7 jours dans 100 mL de toluène. La pesée a été réalisée après élimination de l'excès de solvant à la surface des échantillons (Équation IV-4).

$$TG = \frac{m_g - m_i}{m_i} \times 100$$

Équation IV-4

Avec : m_g la masse de l'échantillon gonflé par le solvant (g)

m_i la masse initiale de l'échantillon (g)

Les échantillons ont ensuite été placés dans une étuve sous vide à 50 °C pour éliminer le toluène. Les masses ont été relevées après 4 jours, puis 5 jours. Etant donnée leur constance, les masses obtenues ont été utilisées pour déterminer le taux d'insoluble (Équation IV-5).

$$TI = \frac{m_s}{m_i} \times 100$$

Équation IV-5

Avec : m_g la masse initiale de l'échantillon (g)

m_s la masse de l'échantillon sec (g)

2.2. Analyses rhéologiques

La durée pratique d'utilisation (DPU) est définie comme le temps nécessaire pour que la valeur de la viscosité du mélange polyol/isocyanate double. La DPU des mélanges a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield DV II+Pro, la valeur de la viscosité est relevée toutes les 2 à 3 minutes, après 1 minute de stabilisation. L'analyse est effectuée sur 200 g de mélange. Lors de la mesure, la température du milieu est relevée, permettant de déterminer la variation maximum de température du mélange, appelé ici ΔT .

Les mesures de temps de gel ont été réalisées grâce à un rhéomètre AR1000, TA instrument, équipé d'un cône 2° en acier de 60mm de diamètre et de tronçature 58 microns (angle 2 :00':35''). Les mesures ont été effectuées en régime oscillatoire pour une déformation imposée de 1 %, le temps d'échantillonnage étant de 10 secondes. Le mélange réactionnel est agité une minute à 20 °C avant d'être déposé sur le plan Peletier pré-réglé à 20 °C. La procédure multifréquence (à 0,5/1,077/2,321/5 et 10 Hz) est ensuite lancée rapidement. Le temps de gel est déterminé selon le critère de Winter-Chambon qui implique que le temps de gel se caractérise par un facteur de perte ($\tan\delta=G''/G'$) indépendant de la fréquence de travail.

2.3. Analyses massiques

Des analyses de CES (chromatographie d'excursion stérique) ont été réalisées sur les polyols. Les échantillons sont analysés à 35 °C, le tétrahydrofurane est utilisé comme éluant à un débit de 1,0 mL/min, l'étalon interne utilisé est le toluène, le volume d'injection est égal à 20 µL. La détection est effectuée par un réfractomètre interférométrique, l'étalonnage utilisé est une gamme de polystyrène (162-1238000 g/mol).

2.4. Analyses thermiques

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées sur un appareil Q50 de TA Instrument. 10 mg d'échantillon sont chauffés dans une coupelle en aluminium entre 20 °C et 500 °C sous un flux d'azote ou d'air (60 mL/min). Les expériences ont été réalisées avec une rampe de température de 10 °C/min.

Les analyses enthalpiques différentielles (AED) ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre NETZSCH DSC200. La calibration de la cellule a été effectuée grâce aux références indium, *n*-octadécane et *n*-octane. L'azote est utilisé comme gaz de purge. 10 à 15 mg d'échantillon sont placés dans une coupelle en aluminium scellée. Les propriétés thermiques ont été analysées à 20 °C/min entre -100 °C et 250 °C afin d'observer la température de transition vitreuse, ainsi que les phénomènes de cristallisation/fusion. Pour chaque échantillon, l'histoire thermique a été supprimée par une première rampe jusqu'à 150 °C.

2.5. Analyses mécaniques

La dureté Shore mesure l'enfoncement d'un pénétrateur appliqué sur l'échantillon d'une épaisseur d'au moins 6 mm, à 23 °C et après un temps d'application de 15 secondes. La dureté est mesurée à l'aide d'un duromètre Härteprüfer DIN 53505, iso 868, Bareiss (Figure IV-1).

- Shore A : valable si Shore D < 20, la charge d'application est égale à 12,5 N, la pointe utilisée est arrondie, la valeur est égale à (Équation IV-6):

$$V_r = V_l \times 1,02$$

Équation IV-6

où V_r est la valeur réelle et V_l est la valeur lue (mL)

- Shore D : valable si Shore A>90, la charge d'application est égale à 37,5 N, la pointe utilisée est anguleuse, la valeur est égale à (Équation IV-7) :

$$V_r = V_l \times 1,03$$

Équation IV-7

où V_r est la valeur réelle et V_l est la valeur lue (mL)



Figure IV-1 : Duromètre utilisé pour la détermination de la dureté Shore

Des tests de traction sont également effectués grâce à un appareil de traction Zwick metrologie Z010 (Figure IV-2) selon la norme NF EN ISO 527-1 afin de déterminer les propriétés mécaniques des matériaux. L'appareil est équipé de mâchoires pneumatiques, l'écartement entre outillage étant de 100 mm, d'un capteur de 500 N ou 5 kN en fonction du matériau ainsi que d'une enceinte thermostatée permettant de réaliser des essais à -10 °C/23 °C/50 °C. La vitesse d'essai est de 10 mm/min contrôlée par régulation de position, une précharge de 2 N est appliquée sur l'échantillon avant le début de la mesure. Le seuil de rupture est défini pour une variation de force de 5 % et une variation d'allongement de ± 1 %.



Figure IV-2 : Appareil de traction avec enceinte thermostatée

Les tests nécessitent des éprouvettes plates, découpées à l'emporte pièce, d'une longueur de 100 mm, d'une largeur de 10 mm et d'une épaisseur d'environ 2 mm. L'épaisseur est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse en 3 endroits de chaque éprouvette, la plus faible valeur est entrée dans le logiciel avant le début du test et la valeur est corrigée après l'essai en fonction de la zone de rupture de l'échantillon.

CONCLUSION GENERALE

A l'heure actuelle, le contexte social, économique et réglementaire pousse l'industrie chimique à concentrer ses efforts dans l'optique d'un développement durable. De nouveaux défis s'imposent aux chimistes, comme la substitution de molécules dangereuses, l'utilisation de ressources renouvelables ou le choix de procédés plus respectueux de l'environnement. Dans cette équation complexe, notre étude vise à proposer de nouveaux précurseurs biosourcés pour la synthèse de polycondensats de type polyuréthanes. Pour cela, deux stratégies ont été envisagées :

- La synthèse de polyols à partir d'huiles végétales pour obtenir des PU contenant une part significative de carbone renouvelable ;
- La synthèse de dicyclocarbonates à partir du carbonate de glycérol afin d'élaborer des PU biosourcés sans l'utilisation d'isocyanates dangereux.

L'étude bibliographique présentée dans la Partie I nous a permis de sélectionner la réaction thiol-ène et l'ouverture des fonctions époxyde comme moyens d'hydroxylation des huiles végétales.

La Partie II nous a permis de mettre en œuvre ces stratégies. Dix polyols différents ont effectivement été synthétisés par la réaction thiol-ène, combinée à la trans-estérification ou à l'amidification, ou par la méthode d'ouverture des cycles oxirane par trois acides différents. Malgré les sous-produits qu'elles engendrent, ces réactions se sont révélées efficaces pour la synthèse de polyols agro-ressourcés dans des conditions relativement douces. Quatre de ces polyols ont été produits avec succès à l'échelle du kilogramme pour permettre une étude plus approfondie. Plusieurs dicyclocarbonates ont également été élaborés à partir de carbonate de glycérol. Leur synthèse a été effectuée par dimérisation grâce à un dithiol, ou par estérification/trans-estérification avec des diacides/diesters issus d'acides gras greffés par l'acide thioglycolique.

La Partie III a été consacrée à l'utilisation de ces intermédiaires réactifs pour l'élaboration de polyuréthanes ou de polyhydroxyuréthanes. Les divers matériaux obtenus ont été ainsi étudiés au moyen d'analyses chimiques, thermiques, rhéologiques et mécaniques. Ils ont montré notamment des caractéristiques intéressantes pour l'application en revêtement de sol.

Les matériaux mis au point ont été comparés aux matériaux issus de recherches académiques similaires sur l'hydroxylation des huiles végétales et l'utilisation de ces polyols pour la synthèse de polyuréthanes, mais ils doivent également être comparés à leurs premiers concurrents, i.e. les polyols actuellement employés par l'industrie chimique. De nombreux polyols pétro-ressourcés sont en effet disponibles, et notamment ^{1,2} :

- les polyesters polyols, qui comprennent les adipates, les phtalates, les polycaprolactones et les polycarbonates principalement. Les polyesters aliphatiques sont obtenus soit par polycondensation de diacides avec des diols ou par polymérisation par ouverture de cycle des caprolactones. Les polyesters aromatiques sont quant à eux préparés par transestérification de polyéthylène téréphtalate recyclé par exemple. Les polycarbonates sont obtenus par transestérification d'un carbonate diaryle ou dialkyle avec un glycol. Ces polyols ont en général une faible fonctionnalité, une viscosité élevée et sont sensibles à l'hydrolyse. Ils montrent cependant une bonne résistance thermique, aux solvants et à l'oxydation. Ils donnent accès à des PU possédant des structures cristallines intéressantes au niveau du segment uréthane, du fait des liaisons faibles entre groupements ester.
- les polyéthers polyols, dont les représentants les plus courants sont le polypropylène glycol, le polyéthylène glycol, les polytétraméthylène glycols. Les avantages de ces polyols sont multiples : une fonctionnalité variable en fonction du polyol court utilisé comme amorceur de la polymérisation anionique, une large gamme de poids équivalents accessibles, des viscosités relativement faibles, un coût de production réduit par rapport aux polyesters aliphatiques notamment, ainsi qu'une bonne résistance à l'hydrolyse. L'inconvénient majeur de ce type de polyol réside dans leur faible résistance à l'oxydation par rapport aux polyesters. Souvent, les PU obtenus à partir de ces polyols montrent des T_g faibles et des propriétés élastiques remarquables, même à basse température.
- les polyoléfines, et plus particulièrement les polybutadiènes hydroxylés. Ces polyols sont obtenus par polymérisation radicalaire, voire anionique, du butadiène en présence d'amorceurs ou d'agents de transfert porteurs de groupements alcool. Ces polyols donnent accès à des PU présentant des propriétés d'hydrophobie ainsi qu'une résistance à l'hydrolyse intéressante et sont utiles comme isolants thermiques. Pour obtenir des polyols stables à l'oxydation, il est important d'hydrogéner les PBH.

Les précurseurs développés dans cette étude sont essentiellement des polyesters polyols. Ils présentent la même faiblesse à l'hydrolyse que leurs homologues pétro-ressourcés, mais avec des fonctionnalités variant de 2 à 6, suivant l'huile végétale, le thiol ou l'hydroxyacide employé. Les polyols obtenus à partir d'ouverture des fonctions époxyde ont une viscosité élevée, mais ceux obtenus par greffage du mercaptoéthanol ont des viscosités plus faibles. Les températures de

transition vitreuse des PU accessibles grâce à ces synthons varient de -10 °C à 50 °C. Les amides polyols proposées ont une meilleure résistance à l'hydrolyse et conduisent à des PU de température de transition vitreuse pouvant atteindre les 100 °C. Les exemples d'amides polyols sont peu nombreux dans l'industrie^{3,4}, mais représentent un réel potentiel pour la synthèse de PU rigides.

Les perspectives qui découlent de ces travaux sont multiples. La première étape pourrait être d'envisager plus globalement le caractère « vert » des molécules mises au point dans cette étude, en pratiquant des tests d'éco-toxicologie sur les intermédiaires réactionnels par exemple. Les synthèses pourraient être optimisées afin de réduire l'utilisation d'énergie et d'améliorer l'économie d'atome. Il a notamment été envisagé d'effectuer la réaction d'estérification des esters par voie enzymatique dans le cadre de la synthèse de synthons pseudo téléchéliques, afin de supprimer l'excès de diol court utilisé. La recyclabilité des PU proposés pourrait également être abordée, en travaillant sur la rupture des liaisons C-S par les procédés de dévulcanisation des caoutchoucs par exemple^{5,6}. Enfin, il est primordial pour la chimie de ne pas concurrencer la filière alimentaire au moment du choix des matières premières. Il serait donc intéressant de se pencher sur les travaux concernant la production de biodiesel de troisième génération à partir de micro-algues.

Une autre perspective concerne bien évidemment la synthèse de polyuréthanes totalement agrossourcés, ce qui revient à se poser la question de l'obtention d'amines biosourcées, afin de les faire réagir avec les dicyclocarbonates proposés. Notre équipe a travaillé sur le greffage de la cystéamine sur les huiles végétales⁷, mais il est possible d'envisager également l'utilisation de chitosan par exemple. Il serait également intéressant de produire des polycyclocarbonates directement à partir d'huiles greffées par l'acide thioglycolique, ce qui permettrait d'ouvrir notre gamme de polyhydroxyuréthanes vers les matériaux réticulés.

Nos travaux ont conduit au développement de polyacides. Ces derniers ont permis l'obtention de dicyclocarbonates, mais ils pourraient être utilisés par la suite comme synthons à part entière pour des résines époxy.

Concernant la ressource choisie enfin, cette étude est focalisée sur les huiles végétales et leurs dérivés directs, donnant accès à des polymères relativement souples. Il est également intéressant d'envisager d'autres molécules biosourcées, comme l'acide gallique allylé ou la catéchine allylée, sur lesquelles appliquer nos méthodes de fonctionnalisation. En effet, ces matières premières possèdent des cycles aromatiques induisant des niveaux de résistance thermique plus élevés et pouvant permettre d'étendre la gamme des matériaux proposés à d'autres applications, comme les vernis d'émaillage par exemple.

REFERENCES

1. Ionescu, M. *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*; Rapra Technology Limited. **2005**.
2. Ashida, K. "Fundamentals", In *Polyurethane and related foams - Chemistry and technology*; Ashida, K. Eds.; Taylor & Francis group, CRC Press: Boca Raton (USA), **2007**; pp 11-58.
3. Tesoro, G. C. "Amides", **US 1958/2844609**.
4. Lamberti, V.; McCrimlisk, G. J. "Fatty acid dialkanolamides", **US 1963/3107258**.
5. Isayev, A. I. "Rubber recycling", In *Rubber technologist's handbook*; White, J. R., DE, S. K. Eds.; Rapra Technology LTD: Shawbury (UK), **2001**; pp 511-547.
6. Isayev, A. I. "Recycling of rubbers", In *The science and technology of rubber, third edition*; Mark, J. E.; Erman, B., Eirich, F. R. Eds.; Elsevier Academic Press: Burlington (USA), **2005**; pp 663-701.
7. Stemmelen, M.; Pessel, F.; Lapinte, V.; Caillol, S.; Habas, J. P.; Robin, J. J. "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* **2011**, *49*, 2434-2444.

-ANNEXE 1-

Récapitulatif des propriétés des monomères basés sur les huiles végétales

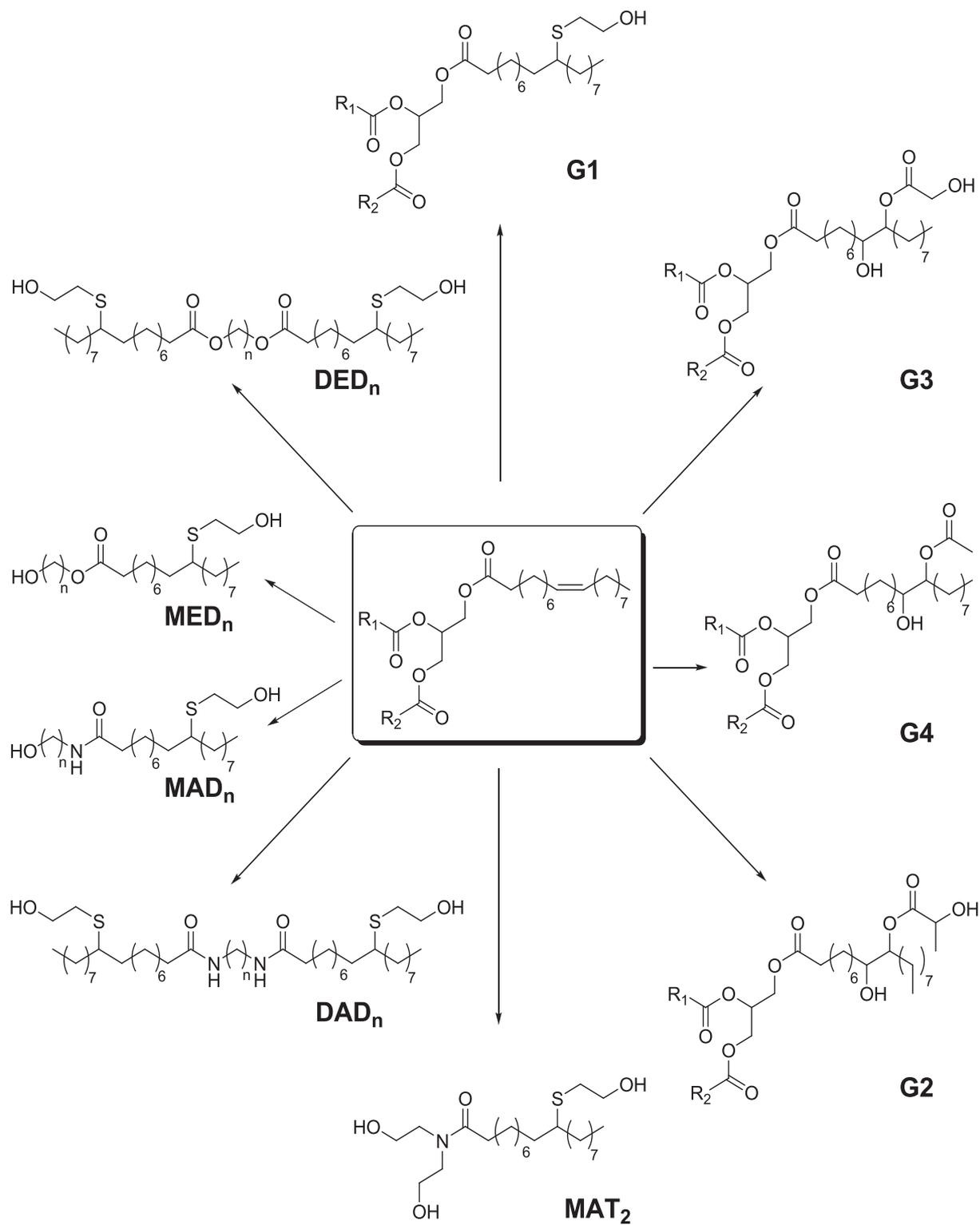
polyol	M (g/mol)	f^a	λ^b	η^c (Pa.s)
G1	1108	2,90	29	2,7
G2	1314	5,30	5/25	47,2
G3	1106	4,90	5/25	221,0
G4	1194	4,30	29	55,2
MED ₂	425	2,26	16	2,4
MED ₄	457	2,31	18	2,0
MED ₆	479	2,23	20	0,8
DED ₂	796	2,62	31	12,3
DED ₄	780	2,06	33	7,4
DED ₆	853	2,63	35	3,6
MAD ₂	440	2,47	16	9,5 ^d
MAD ₅	470	2,31	19	1,3 ^d
DAD ₃	n.d.	n.d.	32	15,5 ^d
DAD ₈	855	2,27	37	2,6 ^d
MAT ₂	489	3,53	16/5	8,4

^afonctionnalité moyenne déterminée par RMN ¹H

^bdistance moyenne entre deux fonctions réactives

^cviscosité déterminée à 20°C

^dviscosité déterminée à 60°C



Fonctionnalisation des huiles végétales pour l'obtention de précurseurs pour polyuréthanes

-ANNEXE 2-

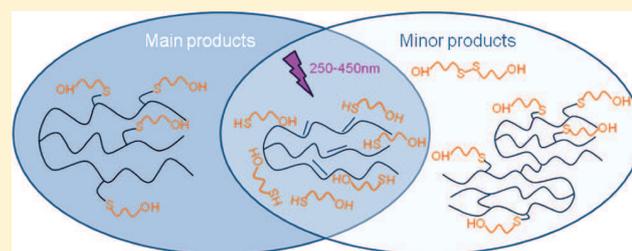
Synthesis of Biobased Polyols by Thiol–Ene Coupling from Vegetable Oils

Myriam Desroches, Sylvain Caillol, Vincent Lapinte, Rémi Auvergne,* and Bernard Boutevin

Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Equipe I.A.M./S.OM 8, Rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France

Supporting Information

ABSTRACT: A model study of the radical addition of 2-mercaptoethanol onto oleic acid was performed under mild conditions (generation of radicals under UV light at room temperature without any photoinitiator). To evaluate the efficiency and the robustness of thiol–ene reaction, experimental parameters were varied, such as the irradiation intensity (ranging from 0.5 to 15.0 W/cm²), the thiol/double bond ratio (ranging from 1.2/1 to 5.0/1), the solvent/double bond ratio (ranging from 0/1 to 500/1), and the number of double bonds per chain. It was especially shown that the higher the content of polyunsaturated fatty chains, the lower the rate of 2-mercaptoethanol grafting. Best yields were reached in 1 h reaction for a thiol/ene ratio of 3/1, without solvent, using maximum UV intensity. Side reactions, identified by NMR, FT-IR, LC-MS, and iodine titration, were upon esterification between the carboxylic acid function of oleic acid and the hydroxyl function of 2-mercaptoethanol, disulfide formation, double-bond isomerization, and inter- and intramolecular bond formation. Optimized conditions were then applied to vegetable oil functionalization. 2-Mercaptoethanol was photochemically grafted onto vinyl groups of rapeseed oil by thiol–ene addition to yield biobased polyols. Those polyols showed an average functionality of 3.6. The presence of byproducts was also confirmed; they were however found to exhibit hydroxyl functions and thus could be included in a polymer network. Finally, the functionalized rapeseed oil was used to synthesize polyurethanes with 1,6-hexamethylene diisocyanate and methylene diphenyl-4,4'-diisocyanate. The thermal properties of elastomeric products were found to be similar to those from a commercial polyol (Desmophen 1150).



INTRODUCTION

In recent years, the sustainability is becoming increasingly important for the chemical industry; thus, the use of renewable resources has gained interest in polymer applications. Vegetable oils are extracted primarily from the seeds of oilseed plants. Their competitive cost, worldwide availability, and built-in functionality (ester functions and insaturations) make them attractive. The development of oleochemicals has been carried out from two distinct ways. The first one corresponds to the double-bond modification¹ of crude oils or fatty acid derivatives. The second one is the carboxylic acid group modification of vegetable oils.² The chemical functionalizations of unsaturated oils to produce polyols have been widely developed to prepare new polyurethane structures, which depend on triglyceride and isocyanate reagents used.^{3–5} These polyols are mainly obtained from intermediate epoxy oil either in one or two steps. The one-step reaction consists of the in-situ epoxidation followed by hydroxylation using acetic and sulfuric acids and hydrogen peroxide.⁶ The two-step reaction deals with the triglyceride epoxidation followed by the ring-opening of oxirane, based on the use of difunctional molecules such as alcohols⁷ or amines,⁸ obtaining polyols from vegetable oils. Moreover, vegetable oil double bonds were converted into primary alcohols through

hydroformylation followed by hydrogenation.⁹ Eventually, ozonolysis was used to obtain polyols with terminal primary hydroxyl groups and different functionalities from natural vegetable oil and synthetic triglycerides.¹⁰ Those functionalization processes usually require at least two-step reaction and sometimes expensive catalysts.

Radical additions, such as thiol–ene coupling (TEC), are very attractive. A lot of unsaturated polymers were thus functionalized^{11–14} from thiol–ene addition. So far, TEC reactions have mainly been used both to polymerize and to cross-link fatty acids^{15–17} and triglycerides¹⁸ by using polyfunctional thiols.¹⁹ In addition, from TEC reaction, an effective optimization of vegetable oils lubricating property was performed either in one step or after grafting of mercaptosilanes on metallic surfaces.²⁰ Recently, Meier et al. synthesized polyols by TEC from methyl 10-undecenoate and thiol alcohol without initiator. These polyols were used as polyester precursors.²¹

TEC reaction belongs to a set of reactions named “click” reactions^{22–24} characterized by high yields, simple reaction

Received: December 17, 2010

Revised: March 2, 2011

Published: March 30, 2011

conditions, short reaction times, and high selectivity. Actually, thiol–ene addition reactions were extensively explored, and the “click chemistry” concept was often questioned. On the one hand, disulfide formation is a well-known secondary reaction. UV irradiation of a thiol function leads to cleavage of S–H bond and creates radicals that could recombine into disulfide and dihydrogen.²⁵ On the other hand, homopropagation represents another side reaction, which consumes double bonds, hence inducing nonquantitative modification. For instance, Schlaad et al. reported that such side reaction occurs during thiol–ene addition onto polybutadiene.¹³ Indeed, intramolecular formation of five-^{13,26} and six-membered¹³ cycles was clearly evidenced. We also reported the nonquantitative radical grafting of phosphonated thiols onto polybutadienes²⁷ due to the presence of side reactions. More recently, Schlaad has found solution to cyclization reactions with the use of polyoxazolines.²⁸ Schapman et al. also suspected some rearrangements during addition of a hindered thiosilane onto polybutadienes.²⁹ Additionally, intermolecular propagation is also a possible secondary reaction pathway. Some studies showed chain extensions during alkenes functionalization. For example, Lotti reported SEC traces enlargements on functionalized polybutadienes with cysteine.³⁰ These termination reactions were also observed during the functionalization of olefin/styrene copolymers.^{31,32} In the field of oleochemistry, Bantchev reported occurrence of solid grits, identified as oligomers, during addition of butanethiol onto vegetable oils.³³

Finally, Bantchev also observed the formation of saturated fatty acids, which could arise from H[•] attack, instead of RS[•], on a double bond. This side reaction was also reported in case of double-bond isomerization with thiyl radical as catalyst.³⁴ All these results prove how thiol–ene reaction is far from the “click chemistry” concept suggested by Sharpless. On vegetable oil derivatives, Meier functionalized methyl undecanoate and 10-undecenol by several thiols such as mercaptoethanol, 1-thioglycerol, methyl thioglycolate, and 1,4-butanedithiol through thiol–ene thermocoupling.²¹ This thiol addition onto terminal double bond produced fewer byproduct than those achieved for the addition of these above mercaptans onto chain double bond. Meier did not report the byproducts formed and focused his study on the polycondensation of the monomer synthesized and the physical properties of the polyesters obtained.

To the author's knowledge, no study described the functionalization of raw vegetable oils by photochemical technology as well as the analyses of the obtained byproducts. Hence, the present work reports on the synthesis of oleochemical polyols with primary alcohol groups from unsaturated triglycerides involving thiol–ene coupling from Sharpless' concept. These oligo-polyols were used in polyurethane synthesis.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. Oleic acid (OA) was obtained from Croda and was used as supplied. Rapeseed oil (RO) was obtained from Novance and was used as supplied. Average composition of fatty compounds is given in Table S1 of the Supporting Information. 2-Mercaptoethanol (ME) (>98%), dodecanethiol (>98%), methyl oleate (MO) (99%), methyl linoleate (ML) (>97%), triolein (>99%), methylene diphenyl-4,4'-diisocyanate (MDI) (98%), hexamethylene diisocyanate (HMDI) (99%), ethyl acetate (99.5%), ethanol (>99.8%), methanol (>99.9%), sulfuric acid (96%), iodine (1.000 ± 0.001 N in water), potassium hydroxide (pellets, 99%), and hydrochloric acid (1 M volumetric solution) were purchased from Sigma-Aldrich and used as received.

Desmophen 1150 (360 equiv wt) was supplied by Bayer and used as received. Deuterated solvent (CDCl₃) was purchased from Eurisotop (Saint-Aubin, France).

Analytical Techniques. All nuclear magnetic resonance (¹H, ¹³C NMR) measurements were recorded on a Bruker AC-400 MHz spectrometer at room temperature in deuterated chloroform. The chemical shifts were reported in parts per million relative to tetramethylsilane. A Nicolet Nexus 510P apparatus was utilized to real-time FT-IR spectroscopy of the thiol–ene addition with a resolution of 8 cm⁻¹, using OMNIC software. The UV radiations were provided by a Novacure Effos apparatus (EFOS, Ontario, Canada) equipped with a 250–450 nm filter. The reactants were weighted and mixed in vials sheltered from light. A reaction mixture drop was put between two KBr windows, UV cell was placed in the spectrometer, IR analysis was started, and reaction mixture was exposed to UV after 1 min. IR spectra were recorded every 10 s. Double-bond consumption was monitored by a ratio based on peaks heights, more accurate than peak areas.

Size exclusion chromatography (SEC) was performed on a Spectra-Physics apparatus with one PLgel 5 μm 500 Å column, one PLgel 5 μm 100 Å column (length: 300 mm), and one PLgel 5 μm guard column (length: 50 mm; internal diameter: 7.5 mm). The detection was achieved with a SP8430 differential refractometer. The eluent used was tetrahydrofuran (THF) at a flow rate of 1 mL/min at 35 °C. All determinations of molecular weight were performed relative to PMMA standards (*M_p* 161–770 000 Da).

Liquid chromatography–mass spectrometry (LC-MS) analyses were performed using an Alliance 2790 (Waters) HPLC, equipped with Hypersil C18 3 μm, 50 × 2.1 mm (Thermo) column. The spectrometer is a Micromass Q-ToF (Waters) equipped with ESI source. The mass spectrum was recorded in positive mode between 50 and 1500 Da. Capillary tension and cone tension were 3000 and 20 V, respectively. Flow rate: 0.2 mL/min; gradient: from A/B 90/10 at *t* = 0 min to A/B 0/100 at *t* = 35 min; A: H₂O + 0.1% TFA; B: acetonitrile + 0.1% TFA. Injection volume was 10 μL.

The volumetric titration of free thiol is based on a redox process, as follows:



The sample (0.2 g) was titrated by an iodine aqueous solution (*N* = 1 mol L⁻¹) under vigorous stirring until the color changes from colorless to pale yellow (showing the presence of I₃⁻ ions). Then, this titration allowed us to determine the free thiol concentration.

The acid number (*I_a*) refers to the potassium hydroxide weight (expressed in milligrams) required to neutralize the acid functions present in 1 g of sample. The sample (0.2 g) was dissolved in 5 mL of ethanol. The solution was then titrated by a solution of potassium hydroxide (0.1 M KOH solution). Phenolphthalein was used as the indicator. Each sample was titrated three times, and the acid value was calculated according to eq 1:

$$I_a = \frac{V \times N \times 56.1}{m_s} \quad (1)$$

where *m_s*, *V*, and *N* stand for the weight in grams of the sample, the volume in milliliters of the potassium hydroxide solution used for the titration, and the molar concentration of the potassium hydroxide solution used (in mol/L), respectively. For samples with low acid index, a 0.01 M potassium hydroxide solution was chosen.

Thermogravimetry (TG) analyses were performed on a Q50 from TA Instruments. 20 mg of sample in an aluminum pan was heated from room temperature to 500 °C under a nitrogen flow (60 mL/min). The experiments were carried out at a heating rate of 20 °C/min.

Table 1. Reaction Conditions and Conversion for the Thiol Coupling to Fatty Alkenes^a

expt no.	fatty compound	thiol	thiol/double bond/ethanol molar ratio	T (°C)	UV intensity (W/cm ²)	C _{dl} 1 h ^b (%)	C _{dl} final ^b (%)	add thiol ^c (%)
1a	OA	ME	3/1/0	Ti	15	99		81
1b	OA	ME	3/1/0	Ti	15	100		85
1c	OA	ME	3/1/0	Ti	15	98		85
2	OA	ME	3/1/0	Ti	10	100		85
3	OA	ME	3/1/0	Ti	5	90	100	85
4	OA	ME	3/1/0	Ti	2.5	85	100	87
5	OA	ME	3/1/0	Ti	0.5	40	97	85
6	OA	ME	1.2/1/0	Ti	15	55	92	73
7	OA	ME	2/1/0	Ti	15	95	100	85
8	OA	ME	5/1/0	Ti	15	100		87
9	OA	ME	3/1/2	Ti	15	100		81
10	OA	ME	3/1/47	Ti	15	83	91	59
11	OA	ME	3/1/517	Ti	15	45	100	n.d.
12	OA	ME	3/1/0	0	15	98		81
13	OA	ME	3/1/0	30	15	100		79
14	OA	DT	3/1/0	Ti	15	100		n.d.
15	MO	ME	3/1/0	Ti	15	100		99
16	MO	DT	3/1/0	Ti	15	100		n.d.
17	ML	ME	3/1/0	Ti	15	30	96	50
18	ML	DT	3/1/0	Ti	15	100		n.d.
19	RO	ME	3/1/0	Ti	15	35	98	63
20	RO	DT	3/1/0	Ti	15	32	98	n.d.
21	RO		3/0/0	Ti	15	0	5	
22	triolein	ME	3/1/0	Ti	15	100		100

^a ME: mercaptoethanol; DT: dodecanethiol; OA: oleic acid; MO: methyl oleate; ML: methyl linoleate; RO: rapeseed oil; Ti: from 20 °C at the beginning of photoreaction to 60 °C after 1 h; n.d.: not determined. ^b Double-bond conversion calculated from the integral of characteristic signals at 5.40 ppm assigned to unsaturations on ¹H NMR spectra. ^c Thiol addition calculated from integral of 2.5 ppm signal characteristic of proton in α position of thioether on ¹H NMR spectra.

Differential scanning calorimetry (DSC) analyses were carried out on a NETZSCH DSC200 calorimeter. Cell constant calibration was performed using indium, *n*-octadecane, and *n*-octane standards. Nitrogen was used as the purge gas. 10–15 mg samples were sealed in hermetic aluminum pans. The thermal properties were analyzed at 20 °C/min between –100 and +100 °C to observe the glass transition as well as crystallization/fusion processes. All the reported temperatures are onset values. For each sample, the thermal history was erased with a first heating ramp up to 100 °C. From the DSC curve, glass transition temperature T_g was measured by the software.

Syntheses. Photochemical thiol/ene reaction was performed in quartz reactors of 20 mL equipped with an Ultracure 100SS plus/Novacure lamp (unfiltered radiation between 250 and 450 nm) and a magnetic stirrer under air. Reactants were introduced according to the amounts depicted in Table 1. The total reaction mixture was 5 g. Influences of solvent, thiol/double bond ratio, and UV intensity were studied. During reaction, the conversion of double bonds was monitored by ¹H NMR spectroscopy (vinyl proton signals at 5.40 ppm). The photochemical beam was stopped every hour to remove aliquots and to measure the temperature in the reactor. With fatty acids, reaction mixture was homogeneous at the beginning of the reaction. With vegetable oil, two phases were observed at the beginning of the reaction, and then homogenization increased with double-bond conversion.

After reaction, the viscous liquid was dissolved in ethyl acetate (20 mL) and extracted with water (3 × 20 mL) to eliminate the excess of 2-mercaptoethanol. The organic layer was dried over anhydrous magnesium sulfate and filtered. A pale yellow viscous liquid was recovered after evaporation of the solvent under reduced pressure (3.10⁻² mbar, 30 °C).

For some experiments, 2-mercaptoethanol was directly removed by distillation under reduced pressure (3 × 10⁻² mbar, 60 °C).

For some experiments (nos. 12 and 13), reactions were carried out in a 100 mL round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer, and temperature is kept at 0 and 30 °C, respectively, with cooled bath. After reactants introduction, UV source was introduced in the round-bottom flask through a septum.

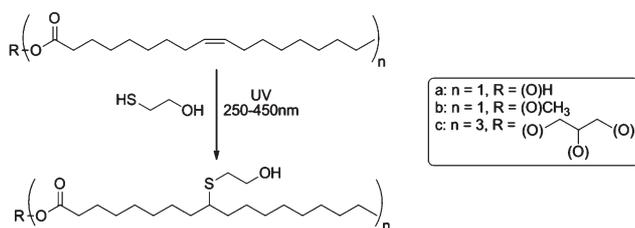
Polyurethane Synthesis. Polyurethanes were prepared from the synthesized oleochemical polyol or Desmophen 1150, which reacted with either methylene diphenyl-4,4'-diisocyanate (MDI) or 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI). The OH/NCO ratio was 1.00/1.05. Suitable amounts of polyol and diisocyanate were weighed in a glass container, mixed vigorously, poured in a metallic mold, and placed in a vacuum oven at 20 °C for 10 min to degas the CO₂ released during the side reaction of isocyanate with moisture or carboxylic acids and the air trapped during mixing. Air was then introduced to the oven, and the samples were cured at 65 °C for 24 h.

RESULTS AND DISCUSSION

This work is divided into two parts: the first one is a model study of the radical addition of 2-mercaptoethanol (ME) onto oleic acid while the second one corresponds to the polyol synthesis from thiol–ene reaction onto vegetable oil.

First, photoaddition of ME onto double bonds of oleic acid and methyl oleate was studied (Scheme 1a,b). The byproducts were identified, and the reaction conditions were optimized. Then, polyols were synthesized from rapeseed oil and characterized by means of NMR spectroscopy, size exclusion chromatography,

Scheme 1. 2-Mercaptoethanol Photoaddition onto Fatty Compounds Bearing One Double Bond per Chain



and mass spectroscopy. Table 1 gathers all the experiments carried out in this study.

Model Study of Thiol/Ene Reaction onto Oleic Acid. The radical addition of ME onto oleic acid (OA) was carried out under air, with a thiol/ene stoichiometric ratio ranging from 1.2/1 to 5.0/1, under UV irradiation (250–450 nm) for 1–6 h (Scheme 1a).

The product obtained from experiments 1a to 1c (Table 1) was purified by liquid–liquid extraction and analyzed from different techniques to assess the thiol–ene coupling and to identify the byproducts.

Figure 1 exhibits the ¹H NMR spectra of pristine OA (Figure 1a) and of reaction mixture after 1 min (Figure 1b) and after 1 h (Figure 1c). The ¹H NMR spectrum of the final product after liquid–liquid extraction is also supplied (Figure 1d). The disappearance of both signals centered at 5.32 ppm (CH=CH) and at 2.00 ppm (CH₂–CH=) of the final product (Figure 1d) proved a quantitative conversion of the double bond. Simultaneously, the occurrence of the characteristic signal corresponding to the thioether product, i.e., the multiplet m at 2.5 ppm (CH₂–S), tended to demonstrate the ME addition. The intensity of proton signals k and l from 2-mercaptoethanol, centered at 2.7 and 3.7 ppm, respectively, allowed evaluating the addition of 0.85 ME unit per oleic acid molecule. However, 1 unit per OA was expected, accordingly to quantitative double bond conversion. As demonstrated below, this difference was related to side reactions, leading to inter- or intramolecular bonds. Two triplets at 2.9 and 3.9 ppm were noted from spectra of nonpurified products (Figure 1c). They corresponded to disulfide obtained by recombination of two thiyl radicals.

Both iodine titration³⁵ and ¹H NMR techniques allowed determining the thiol conversion into disulfide. Then, mol % of disulfide can be calculated from eq 2.

$$\% \text{ disulfide} = \left(1 - \frac{C_{\text{thiol}}}{C_{\text{thiol}}^{\text{theo}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

where C_{thiol} and $C_{\text{thiol}}^{\text{theo}}$ correspond to the titrated and theoretical concentrations of free thiols (in mmol/g), respectively.

From ¹H NMR spectra, the mol % of disulfide can be calculated from eq 3.

$$\% \text{ disulfide} = \frac{I_{\text{CH}_2\text{SS}}}{2} \times 100 \quad (3)$$

$$I_{\text{CH}_2\text{SH}} + \frac{I_{\text{CH}_2\text{SS}}}{2}$$

where $I_{\text{CH}_2\text{SS}}$ and $I_{\text{CH}_2\text{SH}}$ correspond to the integrals of the signal assigned to protons in α position of disulfide (at 3.9 ppm) and in α position of free thiol (at 3.7 ppm), respectively.

Both ¹H NMR and titration from experiments 1a, 1b, 1c led to determine the content of disulfide ranging from 1 to 2 mol %. Further purification was not required to decrease the low disulfide

content since this diol would be able to be used in polyol chemistry. Disulfide could be however removed from liquid–liquid extraction, owing to its water miscibility. Three washings were required to completely remove disulfide, which decrease the final yield. Indeed, the excess of ME must be removed to avoid terminal reaction due to monofunctional alcohol. ME can be easily extracted from vacuum distillation unlike disulfide (bp = 160 °C at 4.7 mbar). Combination of two techniques allowed obtaining well-purified fatty products, since free thiols, introduced in excess, were detected after purification at only 0.1 mmol/g; thus, no disulfide products were observed from ¹H NMR analysis after treatment. Figure 1d also exhibited a signal, centered at 4.2 ppm, characterizing methylene protons in α position of esters groups, being obtained from the esterification between oleic acid and the alcohol function of ME. The signal assigned to oleic acid vinyl protons, centered at 5.33 ppm (multiplet named X in Figure 1a), underwent to slight low field shift to 5.37 ppm (multiplet named X' in Figure 1b) after thiol addition. This shift was attributed to a transition of cis double bond (X) to trans one (X'). The double-bond isomerization mechanism during TEC has been extensively studied and is known to occur fastly.³⁶ The competing cis–trans equilibrium appears to affect the rate of the final product formation. In a recent work, Claudino et al. concluded from FT-IR, Raman, and NMR spectroscopy that the grafted product was mainly formed from the trans isomer.³⁷ In our case, the intensity of X decreased rapidly whereas the one of X' increased and then decreased slowly until complete disappearance, which tends to confirm the described dominant route. The isomerization mechanism could also be evidenced from online FT-IR analysis of the reaction.

To avoid large vibration band at 3400 cm⁻¹ assigned to –OH bonds of oleic acid and ME, which may overlap double bond vibration band at 3008 cm⁻¹ in FT-IR analysis, the reaction was performed between dodecanethiol and methyl oleate (experiment 16). Dodecanethiol exhibited the same reactivity as ME onto oleic double bond (confirmed from ¹H NMR analysis). The double-bond conversion was monitored from FT-IR by the decrease of both the vibration band at 3008 cm⁻¹ (stretching CH sp²) and that at 721 cm⁻¹ (cis CC deformation). The isomerization mechanism during thiol–ene reaction^{18,33} was characterized by the evolution of the C=C bond vibration band at 964 cm⁻¹ (Figure 2).

Cis configuration of fatty acid double bonds was converted into trans configuration because of the reversibility of thiyl radical addition onto olefins (Scheme 2). In thiol–ene reaction, addition of RS• radical was monitored by radical abstraction of a hydrogen atom from another thiol. This last step is the limitative step of the reaction³⁸ and depends on thiol structure.

Neither the formation of CH–S bond nor the vanishing of S–H bond could be characterized from FT-IR spectroscopy because the intensities of their corresponding vibration bands at 600–700 and 2500–2600 cm⁻¹ remained too weak.³⁹

The OA double bond conversion was also confirmed by the absence of =CH signal (centered at 131.5 ppm) from the ¹³C NMR spectrum of the final product (Figure 3a,b). The appearance of a signal at 46 ppm corresponding to asymmetric carbon in α position of thioether (CH–S) confirmed thiol addition. Interestingly, the carbonyl area was characterized by two signals at 174 and 180 ppm, whereas the initial spectrum of OA only showed one signal at 180 ppm. This second signal may be explained from two possible side reactions (Scheme 3).

The first side reaction is the thio-esterification. Indeed, syntheses of mercapto-esters were previously achieved from triglycerides.⁴⁰ However, formation of thioesters required a 10 h reaction at high

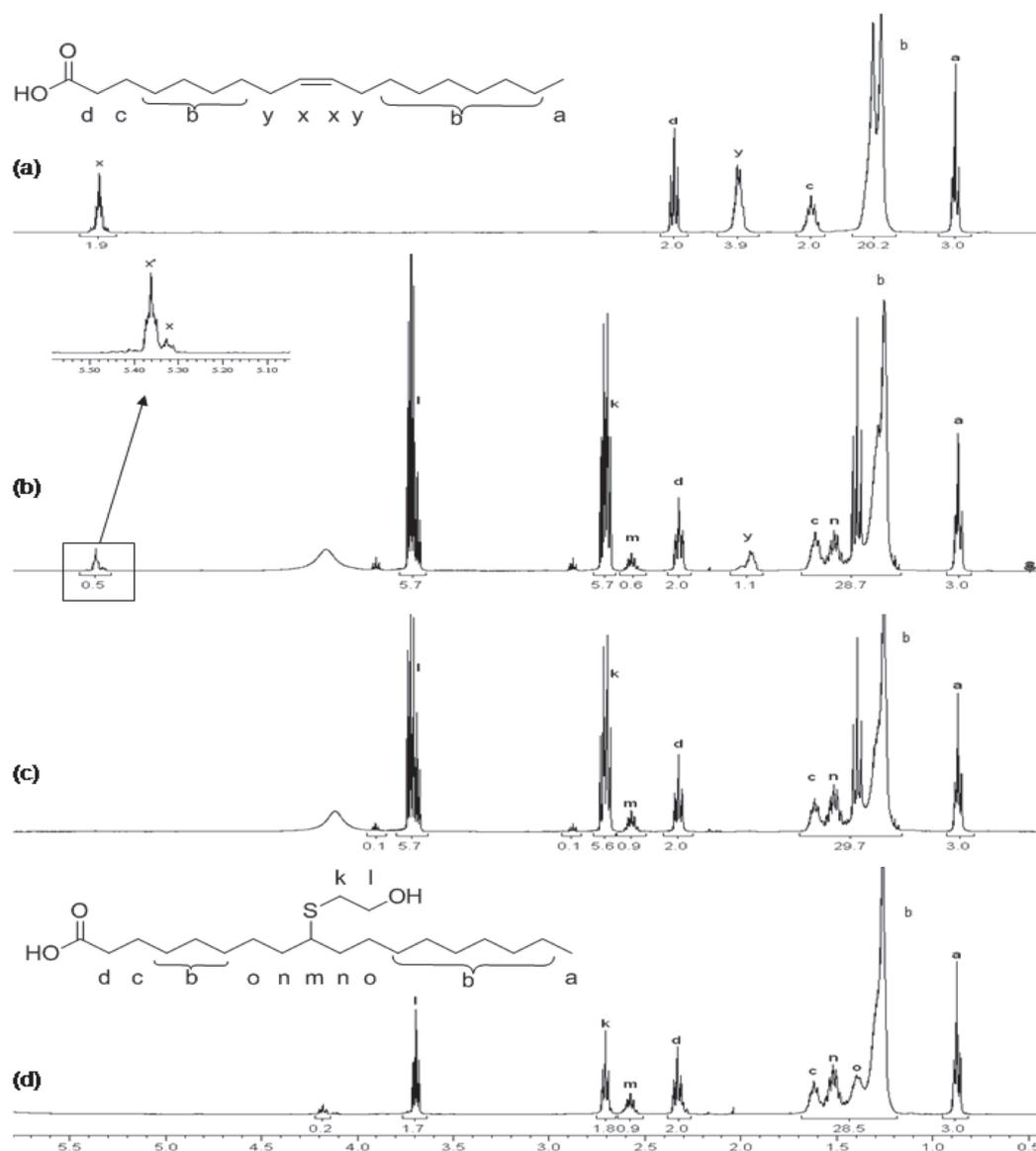


Figure 1. ^1H NMR spectra (CDCl_3) of oleic acid (a), reaction mixture of mercaptoethanol addition on oleic acid (ratio 3/1, $I = 15 \text{ W/cm}^2$) at $t_{\text{irradiation}} = 1 \text{ min}$ (b), at $t_{\text{irradiation}} = 1 \text{ h}$ (c), and product after purification (d).

temperature ($140 \text{ }^\circ\text{C}$) under acid or basic catalysis,⁴⁰ whereas mild conditions were used in the present study. Besides, thioester signal, expected at 200 ppm, was not observed from the ^{13}C NMR spectrum. The second side reaction is the esterification reaction between the alcohol group of 2-mercaptoethanol and the acid group of oleic acid, the signal at 174 ppm corresponding to the carbonyl ester function. This conclusion was confirmed by the presence of a triplet at 4.2 ppm from the ^1H NMR spectrum (Figure 1d), which corresponded to the methylene ester function (the methylene thioester function triplet would be expected at 3 ppm).

According to ^1H NMR spectroscopy, the ester molar content, calculated from eq 4, was about 6 mol % in the reaction conditions of experiments 1a, 1b, and 1c.

$$\% \text{ ester} = \frac{I_{\text{CH}_2\text{OCO}}}{I_{\text{CH}_2\text{COO}}} \times 100 \quad (4)$$

where $I_{\text{CH}_2\text{OCO}}$ and $I_{\text{CH}_2\text{COO}}$ correspond to the integrals of the methylene ester function at 4.2 ppm and those adjacent to the carbonyl at 2.3 ppm, respectively. Esterification was also confirmed by acid titration, since 195 mg KOH/g was obtained for OA and only 145 mg KOH/g for modified OA.

The ester molar content, calculated from eq 5, was 5 mol %, i. e., in agreement with that determined from ^1H NMR spectroscopy.

$$\% \text{ ester} = \left(1 - \frac{I_a^{\text{final}} M_a^{\text{final}}}{I_a^{\text{OA}} M_a^{\text{OA}}} \right) \times 100 \quad (5)$$

where I_a^{OA} , M_a^{OA} , I_a^{final} , and M_a^{final} correspond to the acid number of oleic acid, the molecular weight of oleic acid, the acid number of functionalized oleic acid, and the molecular weight of oleic acid functionalized, respectively.

This esterification side reaction involved the formation of fatty thiols (molecule VI, Figure 4) which were not removed from described purification techniques.

Oleic acid LC-MS analysis (Table 2 and Figure S1 from Supporting Information) exhibits both expected stereoisomers of the thioether at 20.08 and 20.33 min, with a grafting onto

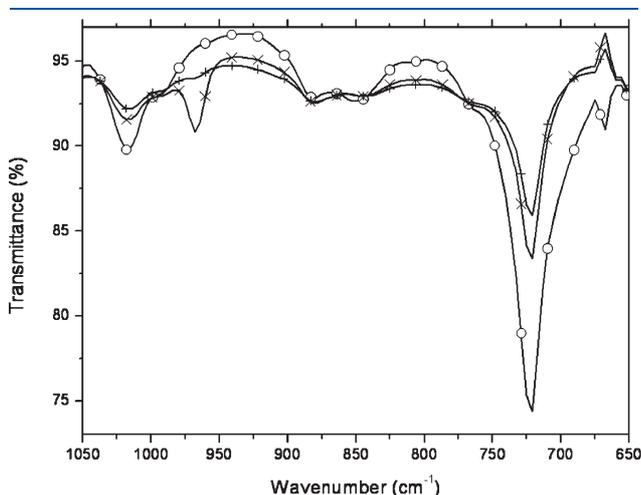


Figure 2. Infrared spectra for the photoreaction of a 3/1 dodecanethiol/methyl oleate mixture: infrared spectrum after 0 (O), 5 (×), and 60 min (+) of reaction. A UV irradiance of 15 W/cm² was used.

9th and 10th carbon atoms (molecules Ia and Ib, Figure 4). Linoleic acid, having two grafted ME unit, can also be identified at 16.4 min (molecules II, Figure 4) as well as C20 fatty acid, having one ME group, at 24.10 min (molecule III, Figure 4).

The intramolecular cyclization of fatty acids is known to occur at high temperature. This reaction was particularly studied for food processing,^{41,42} and the formation of mono- and dicycles (saturated or not) was described. However, unmodified oleic acid, or intramolecular cyclization product, were not detected by LC-MS analyses. The 283.3 g/mol molecule exhibited indeed the same LC trace that the one at 343.3 g/mol, implying that the first one can be attributed to a degradation of the main molecule during the mass analysis.

This model study showed that thiol–ene addition onto OA led to expected hydroxy fatty acids (molecules Ia, Ib, II, and III, Figure 4) but also to five different side products.

Scheme 2. Schematic Illustration of the Cis–Trans Isomerization during the Thiol–Ene Free-Radical Addition onto Internal Double Bond

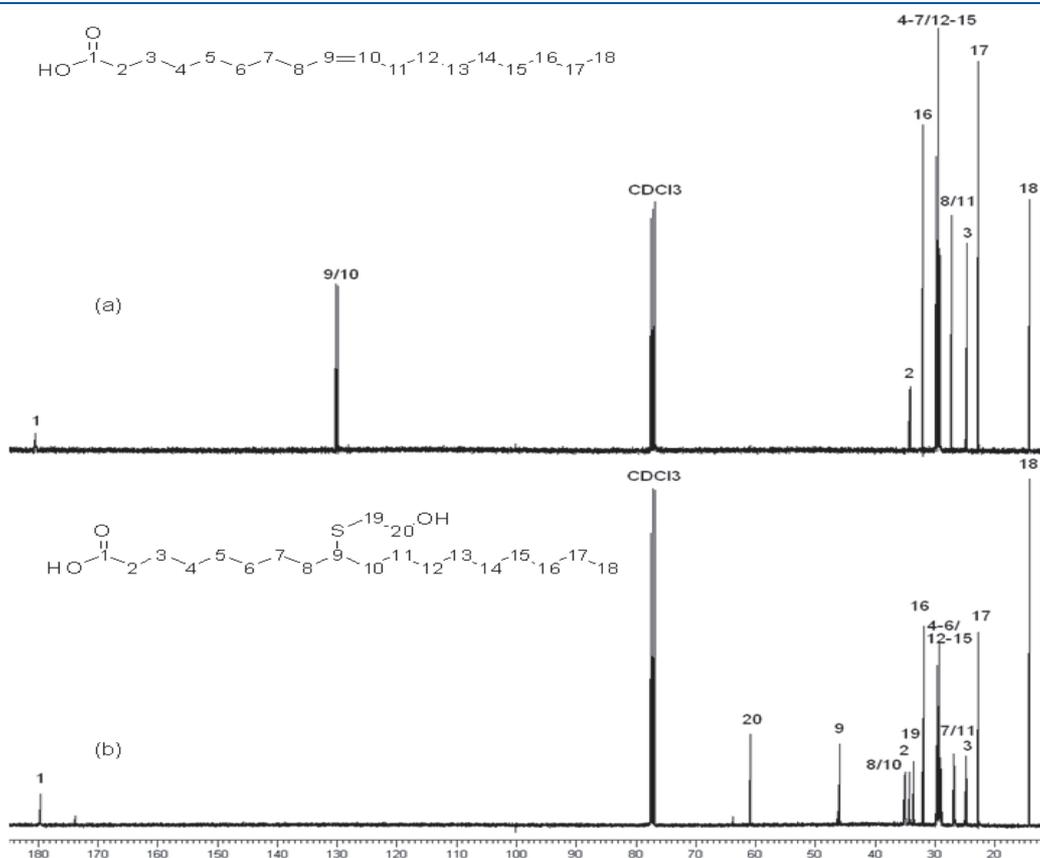
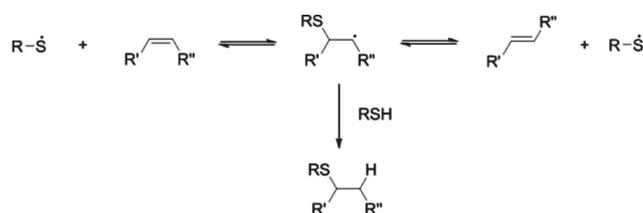
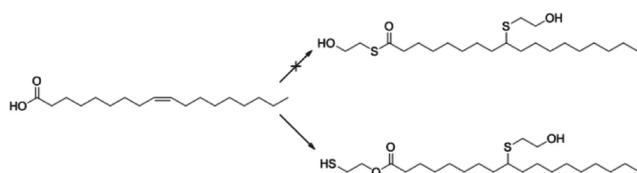


Figure 3. ¹³C NMR spectra (CDCl₃) of oleic acid (a) and its product after the thiol–ene coupling with 2-mercaptoethanol (b) (ratio thiol/ene 3/1, irradiated 1 h at 15 W/cm²).

Some side products might not be clearly identified from the mass spectrum. Indeed, a byproduct detected at 32.93 min from LC trace exhibited a molecular weight of 343.3 g/mol. Both esterification products (molecules V and VI, Figure 4) of free ME on oleic acid exhibited the same molecular weight. It was worth noting that dimerization can be achieved by transesterification between two oleic acid-functionalized molecules (molecule VII, Figure 4). This byproduct was detected at 32.81 min from LC MS analysis.

Moreover, in the above-described experiment conditions (under air), oxidation reactions were expected. In their review,

Scheme 3. Suggested Side Reactions from Oleic Acid Carboxylic Acid Group



Hoyle et al. highlighted the insensitivity of TEC to oxygen inhibition.⁴³ The carbon-centered radical formed by thiyl addition onto a double bond can combine with O₂. The peroxy radicals formed by oxygen scavenging can abstract a thiol hydrogen, thus allowing the formation of a thiyl radical which allow the reaction to proceed. The thus formed hydroperoxides can be converted, among other things, into arylthio alcohols⁴⁴ (Scheme 4). However, in our case, neither LC MS analyses nor NMR analyses allowed pointing out secondary hydroxyl group formation.

Dimers could also be generated from oxygen bonds. Some works based on mass spectroscopy analyses showed that cross-linking bonds of fatty unsaturated chains in alkyd paints were mostly COC or COOC bonds.⁴⁵ Oligomerization byproduct were evidenced from LC MS analysis. After 33 min, higher molecular weight molecules were detected. The LC MS conditions did not allow to separate higher molecular weight molecules, and identification of those byproducts was not successful.

Experimental parameters were systematically varied to find out optimum conditions for quantitative functionalization of double bonds.

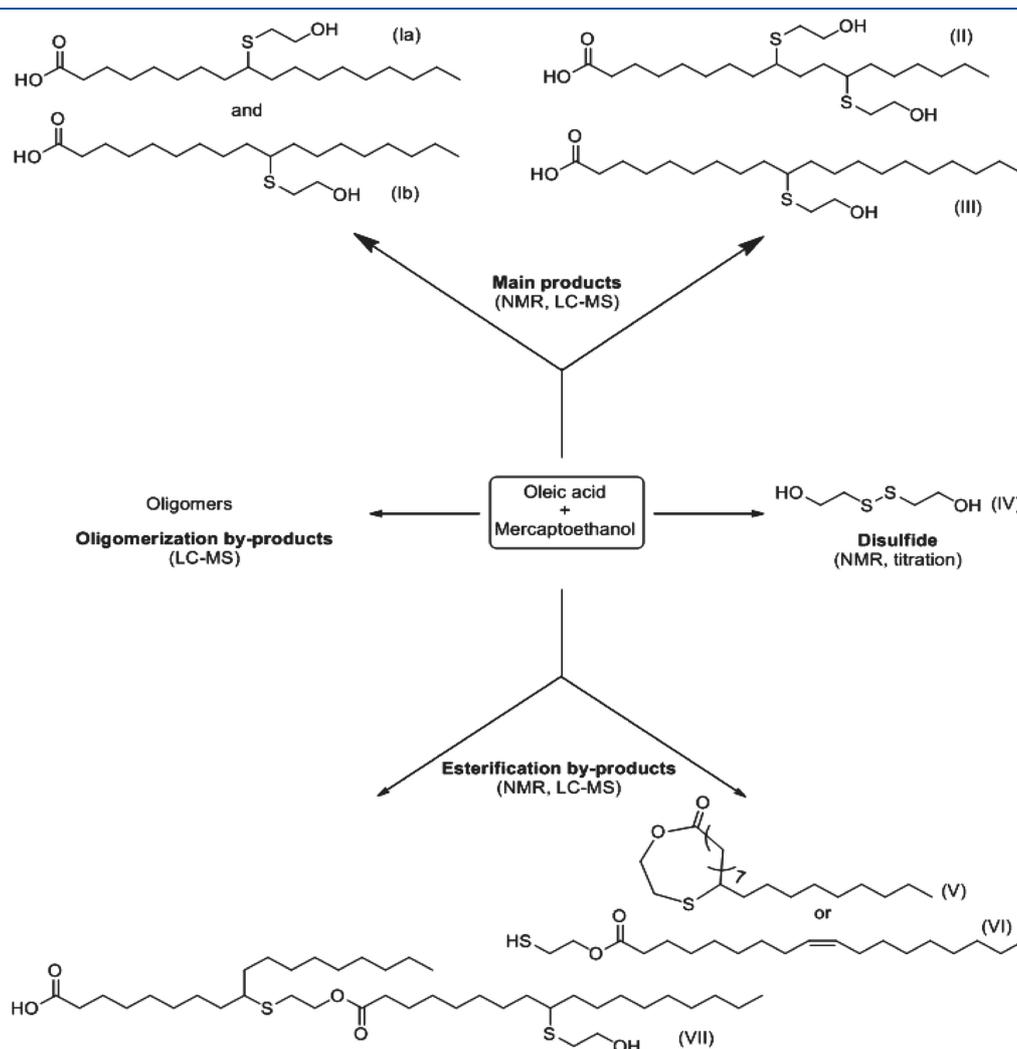
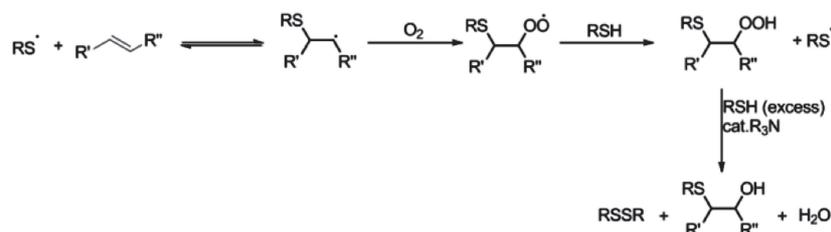


Figure 4. Expected products and byproducts obtained by thiol-ene photoaddition of mercaptoethanol onto oleic acid and their identification techniques.

Table 2. LC-MS Data for 2-Mercaptoethanol Grafted onto Oleic Acid, Methyl Oleate, and Methyl Linoleate Obtained from Irradiation of a Thiol/Ene Mixture of 3/1, at 15 W/cm²

expt no.	detected compound ^a	m/z
1	OA grafted with 1ME, isomers 9 (Ia) and 10 (Ib)	361.3 (M) ⁺ , 343.3 (M - H ₂ O) ⁺ , 283.3 (M - ME) ⁺ , 265.3 (M - ME - H ₂ O) ⁺ 462.4 (M + NEt ₃) ⁺ , 721.6 (2M) ⁺ , 703.5 (2M - H ₂ O) ⁺
	OA esterified by ME (VI)	343.3 (M) ⁺ , 682.5 (2M) ⁺
	intramolecular cyclization of OA (V)	343.3 (M) ⁺ , 682.5 (2M) ⁺
	LA grafted with 2ME (II)	437.3 (M) ⁺ , 419.3 (M - H ₂ O) ⁺ , 401.3 (M - 2H ₂ O) ⁺ , 359.3 (M - ME) ⁺ , 341.3 (M - ME - H ₂ O) ⁺
	C20:1 grafted with 1ME (III)	389.3 (M) ⁺ , 371.3 (M - H ₂ O) ⁺ , 311.3 (M - ME) ⁺
	dimer from esterification with ME (VII)	703.5 (M) ⁺ , 685.5 (M - H ₂ O) ⁺ , 804.6 (M + NEt ₃) ⁺ , 1406.1 (2M) ⁺
15	functionalized MO (isomers 9 and 10)	375.4 (M) ⁺ , 357.3 (M-H ₂ O) ⁺ , 297.3 (M-ME) ⁺ 749.7 (2M) ⁺ , 731.7 (2M - H ₂ O) ⁺
	functionalized dimers of MO	729.7 (M - H ₂ O) ⁺ , 1458.5 (2M) ⁺
17	ML grafted with 2ME (isomers)	451.2 (M) ⁺ , 433.2 (M - H ₂ O) ⁺ , 552.4 (M + NEt ₃) ⁺ , 901.4 (2M) ⁺ 373.2 (M - ME) ⁺ , 355.2 (M - ME - H ₂ O) ⁺
	nonfunctionalized ML dimer	587.5 (M) ⁺
	ML dimer grafted with 1ME	665.4 (M) ⁺ , 647.4 (M - H ₂ O) ⁺
	ML dimer grafted with 2ME	743.4 (M) ⁺ , 844.5 (M + NEt ₃) ⁺ , 725.4 (M - H ₂ O) ⁺
	ML dimer grafted with 4ME	900.3 (M) ⁺

^aNumbers correspond to Figure 4. ME: mercaptoethanol; OA: oleic acid; LA: linoleic acid; MO: methyl oleate; ML: methyl linoleate.

Scheme 4. Oxidation Mechanism for Thiol Addition onto Olefins

Variation of Synthesis Parameters. The effect of UV intensity onto double-bond conversion was carried out through experiments 1–5 (Table 1). ¹H NMR analyses clearly illustrated that UV intensity was not a main parameter for the addition reaction, as the grafted thiol amount was evaluated at 85%. Further, the disulfide amount remained unchanged, i.e., about 1.5% mol. An increase of UV intensity from 0.5 to 15.0 W/cm² led to an increase of the reaction rate. At 350 min, the final conversion remained unchanged whatever the UV intensity (Figure S2 from the Supporting Information). The amount of produced ester increased to 10 mol % at low UV intensity (experiments 4 and 5). This could be explained by a longer time at “high temperature” due to longer irradiation time. Interestingly, a UV intensity of 15 W/cm² allowed both to increase the kinetic of addition reaction and to produce a lower amount of byproduct.

Thiol content was an important parameter (experiments 1, 6, 7, and 8, Table 1) since it influenced both the reaction time and the double-bond conversion (Figure 5). For thiol–ene molar ratios of 2/1, 3/1, and 5/1, the double-bond conversion was 100 mol %, whereas for molar ratio of 1.2/1, only 73 mol % of double bonds were reacted. In addition, the reaction was very slow.

The thiol/ene molar ratio also influenced esterification side reaction, as shown from ¹H NMR spectroscopy. Indeed, 25 mol % of esters were formed for a thiol/ene ratio of 1.2/1, whereas no

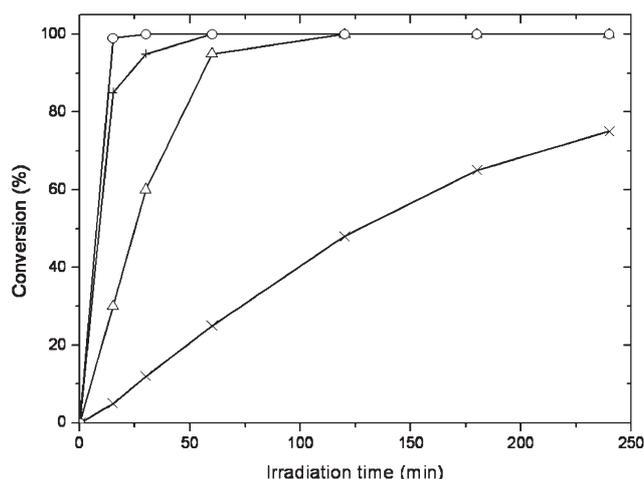


Figure 5. Double-bond conversion during the photoaddition reaction of 2-mercaptoethanol onto oleic acid irradiated at 15 W/cm² at different thiol/ene ratio: 1.2/1 (×), 2.0/1 (Δ), 3.0/1 (+), and 5.0/1 (O).

signal were observed for 5.0/1 ratio. Finally, thiol/ene ratio was a major parameter for the double-bond conversion, the reaction rate, and the byproduct formation. The best results were

obtained for a ratio of 5.0/1. Nevertheless, to avoid the purification of high ME excess, a 3/1 ratio was preferred.

Vegetable oils and their derivatives have different viscosities. To check the viscosity influence, a solvent was used to decrease viscosity, and reaction times were compared to those obtained from bulk reactions (experiments 9–11, Table 1). Ethanol was chosen as the solvent since it could be produced from natural resources and is highly transparent to UV irradiation between 250 and 450 nm (a blank made by irradiating oleic acid and ethanol for 1 h indicates that no esterification reaction occurred). The dilution induced a decrease of reaction rate (Figure S3 from the Supporting Information). NMR analyses of obtained products (experiment 11) allowed determining the amount of disulfides at about 1 mol % at complete conversion of double bonds. The ester molar content slightly increased with dilution since 10 mol % of ester byproduct were detected from experiment 10. Therefore, bulk reaction appeared to be beneficial both for decreasing the reaction time and for limiting side reactions.

Reaction media underwent an increase of the temperature during irradiation (60 °C after 1 h). No clear difference of reaction rate was observed at 0 and 30 °C (experiments 12 and 13, Table 1). A slight increase of grafted thiols at 0 °C could yet prove that addition reaction was favored at lower temperature. Interestingly, no ester peak (at 4.17 ppm) was observed from ¹H NMR spectra. Thus, for lower temperature, esterification reaction between ME and OA was reduced. Moreover, disulfides represented around 2.5 mol % of introduced thiols. In conclusion, the temperature regulation did not improve the reaction significantly.

Influence of Fatty Compound. The influence of acid group of fatty compounds on thiol–ene reaction has also been investigated. ME addition was thus carried out onto methyl oleate and methyl linoleate (experiments 15 and 17). Noteworthy, the protons characterizing the transesterification were not detected from ¹H NMR analyses of functionalized methyl esters. In the presence of methyl esters, disulfide did not exceed 0.3%, suggesting that acidity may influence the formation of this byproduct.

As far as the number of double bonds per chain was concerned, thiol–ene coupling of methyl oleate (Scheme 1b) was found to proceed faster and with a higher efficiency, in comparison to its methyl linoleate counterpart. Indeed, 5 h was required to reach complete conversion of methyl linoleate unsaturations. While ME addition turned out to be quantitative for methyl oleate, ¹H NMR characterization showed that only 50% of thiol grafting onto methyl linoleate was achieved. The presence of polyunsaturated chains seemed to favor competitive side reactions.

Methyl oleate and linoleate before and after reaction were characterized by size exclusion chromatography (SEC) analyses (Figure 6). Before thiol–ene addition, SEC traces of both methyl oleate and linoleate were identical. Monomodal and narrow distribution was detected (polydispersity index PDI = 1.02). Methyl oleate SEC analysis after reaction showed an increase of the molecular weight value, corresponding to the mercaptoethanol addition onto double bonds, and a narrow distribution. On the contrary, SEC trace of the grafted methyl linoleate revealed a shoulder in the high molecular weight region (Figure 6). Thiol addition onto methyl linoleate yielded about 10% of various dimers.

The following observations can be finally drawn from LC-MS analyses: the methyl ester adducts contained isomers of expected thioethers (with a mercaptan grafting onto 9th or 10th position of the chain for methyl oleate and on 12th or 13th position for

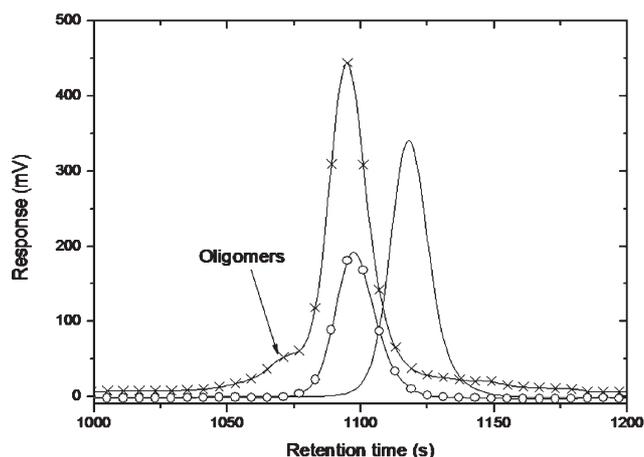


Figure 6. Size exclusion chromatography traces of methyl esters and their products after the mercaptoethanol addition: methyl oleate and linoleate (full line), functionalized methyl oleate (O), and functionalized methyl linoleate (x). A thiol/double bond stoichiometric mixture of 3/1 was irradiated in both cases at 15 W/cm² until complete double-bond conversion.

methyl linoleate). Unmodified compounds (or cyclized one) were identified, and dimers were detected (Table 2).

On the basis of these observations, the following experimental parameters were chosen for rapeseed oil functionalization: bulk conditions, a thiol/ene ratio of 3/1 and a UV intensity of 15 W/cm². Longer reaction time might be required, according to rapeseed oil average composition. In addition, double-bond-consuming side reactions may be expected.

Thiol–Ene Reaction for Polyol Synthesis from Vegetable Oils. ME addition to rapeseed oil (RO) was carried out by UV irradiation (experiment 19). The functionalized RO was subsequently purified by liquid–liquid extraction to remove ME and disulfide, as mentioned above. The acid index before and after reaction was determined to be $I_a = 2.5$ mg KOH/g. This value was consistent with that of the supplier and showed that hydrolysis was negligible. Ideally, all the double bonds should be converted into desired alcohol.

This conversion was monitored by the disappearance of both signals at 5.40 and 1.98 ppm assigned to ($CH=CH$) and ($=CH-CH_2$), respectively, from ¹H NMR spectrum of synthesized product (Figure 7). 5 h was required for obtaining a complete double-bond conversion. The chemical structure of the functionalized oil was confirmed by a multiplet signal at 2.6 ppm ($CH-S$). Noteworthy, only 65% of double bonds were actually functionalized with ME. Thus, 35% were due to the byproduct formation. End-group analysis, considering the signal of the chain end methyl protons, allowed calculating the content of linolenic chains functionalized in the C16 position ($SCH-CH_2-CH_3$, 1.0 ppm). Ferreri et al.⁴⁶ reported that thiol radical could extract, to some extent, an allyl hydrogen from carbon chain, thus forming conjugated polyene. Their conclusions were based on double bond shifts (6.1 and 6.4 ppm) from ¹H NMR spectra. No shift was detected in the present study. Nevertheless, it was noted an evolution of vinyl protons ($CH=CH$) intensity during the course of the reaction, which evidenced the isomerization mechanism. The disulfide formation described above was evaluated to 0.5 mol %, as calculated from ¹H NMR spectroscopy. Disulfide concentration was lower than

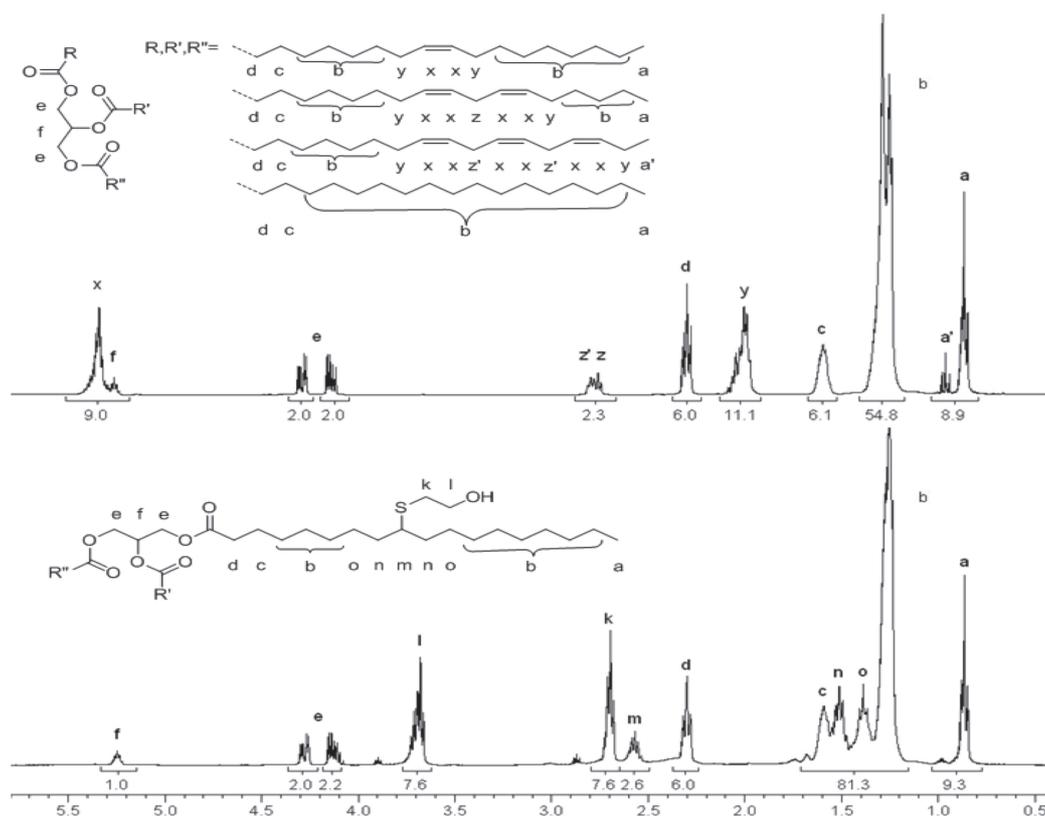


Figure 7. ^1H NMR spectra (CDCl_3) of rapeseed oil and its product after the thiol–ene coupling with 2-mercaptoethanol. A thiol/double bond ratio of 3/1 was irradiated 5 h at 15 W/cm^2 .

for oleic acid. This observation may confirm the disulfide dependence to acidity.

FT-IR analysis allowed monitoring dodecanethiol addition onto RO (experiment 20), and both isomerization⁴⁶ and double-bond conversion were evidenced, as already described (experiments 16 and 18). It is worth noting that reaction rate on RO was close to the one observed on methyl linoleate. The second linoleic double bond might be less reactive because of the steric effect of additional side chain. Plotting the double-bond conversion vs time (Figure S4 from Supporting Information) indicated that reaction did not occur without UV irradiation, which confirmed the radical addition mechanism. This behavior implied a control of the reaction and allowed reaching intermediate conversion yields.

SEC chromatograms of RO before and after reaction (Figure 8) indicated an increase of molecular weight value, corresponding to ME addition. Furthermore, a thiol/ene ratio of 5/1 led to 11 mol % of oligomer. Those oligomers most probably corresponded to dimers and trimers of grafted triglycerides.

This observation was consistent with results obtained by Bantchev et al.³³ Vegetable oil oligomerization was previously studied through thermal and catalytic mechanisms.⁴⁷ Oligomerization was also carried out under UV exposure; this reaction occurred through a self-oxidation mechanism⁴⁸ by formation of hydroperoxides and cyclic peroxides. This first step was followed by their decomposition, yielding to radicals that allow intermolecular coupling. Blank experiment on irradiated RO without other reagent (experiment 21) presented a slightly different SEC trace from crude oil. A peak was observed in the high molecular weight region, indicating that unsaturated oil led to

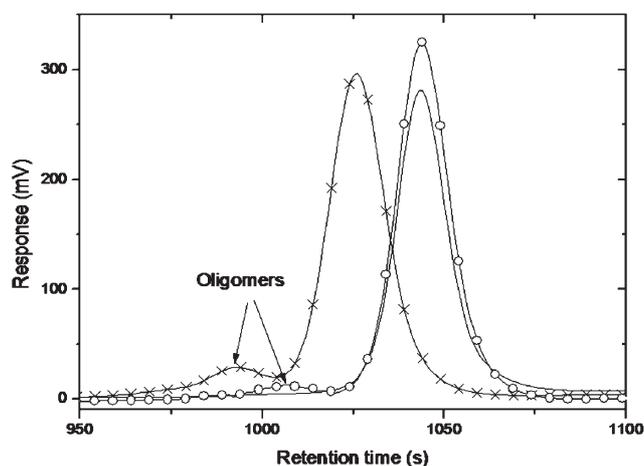


Figure 8. Size exclusion chromatography traces of rapeseed oil before functionalization (full line), blank experiment (O), and after functionalization by 2-mercaptoethanol addition (x). A thiol/double bond ratio of 3/1 was irradiated 6 h at 15 W/cm^2 .

oligomers. The question now arises whether monounsaturated triglycerides form oligomers or not. ME addition on triolein (Scheme 1c) was performed under conventional experimental conditions (experiment 22). Double bonds were consumed after only 1 h irradiation. The polydispersity index, given by SEC, was 1.02, indicating that the functionalized oil exhibited a narrow molecular weight distribution. This result confirmed the model observations. Polyunsaturated fatty compounds favored

Table 3. LC-MS Data for 2-Mercaptoethanol Grafted Rapeseed Oil Obtained from 6 h Irradiation of a Thiol/Ene Mixture of 3/1, with an Irradiance of 15 W/cm²^a

triglyceride	<i>m/z</i>	triglyceride	<i>m/z</i>	triglyceride	<i>m/z</i>
C16:0 1ME	1074.1 – H ₂ O	C18:1 1ME	1249.2	C18:0 2ME	1325.3 – H ₂ O
C18:0 1ME		C20:1 1ME		C18:1 2ME	
C18:0 1ME		C20:0 2ME		C18:1 2ME	
C18:0 1ME	1120.1	C18:1 1ME	1269.2	C18:0 2ME	1348.1
C18:0 1ME		C18:0 2ME		C18:0 2ME	
C18:0 1ME		C18:1 2ME		C18:0 2ME	
C18:1 1ME	1193.2	C18:0 1ME	1272.1	C18:1 2ME	1373.2
C18:1 1ME		C18:0 2ME		C18:1 2ME	
C18:0 2ME		C18:0 2ME		C20:0 2ME	
C18:0 1ME	1221.2	C18:1 1ME	1297.2	C18:0 3ME	1449.3
C18:1 1ME		C18:0 2ME		C18:1 2ME	
C20:1 1ME		C20:0 2ME		C20:1 2ME	

^a Triglycerides description follows: number of carbon atoms per fatty acid is given by the first digit (C18), the second one is the number of unsaturated bonds after reaction, or intramolecular bonds (C18:1). The digit before ME indicates the number of mercaptoethanol molecules grafted on fatty acid chain (2ME). These descriptions are one possible arrangement of triglyceride molecule. Indeed, a given *m/z* could correspond to several molecules; for example, *m/z* = 1120.1 g/mol could be

C18:0 2ME	C18:0 3ME	C18:0	C18:0 1ME	etc.
C18:0 1ME	C18:0	C18:0 2ME	C18:0	
C18:0	C18:0	C18:0 1ME	C18:0 2ME	

Table 4. Thermal Characterization of Polyurethanes Formulated with a OH/NCO Ratio of 1.00/1.05, Cured at 65 °C for 24 h

polyurethane ^a	<i>T_g</i> (°C)	mass loss at 200 °C (%)	residual mass at 500 °C (%)
functionalized RO + MDI	25	0.2	4.3
functionalized RO + HDI	–23	0.8	0.8
Desmophen 1150 + MDI	8	0.9	2.9
Desmophen 1150 + HDI	–20	1.4	1.5

^a RO: rapeseed oil; MDI: methylene diphenyl-4,4'-diisocyanate; HDI: hexamethylene diisocyanate.

oligomerization and decreased reaction rate. Therefore, vegetable oil choice is crucial as far as intermolecular coupling is concerned.

LC-MS analysis of functionalized oil (Table 3) showed triglycerides bearing 2–7 ME molecules, which meant that grafting efficiently occurred. The ratios of each species cannot be evaluated from this technique. Besides, it was not possible to know if a difference of 2 *m/z* corresponded to unreacted unsaturation, intramolecular linkage, or cyclization.

SEC analysis allowed detecting intermolecular head-to-head coupling of the carbon-centered radicals, which significantly increased molecular weight distribution; therefore, intramolecular cross-linking was not detectable. GC-MS analysis realized on functionalized methyl esters of RO could give information on side reaction, such as termination, especially on the possibility to create intramolecular bonds. Even if no difference could be made between inter- and intramolecular recombination, it would give an estimation of all possible recombinations between two C[•] radicals. Investigation of quantitative analyses of cross-linking is in progress.

Elastomeric polyurethanes have been synthesized by reaction of hydroxy-functionalized RO with both methylene diphenyl-4,4'-

diisocyanate (MDI) and hexamethylene diisocyanate (HDI). After the assessment of the polyols hydroxyl index (*I*_{OH} = 165 mg KOH/g for Desmophen 1150 and 223 mg KOH/g for functionalized RO), suitable amounts of polyol and diisocyanate were mixed, and the samples were cured at 65 °C for 24 h. The thermal properties of the oleochemical-based polyurethanes were compared to the one of polyurethane based on a commercial polyether polyester polyol, named Desmophen 1150. Both differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TG) results exhibited similar thermal behavior when the same diisocyanate was used (Table 4).

As expected, the use of HDI instead of MDI allowed reducing the polymer *T_g* value. Polyurethanes based on functionalized RO exhibited a wide range of *T_g* values. The oleochemical polyol was found to be suitable for polyurethane synthesis. Mechanical characterizations are under investigation, and the results will be given in a forthcoming article.

CONCLUSIONS

The efficient thiol addition onto vegetable oil, leading to biobased polyol, was demonstrated. Experimental parameters of mercaptoethanol addition onto oleic acid were investigated and optimized. The most important feature probably arose from the number of double bonds per chain in vegetable oil, which strongly influenced the thiol grafting yield. Experimental conditions were chosen to reduce reaction time and byproducts, and yet several byproducts were identified. Indeed, disulfide formation and intermolecular recombination occurred, and in the case of oleic acid functionalization, transesterification was also detected. Despite these side reactions, byproducts were found to exhibit alcohol functions. Interestingly, the photoreaction can therefore be performed under mild conditions, requiring neither solvent nor photoinitiator, and the crude product could be purified by an easy procedure. Even if the reaction does not

match “click chemistry” requirements, it can be classified as an efficient functionalization procedure.⁴⁹ Thus, the formed mixture has been used for polyurethane synthesis. This one-step route to produce fatty polyols represents a significant advance compared to the traditional epoxidation approach (that occurs in two steps) and further evidence of the synthetic usefulness of thiol addition in materials chemistry. Indeed, the synthetic method can readily undergo incorporation of different reactive functions onto vegetable oils and their derivatives, thus leading to functional precursors suitable for polymer synthesis.

■ ASSOCIATED CONTENT

S Supporting Information. Table S1 and Figures S1–S4. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail remi.auvergne@enscm.fr, Tel +33467144305, Fax +33467147220.

■ ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by ANR project MatetPro, Resipoly Chrysor, and SEG Dielectriques companies. We thank Croda and Novance companies for giving oleochemical products. We are also grateful to Guillaume Cazals for mass analysis.

■ REFERENCES

- (1) Gunstone, F. D. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2001**, *103*, 307–314.
- (2) Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502.
- (3) Zanetti-Ramos, B. G.; Lemos-Senna, E.; Soldi, V.; Borsali, R.; Cloutet, E.; Cramail, H. *Polymer* **2006**, *47*, 8080–8087.
- (4) Yeganeh, H.; Hojati-Talemi, P. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 480–489.
- (5) Guo, A.; Javni, I.; Petrovic, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 467–473.
- (6) Harry-O’kuru, R. E.; Holser, R. A.; Abbott, T. P.; Weisleder, D. *Ind. Crop. Prod.* **2002**, *15*, 51–58.
- (7) Hwang, H.-S.; Erhan, S. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78*, 1179–1184.
- (8) Dahlke, B.; Hellbardt, S.; Paetow, M.; Zech, W. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 349–353.
- (9) Sharma, V.; Kundu, P. P. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 1199–1215.
- (10) Petrovic, Z. S.; Zhang, W.; Javni, I. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 713–719.
- (11) Campos, L. M.; Killops, K. L.; Sakai, R.; Paulusse, J. M. J.; Damiron, D.; Drockenmuller, E.; Messmore, B. W.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7063–7070.
- (12) Boutevin, G.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Joubert, J. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 1655–1666.
- (13) Justynska, J.; Hordyjewicz, Z.; Schlaad, H. *Polymer* **2005**, *46*, 12057–12064.
- (14) Lowe, A. B. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 17–36.
- (15) Schwab, A.; Gast, L.; Cowan, J. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1968**, *45*, 461–464.
- (16) Lluch, C.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Lligadas, G.; Cádiz, V. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 1646–1653.
- (17) Turunc, O.; Meier, M. A. R. *Green Chem.* **2011**, *13* (2), 314–320.
- (18) Samuelsson, J.; Jonsson, M.; Brinck, T.; Johansson, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 6346–6352.
- (19) Black, M.; Rawlins, J. W. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 1433–1441.
- (20) Bexell, U.; Olsson, M.; Johansson, M.; Samuelsson, J.; Sundell, P.-E. *Surf. Coat. Technol.* **2003**, *166*, 141–152.
- (21) Türünç, O.; Meier, M. A. R. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1822–1826.
- (22) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- (23) Hoyle, C. E.; Lowe, A. B.; Bowman, C. N. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1355–1387.
- (24) Kade, M. J.; Burke, D. J.; Hawker, C. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 743–750.
- (25) Carlson, D.; Knight, A. R. *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 1410–1415.
- (26) David, R. L. A.; Kornfield, J. A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1151–1161.
- (27) Boutevin, B.; Hervaud, Y.; Moulédous, G. *Polym. Bull.* **1998**, *41*, 145–151.
- (28) Gress, A.; Völkel, A.; Schlaad, H. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7928–7933.
- (29) Schapman, F.; Couvercelle, J. P.; Bunel, C. *Polymer* **1998**, *39*, 4955–4962.
- (30) Lotti, L.; Coiai, S.; Ciardelli, F.; Galimberti, M.; Passaglia, E. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1471–1483.
- (31) Passaglia, E.; Donati, F. *Polymer* **2007**, *48*, 35–42.
- (32) Koo, S. P. S.; Stamenovic, M. M.; Prasath, R. A.; Inglis, A. J.; Du Prez, F. E.; Barner-Kowollik, C.; Van Camp, W.; Junkers, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1699–1713.
- (33) Bantchev, G. B.; Kenar, J. A.; Biresaw, G.; Han, M. G. *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 1282–1290.
- (34) Samadi, A.; Andreu, I.; Ferreri, C.; Dellonte, S.; Chatgililoglu, C. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 753–758.
- (35) Danehy, J. P.; Oester, M. Y. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1491–1495.
- (36) Roper, T. M.; Guymon, C. A.; Jönsson, E. S.; Hoyle, C. E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 6283–6298.
- (37) Claudino, M.; Johansson, M.; Jonsson, M. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 2321–2332.
- (38) Walling, C.; Helmreich, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1144–1148.
- (39) Coates, J. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R. A., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 2000; pp 10815–10837.
- (40) Karol, T. J.; Sung, R. L. Reaction product of beta-mercaptoethanol and coconut oil as diesel fuel antiwear additive. U.S. Patent 06,710,650, 1986.
- (41) Christie, W. W.; Dobson, G. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2000**, *102*, 515–520.
- (42) Destaillets, F.; Angers, P. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, *107*, 767–772.
- (43) Hoyle, C. E.; Lee, T. Y.; Roper, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5301–5338.
- (44) Griesbaum, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 273–287.
- (45) Muizebelt, W. J.; Nielen, M. W. F. *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 545–554.
- (46) Ferreri, C.; Costantino, C.; Perrotta, L.; Landi, L.; Mulazzani, Q. G.; Chatgililoglu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4459–4468.
- (47) Lopes, R. V. V.; Loureiro, N. P. D.; Zamian, J. R.; Fonseca, P. S.; Macedo, J. L.; dos Santos, M. L.; Sales, M. J. A. *Macromol. Symp.* **2009**, *286*, 89–94.
- (48) Lazzari, M.; Chiantore, O. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *65*, 303–313.
- (49) Barner-Kowollik, C.; Du Prez, F. E.; Espeel, P.; Hawker, C. J.; Junkers, T.; Schlaad, H.; Van Camp, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 60–62.

Supporting Information:

Table S1. Average composition of fatty compounds used in thiol-ene syntheses

Compound	Saturated fatty acid* (%)			Unsaturated fatty acid** (%)			
	16:0	18:0	20:0	18:1	18:2	18:3	22:1
Oleic acid	2.3	1.8	0.2	91.9	3	0.4	-
Rapeseed oil (theoretical)	3	1	-	64	22	8	1
Triolein	-	-	-	99	-	-	-
Methyl oleate	-	-	-	99	-	-	-
Methyl linoleate	-	-	-	-	97	-	-

*16:0 = palmitic acid, 18:0 = stearic acid, 20:0 = arachidic acid.

** 18:1 = oleic acid, 18:2 = linoleic acid, 18:3 = linolenic acid, 22:1 = erucic acid.

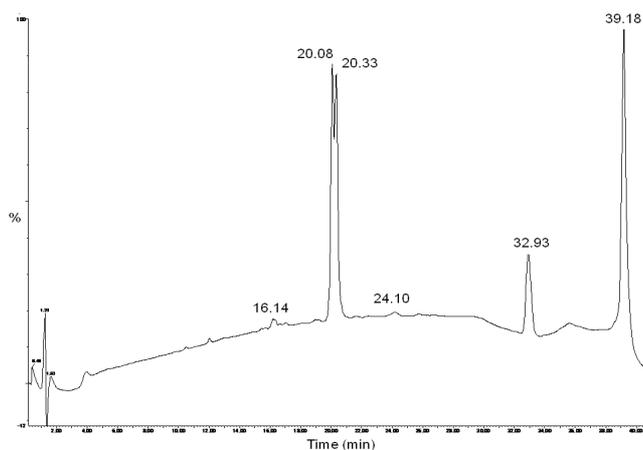


Figure S1. Liquid Chromatography trace of the oleic acid grafted with 2-mercaptoethanol

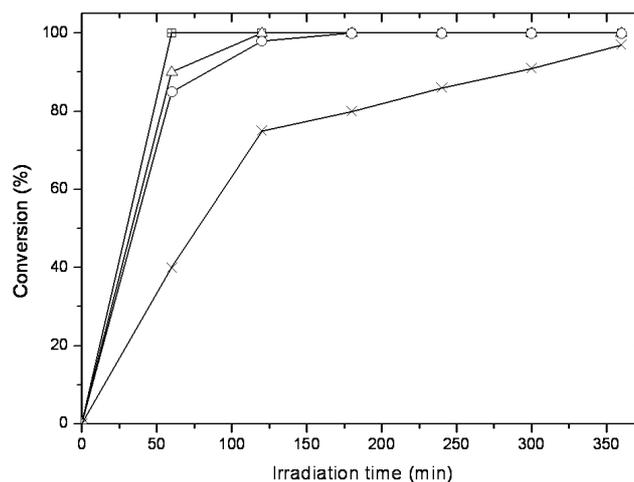


Figure S2. Double bond conversion during the photoaddition reaction of mercaptoethanol onto oleic acid (3/1) at different irradiation: Samples irradiated at 15.0 W/cm² (□), 10.0 W/cm² (+), 5.0 W/cm² (Δ), 2.5 W/cm² (○), 0.5 W/cm² (×).

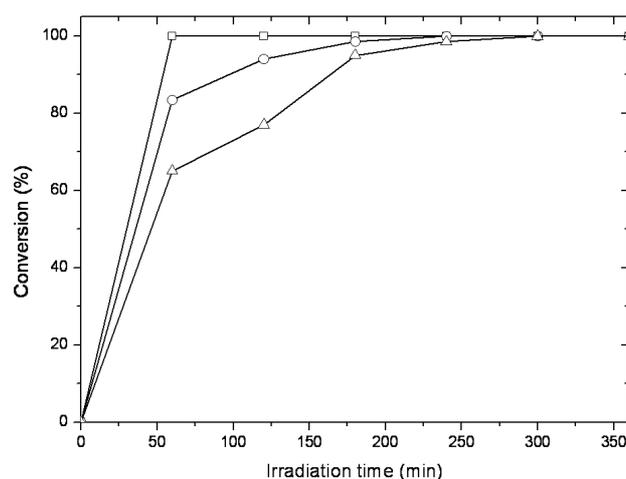


Figure S3. Double bond conversion during the photoaddition reaction of mercaptoethanol onto oleic acid (3/1) at different solvent concentration (ethanol): without solvent (□), with 15 % wt solvent (○), with 81 % wt solvent (Δ). The same volume of reaction mixture was used, with a UV irradiance of 15 W/cm².

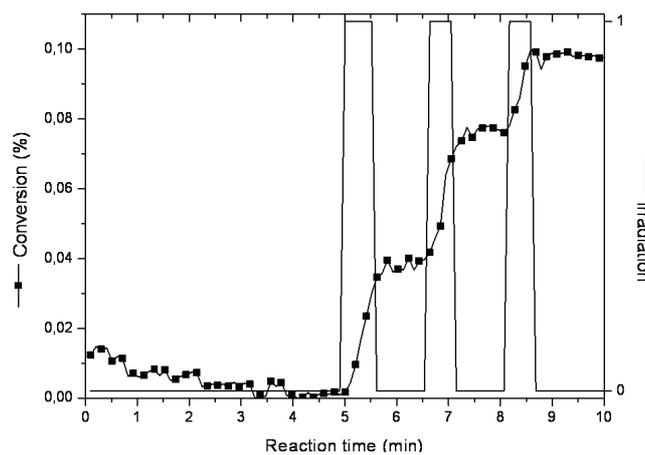


Figure S4. Change in infrared absorbance of the total ene at 3000 cm^{-1} during the rapeseed oil functionalization by application of three 30 seconds UV pulses separated by sixty seconds stops. A mercaptoethanol/double bond ratio of 3/1 was irradiated at 15 W/cm^2 .

-ANNEXE 3-

Synthesis of glycerin carbonate-based intermediates using thiol–ene chemistry and isocyanate free polyhydroxyurethanes therefrom†

Sofia Benyahya,^a Myriam Desroches,^a Rémi Auvergne,^{*a} Stéphane Carlotti,^b Sylvain Caillol^a and Bernard Boutevin^a

Received 24th June 2011, Accepted 5th August 2011

DOI: 10.1039/c1py00289a

A new synthesis of 4-[(prop-2-en-1-yloxy)methyl]-1,3-dioxolan-2-one (AGC) was performed by Williamson ether synthesis from 4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one. Dicyclocarbonates were synthesized by UV thiol–ene coupling of allyl-cyclocarbonate with a 2,2'-oxydiethanethiol. This photochemical thiol–ene reaction was carried out under air, with neither solvent nor photoinitiator. The products, obtained with high yield, were characterized by ¹H NMR and FTIR analysis. The synthesized dicyclocarbonates were used without purification to synthesize polyhydroxyurethanes without isocyanate by step growth polyaddition with 1,10-diaminodecane. The synthesized polyhydroxyurethanes were characterized by ¹H NMR, FTIR, ATG and DSC analysis. These polyhydroxyurethanes exhibited glass transition temperatures from –31 °C to –14 °C, molecular weight from 7,000 g mol⁻¹ to 9000 g mol⁻¹ and degradation temperature for 5% of weight loss (*T*_d 5%) between 227 °C and 250 °C.

Introduction

Polyurethanes (PUs) are one of the most dynamic groups of polymers, exhibiting versatile properties suitable for use in practically all fields of polymer applications—foams, elastomers, thermoplastics, thermorrigids, adhesives, coatings, sealants, fibers and so on. Generally, PUs are obtained from the reaction of an oligomeric polyol (low molar mass polymer with terminal hydroxyl groups) and a diisocyanate (or polyisocyanate). However, the use of diisocyanate should be avoided for several reasons. Isocyanate reactants are generally very harmful for human health, particularly for people exposed during polyurethane synthesis, and could entail adverse health effects such as asthma, dermatitis, conjunctivitis and acute poisoning.¹ Moreover, isocyanates are synthesized from phosgene which is a very toxic chemical that raises questions in industry. Therefore the synthesis of PUs from step growth polyaddition of dicyclocarbonates and diamines should be favored.^{2,3} Thus, this old reaction is currently gaining a great deal of attention as a substitution route for the synthesis of PUs. This method is particularly

interesting since no hazardous isocyanates are used. Moreover dicyclocarbonate reactants could be provided from renewable resources such as glycerin. This route allows polyhydroxyurethanes (PHUs) with hydrogen bonds to be obtained, presenting higher chemical and hydrolysis resistances.

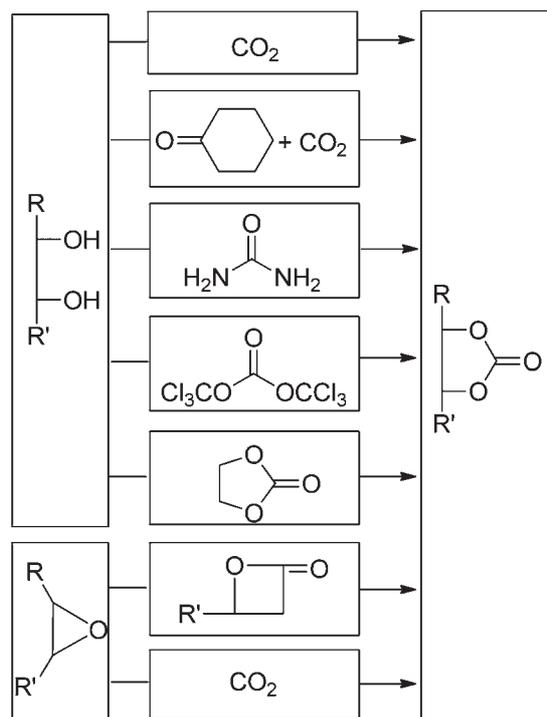
The synthesis of PHUs from step growth polyaddition of dicyclocarbonates and diamines was extensively reported in the literature, particularly by Endo.⁴ Indeed, several cyclocarbonates were synthesized and some polyhydroxyurethanes were thereof characterized.^{5–8}

Several methods are used to synthesize five-membered cyclic carbonates (Scheme 1).^{9–18} Most of these methods are based on epoxide or diol reactants. This is also the case of dicyclocarbonate syntheses (Scheme 2 (1–5)).^{6,17,19–21} The production of methyl esters from vegetable oil leads to glycerin as a by-product. Thus, the use of glycerin carbonate (4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one) presents a great interest for the synthesis of dicyclocarbonate. Generally, syntheses of PHUs from glycerin carbonate are based on esterification reactions from glycerin carbonate and dicarboxylic acid or derivatives (Scheme 2 (6)). In a previous study,²² a five-membered dicyclocarbonate bis[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)methyl] benzene-1,4-dicarboxylate **DC**_{ter} was prepared by esterification of carboxylic acid groups of benzene-1,4-dicarboxylic acid with alcohol function of commercial 4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one. This method was also reported by other authors for the synthesis of various polydicyclocarbonates, either symmetric or asymmetric.^{8,23} Dicyclocarbonates synthesized present ester bonds on the carbon chain, thus the resulting materials are more sensitive to hydrolysis reaction.

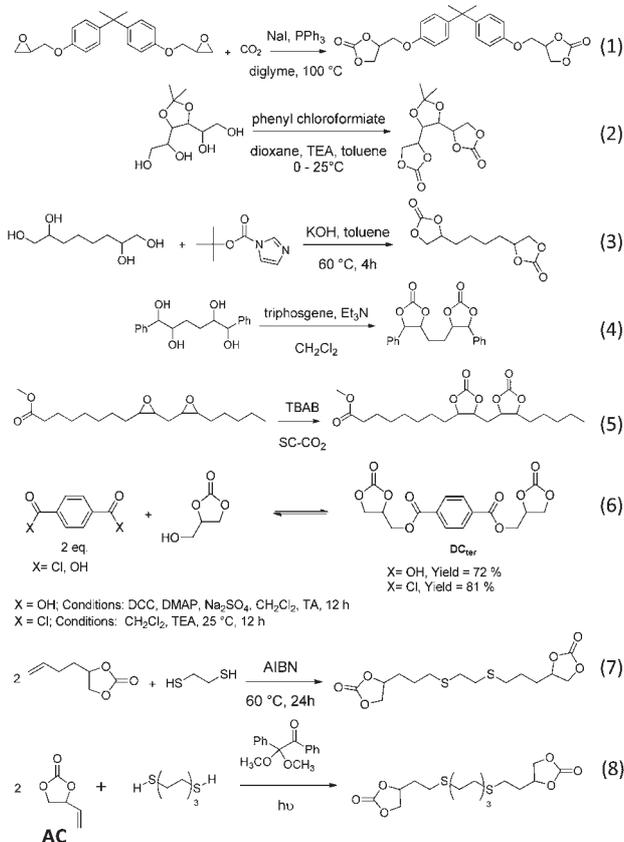
^aInstitut Charles Gerhardt Montpellier UMR 5253 - Equipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France. E-mail: remi.auvergne@enscm.fr; Fax: +33467147220; Tel: +33467144305

^bLaboratoire de Chimie des Polymères Organiques UMR 5629 Université Bordeaux I/CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie & de Physique, 16 Avenue Pey-Berland, 33607 Pessac Cedex, France. E-mail: carlotti@enscbp.fr; Tel: 05 40 00 27 34

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c1py00289a



Scheme 1 Various synthesis routes to obtain cyclic carbonate molecules.



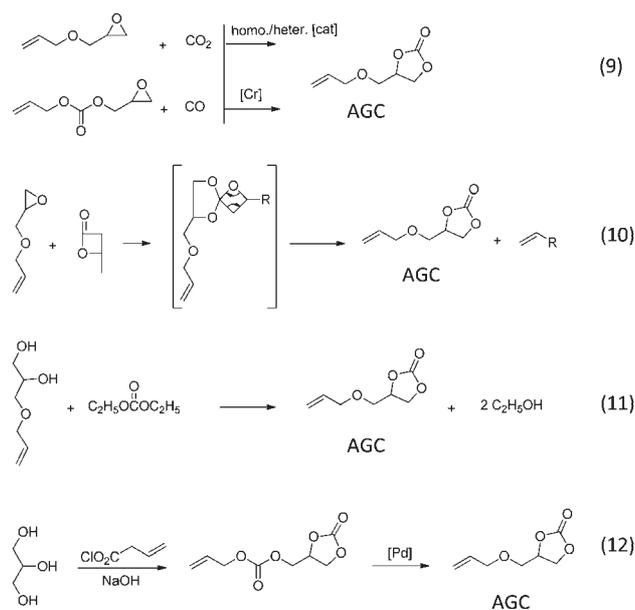
Scheme 2 Various dicyclocarbonate synthesis routes.

Furthermore, the synthesis of thioether five- and six-membered dicyclocarbonates by radical addition of ethane-1,2-dithiol with 4-(3-butenyl)-1,3-dioxolan-2-one (Scheme 2 (7))¹⁴ or by reaction between 4-ethenyl-1,3-dioxolan-2-one (AC) and several thiols (Scheme 2 (8))²⁴ has been reported. These dicyclocarbonates allow polyhydroxyurethanes to be obtained without ester bonds. However, these monomers were not synthesized from glycerol derivatives and were very expensive.

Another cyclocarbonate monomer is reported in the literature, the 4-[(prop-2-en-1-yloxy)methyl]-1,3-dioxolan-2-one (AGC). AGC was obtained by different methods (Scheme 3) without the use of glycerin carbonate derivatives.

According to the literature, AGC molecule was generally synthesized by reaction between carbon dioxide and allyl glycidyl ether by homogeneous²⁵ or heterogeneous²⁶ catalysis (Scheme 3 (9)). Indeed, Schmidt reported the synthesis of 4-((allyloxy)methyl)-1,3-dioxolan-2-one by carbonylation of oxirane-2-ylmethyl prop-2-en-1-yl carbonate in the presence of chromium (III) octaethylporphyrinato tetracarbonylcobaltate [(OEP)-Cr(THF)₂][Co(CO)₄] (Scheme 3 (9)).²⁷ This carbonate was also synthesized from reaction between 4-methyloxetan-2-one and 2-[(prop-2-en-1-yloxy)methyl] oxirane with tetrabutylazanium bromide TBAB (Scheme 3 (10))⁹ or by transcarbonatation between an allyl-diol and an organic carbonate (Scheme 3 (11)).²⁸ Finally, AGC was synthesized from reaction between propane-1,2,3-triol and 4-(chlorooxy)-4-oxobut-1-ene with palladium (Scheme 3 (12)).²⁹

In the literature, thiol-ene coupling was initially reported on 4-(3-butenyl)-1,3-dioxolan-2-one thermally initiated with a radical initiator and in solvent. Purifications were needed and yields varied between 50 and 60%.¹⁴ UV thiol-ene coupling with photoinitiator was also reported.²⁴ However, the use of a photoinitiator represents a drawback since residual fragments of photoinitiator remain in the polymer and could result in accelerated ageing or yellowing of materials. In a previous study,³⁰



Scheme 3 Different methods for 4-[(prop-2-en-1-yloxy)methyl]-1,3-dioxolan-2-one (AGC) synthesis.

UV thiol–ene coupling on vegetable oils without any photoinitiator has been described.

Therefore, in this study, the 4-[(prop-2-en-1-yloxy)methyl]-1,3-dioxolan-2-one AGC has been synthesized by a new, easy and inexpensive method, based on the use of the Williamson reaction. Synthesized AGC and commercial AC have been used to synthesize bis-AGC and bis-AC from thiol ene addition (click chemistry), and bis-AGC and bis-AC were polymerized with 1,10-diaminedecane (DA10) to obtain polyhydroxyurethane materials.

Results and discussion

Two different cyclocarbonates, 4-ethenyl-1,3-dioxolan-2-one AC and 4-[(prop-2-en-1-yloxy)methyl]-1,3-dioxolan-2-one AGC, were used for the synthesis of dicyclocarbonates bis-AC and bis-AGC by thiol–ene coupling. AC cyclocarbonate is a commercial chemical, whereas the AGC cyclocarbonate was synthesized by Williamson ether reaction. As AC cyclocarbonate is a commercial product, its characterization is not reported here. The AGC cyclocarbonate synthesis is reported herein.

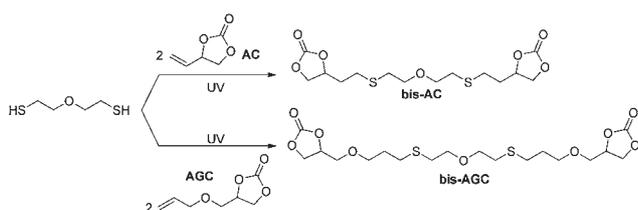
Synthesis of dicyclocarbonates: bis-AGC and bis-AC

Bis-AGC and bis-AC were synthesized by reaction between a dithiol and AGC or AC, respectively. This reaction was carried out by UV thiol–ene coupling without a photoinitiator (Scheme 4).

This reaction was realized without any solvent, with a thiol/double bonds ratio of 1/1 and an irradiation between 250 and 450 nm, at 10 W cm⁻². Firstly, dicyclocarbonate **bis-AC** was synthesized in one step by UV thiol–ene coupling of 2,2'-oxydiethanethiol on commercial cyclocarbonate **AC** in 2 hours. The ¹H NMR spectrum of the product allows clear identification of the expected product (Fig. 1).

Addition of thiol was confirmed by the disappearance of signals corresponding to the vinylic protons at 5.43 ppm (CH=CH₂) and 5.88 ppm (CH=CH₂), and by the appearance of signals corresponding to the thioether protons between 2.65 ppm and 2.78 ppm (CH₂-S, signal d, d') and between 1.94 ppm and 2.08 ppm (CH₂-CH₂-S, signal c, c') (Fig. 1). These signals corresponding to protons in α and β positions of sulfur appeared as a multiplet dedoubled due to the vicinity of the asymmetric carbon b. The product of thiol addition on the more substituted carbon is not observed in this spectrum, which confirms the selectivity of thiol–ene coupling.

The UV thiol–ene coupling was then successfully used for the synthesis of dicyclocarbonate **AGC** and was carried out in 5



Scheme 4 Synthesis of dicyclocarbonate by thiol–ene coupling (ratio thiol/double bond of 1/1, irradiated at 10 W cm⁻²).

hours. This lower reactivity of this reaction is in agreement with allylic ether reactivity. As observed previously, ¹H NMR analysis confirmed thiol addition (Fig. 2). Indeed, the disappearance of signals corresponding to the protons of double bonds at 5.26 ppm (CH=CH₂) and at 5.85 ppm (CH=CH₂) and the appearance of signals corresponding to the protons of thioether in the α position of sulfur at 3.58 ppm (CH₂-S, signal f; Fig. 2) and in the β position at 1.81 ppm (CH₂-CH₂-S, signal e; Fig. 2) were observed.

In this case, thiol–ene coupling for the synthesis of dicyclocarbonates fits perfectly with the Sharpless principles of “click chemistry”³¹ stoichiometry of reactant 1/1, no solvent, no catalyst, high yield and no by-product.

Polyhydroxyurethanes synthesis

Then, step growth polyaddition of synthesized building blocks **bis-AC** and **bis-AGC** with commercial decane-1,10-diamine **DA10** was carried out and yielded respectively **PHU-bis-AC** and **PHU-bis-AGC** polyhydroxyurethanes (Scheme 5). Scheme 5 presents idealized structures (isomer primary–secondary alcohol); most isomers such as primary–primary alcohol, primary–secondary alcohol and secondary–secondary alcohol were obtained.

Both synthesized PHUs were characterized by ¹H and ¹³C NMR spectrometry and by FTIR analysis. The ¹H NMR spectrum of synthesized **PHU-bis-AGC** is reported in Fig. 3.

This spectrum confirms the formation of the carbamate group with the signal of the proton on nitrogen at 8 ppm.³² The shifts of characteristic signals of carbonate function (aa', b, cc' in Fig. 2) in a, b, c and x, y, z (Fig. 3) are observed. These signals represent the different isomers of cyclocarbonate ring opening. Indeed, ring opening of the cyclocarbonate function by the primary amine function is not regioselective and leads to three PHU isomers, with primary and secondary alcohols.^{4–8,33} The percent of primary and secondary alcohols was determined thanks to y and b proton integration according to eqn (1):

$$R_{\text{OHP}} = \frac{I_y}{I_y + I_b} \times 100 \quad (1)$$

where R_{OHP} , I_y and I_b stand for primary alcohol percent, y proton integration and b proton integration, respectively.

The ratio of primary and secondary alcohols was 25/75, which is in agreement with Endo studies.³⁴

The FTIR spectrum (Fig. 4) confirms formation of **PHU-bis-AGC** polyhydroxyurethane with the three characteristic bands of the carbamate function: N–H bond stretching vibration, hydrogen bonded C=O stretching and N–H bond deformation are respectively observed at 3078 cm⁻¹, 1686 cm⁻¹ and 1530 cm⁻¹.

The large absorption band of the hydroxyl group OH at 3326 cm⁻¹ also appeared.

On the **PHU-bis-AGC** FTIR spectrum, the absence of the absorption band of C=O carbonyl of the carbonate group at 1785 cm⁻¹ reveals a total conversion of initial **bis-AGC**.

Table 1 summarizes the main characteristics of both synthesized PHUs, M_n (SEC), T_g (DSC) and T_d 5% (TGA). The corresponding figures are given in the ESI†.

As expected, the carbon chain length of dicyclocarbonate influences the T_g value of polymer obtained. Thus, the AGC monomer presents two methyl groups and one ether bond in the

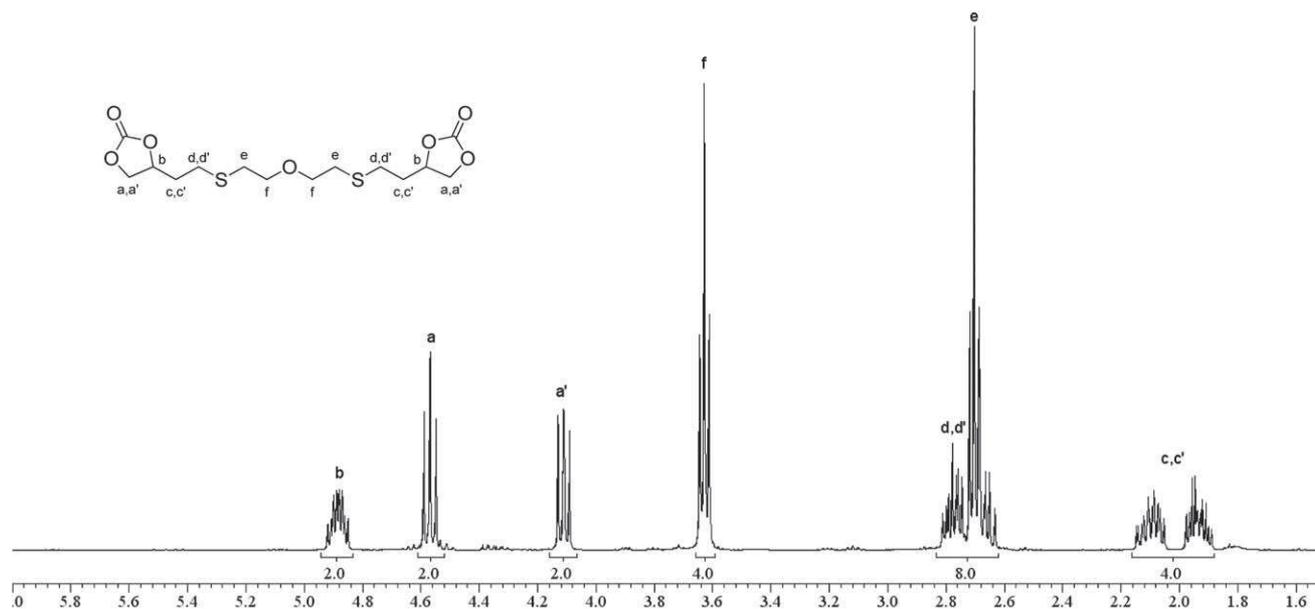
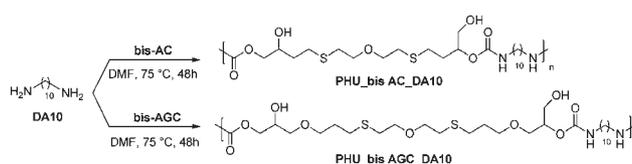


Fig. 1 ^1H NMR spectrum of commercial cyclocarbonate (AC) after thiol-ene coupling (ratio thiol/double bond of 1/1, irradiated 2 hours at 10 W cm^{-2}).

chain, leading to a more flexible chain than the AC monomer. This assumption was confirmed by T_g values $-31\text{ }^\circ\text{C}$ and $-14\text{ }^\circ\text{C}$ for **PHU-bis-AGC** and **PHU-bis-AC**, respectively (see the ESI, Fig. S1 †).

The molecular weight values obtained were similar, 7000 and 9000 g mol^{-1} , with polydispersity indices (PI) of 1.5 and 3.2 for



Scheme 5 Step growth polyaddition of DA10 and AC or AGC.

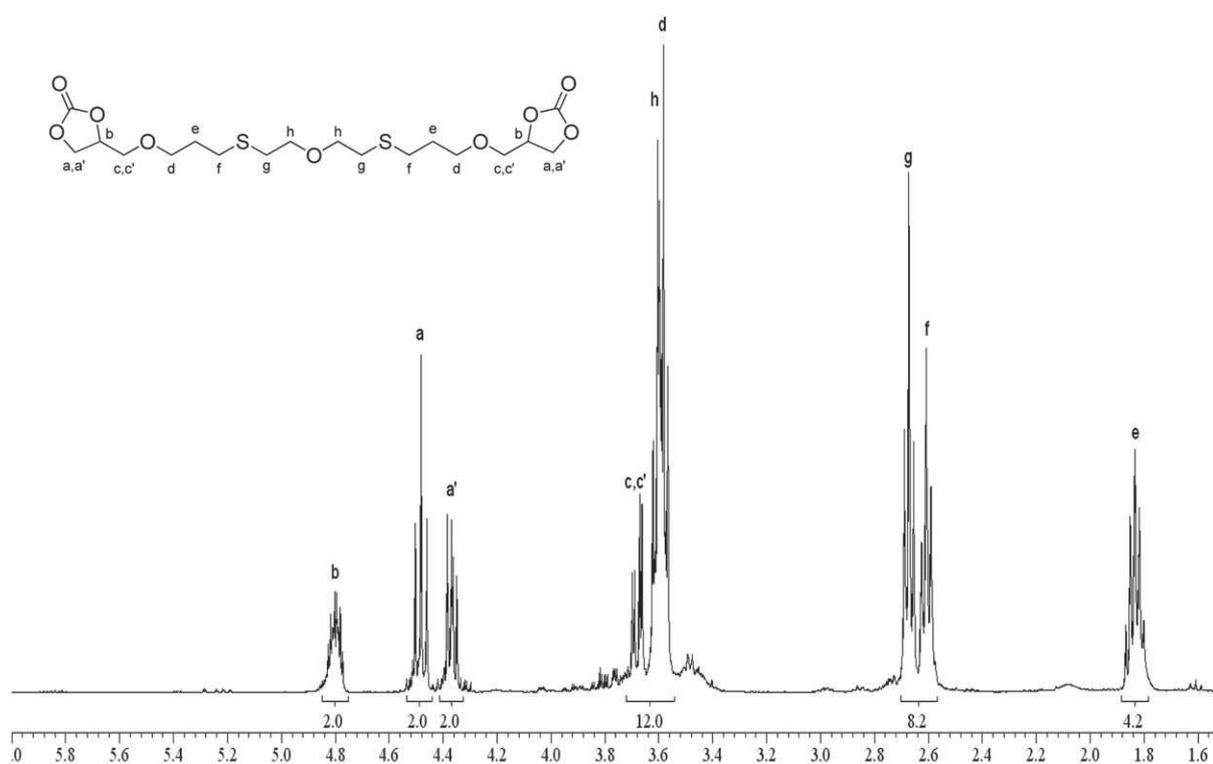


Fig. 2 ^1H NMR spectrum of synthesized cyclocarbonate (AGC) after thiol-ene coupling (ratio thiol/double bond of 1/1, irradiated 5 hours at 10 W cm^{-2}).

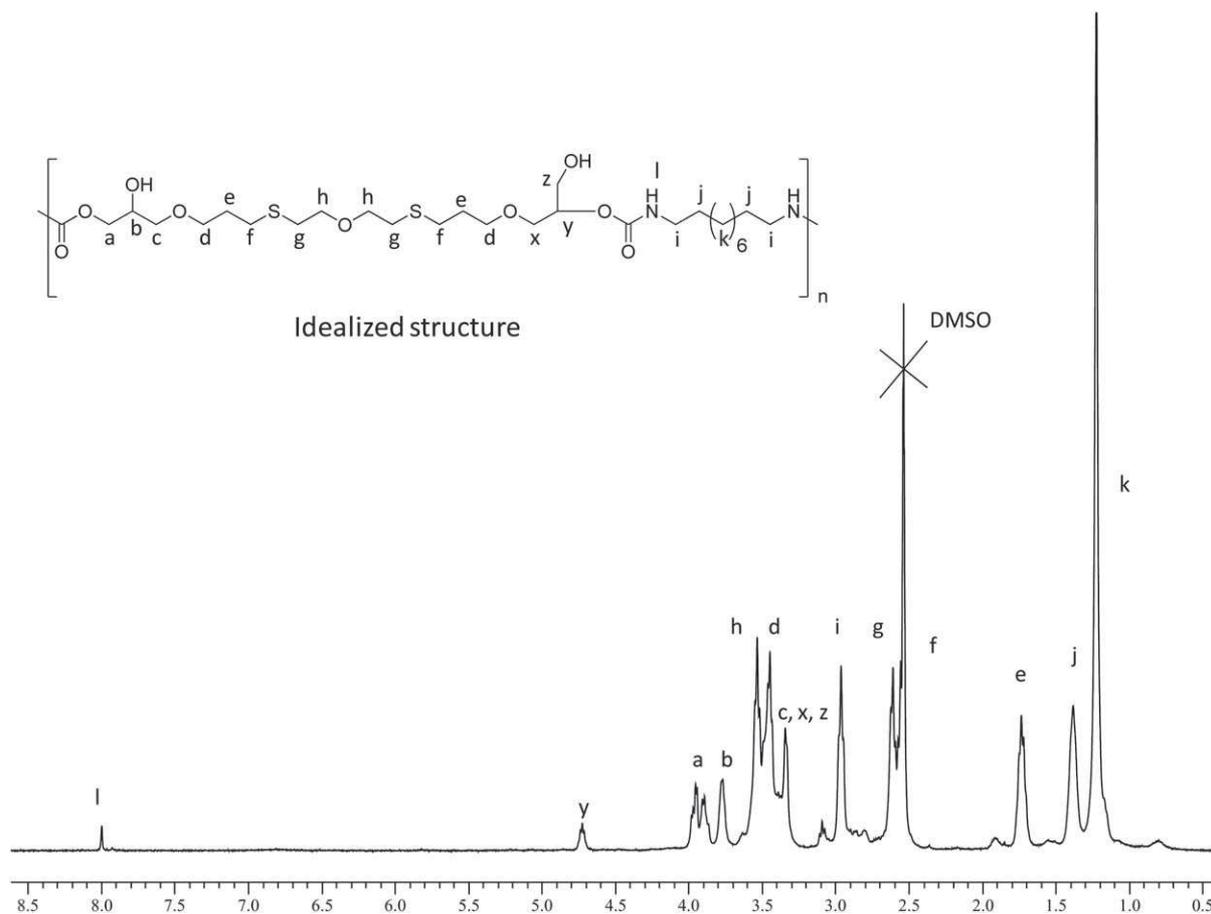


Fig. 3 ^1H RMN spectrum (400 MHz, DMSO-d_6) of PHU-bis-AGC.

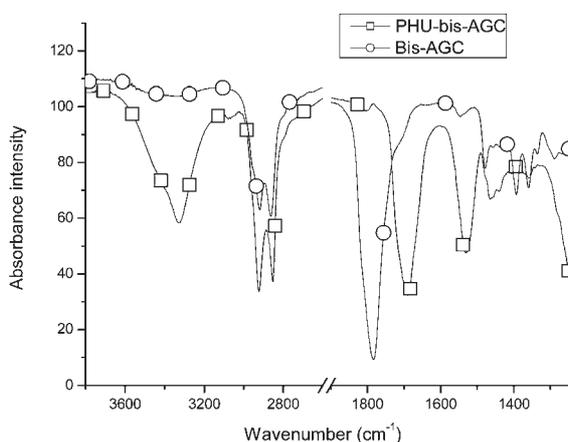


Fig. 4 Infrared spectra of bis-AGC and PHU-bis-AGC.

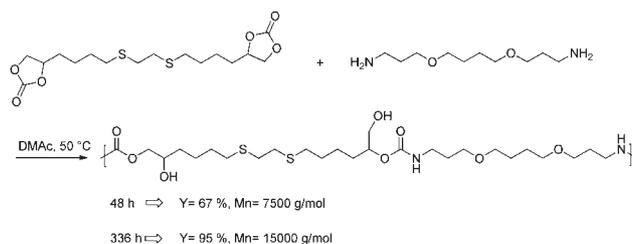
Table 1 Results of glass transition temperatures, degradation temperatures and molecular weights of synthesized PHUs

PHU	$T_g/^\circ\text{C}$	T_d 5%/ $^\circ\text{C}$	$M_n^a/\text{g mol}^{-1}$	PI
PHU-bis-AC	-14	227	7000	1.5
PHU-bis-AGC	-31	249	9000	3.2

^a SEC DMF, calibrated using PMMA standards.

PHU-bis-AC and **PHU-bis-AGC**, respectively. These values are low but still comparable to those reported in the literature. The SEC chromatogram is presented in the ESI, Fig. S2[†]. Indeed, Endo *et al.* reported the step growth polyaddition of 4,4'-[ethane-1,2-diylbis(sulfanediybutane-4,1-diyl)]bis(1,3-dioxolan-2-one) in DMAc at 50 °C in 48 h. This reaction led to a PHU with a yield of 67% and a molecular weight of 7500 g mol^{-1} . After 14 days of reaction under the same conditions, a conversion of 95% is reached with a molecular weight of 15 000 g mol^{-1} (Scheme 6).¹⁴

Finally, concerning thermal degradation measured by ATG, synthesized **PHU-bis-AGC** and **PHU-bis-AC** exhibit a degradation temperature (T_d 5%) of 249 °C and 227 °C, for 5% of weight loss, respectively. These values confirm the stability of these



Scheme 6 Step growth polyaddition of 1,2-bis[4-(1,3-dioxolan-2-one-4-yl)-butylthio]ethane with 3,3'-[butane-1,4-diylbis(oxy)]dipropylamine.¹¹

polymers above 200 °C, as other PUs. The thermal degradation of PHU polymers proceeds in three steps: the first step, between 250 and 350 °C (for PHU-bis-AC) and between 250 and 380 °C (for PHU-bis-AGC) for a weight loss corresponding to 75%; a second degradation step until 480 °C with a weight loss of 10%; and the last step until 580 °C for total degradation (see the ESI, Fig. S3†).

Concerning PHU-bis-AC, thermal degradation under air or nitrogen conditions for 5% of degradation occurred at 227 °C and 225 °C, respectively. We did not observe any difference during thermal degradation under air or nitrogen conditions until 350 °C. Between 350 °C and 450 °C, a difference of 10% was observed, oxidation phenomena under air explain this difference. After 450 °C, the polymer reaches total degradation at 580 °C (see the ESI, Fig. S4†).

Experiment section

Materials

Sodium hydride (95%), 1,10-diaminodecane (DA10) (95%), 3-bromo-1-propene (99%), sodium iodide (99.99%), 2,2'-oxydiethanethiol, 4-ethenyl-1,3-dioxolan-2-one (99%) were purchased from Sigma Aldrich and used as received. 4-(Hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one (JEFFSOL®) was supplied by Huntsman (Saint-Mihiel, France). Sodium chloride, magnesium sulfate, tetrahydrofuran (THF) and *N,N*-dimethylmethanamide (DMF) were purchased from SDS Carlo Erba (Val de Reuil, France). Before use, THF and DMF were dried according to current methods, then distilled and stored under argon atmosphere. Deuterated solvents (CDCl₃ and DMSO) were purchased from Eurisotop (Saint-Aubin, France).

Analytical techniques

All nuclear magnetic resonance (¹H, ¹³C NMR) measurements were recorded on a Bruker AC-400 MHz spectrometer at room temperature in deuterated chloroform (CDCl₃) or dimethylsulfoxide (DMSO). The chemical shifts were reported in parts per million relative to tetramethylsilane.

IR spectra were recorded with a Nicolet 210 FT-IR spectrometer. Size exclusion chromatography (SEC) was performed on a Varian ProStar Model 210 equipped with an RI refractive index detector. Two PLgel 5 μm MIXED-C 600 mm were used at 70 °C with a 0.8 mL·min⁻¹ flow rate of DMF, calibrated using PMMA standards. Differential scanning calorimetry (DSC) analyses were performed under inert atmosphere with a calorimeter DSC1 from Mettler Toledo. The polymer was weighted in an aluminium pan and consecutively placed in the measurement heating cell. An empty pan was used as reference. All the samples were heated under inert atmosphere from -120 to 100 °C at a heating rate of 20 °C min⁻¹.

Three runs were recorded and the glass transition temperature (*T*_g) values were measured during the second run and confirmed by a third run. *T*_gs were calculated at the inflexion point of the heat capacity jump.

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed using a TGA Q50 W/MFC apparatus of TA Instruments under air flow (25 ml min⁻¹) from room temperature to 580 °C at a heating

rate of 20 °C min⁻¹. The analysis consisted of registering the weight loss of the sample as a function of temperature.

Synthesis

Synthesis of 4-[(prop-2-en-1-yloxy)methyl]-1,3-dioxolan-2-one (AGC). Sodium hydride NaH (60% in oil, 2.43 g, 102 mmol) was added to a solution of 4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one (10 g, 85 mmol) in THF (90 ml) at 0 °C under Ar. The reaction mixture was stirred for 10 min at 0 °C followed by an addition of 3-bromoprop-1-ene (15.37 g, 127 mmol) and NaI (1.26 g, 8.47 mmol). The resulting mixture was stirred for 24 h at 23 °C before being filtered and washed with saturated aqueous NaCl, dried over MgSO₄, and concentrated under reduced pressure. The product was obtained as yellow oil (10.98 g, 82%) and characterized by ¹H and ¹³C NMR spectrometry.

RMN ¹H/CDCl₃ d₆: δ (ppm) = 5.86–5.75 (1H, m, CH₂=CH-), 5.24–5.14 (2H, dd, CH₂=CH-), 4.83–4.77 (1H, m, CH₂-CH-O-), 4.49–4.45 (2H, m, O-CH-CH₂), 4.37–4.32 (2H, d, =CH-CH₂-O), 3.67–3.54 (2H, m, CH₂-O-CH₂).

RMN ¹³C/CDCl₃ d₆: δ (ppm) = 155.4 (O-CO-O), 115.45 (CH₂=CH-), 132.8 (CH₂=CH-), 75.77 (CH₂-O-CH₂), 72 (O-CH-CH₂), 71.8 (=CH-CH₂-O), 61.7 (O-CH-CH₂).

Bis AG and bis AGC syntheses by thiol-ene coupling. Photochemical thiol-ene reaction was performed in quartz reactors of 20 mL equipped with an Ultracure 100SS plus/Novacure lamp (unfiltered radiation between 250 and 450 nm) and a magnetic stirrer under air. After cyclocarbonate (2.50 g) and 2,2'-oxydiethanethiol (1.52 g for 4-ethenyl-1,3-dioxolan-2-one AC and 1.11 g for the synthesized AGC) introduction, the homogeneous reaction mixture was irradiated for several hours at 10 W cm⁻². During reaction, the photochemical beam was stopped every hour to remove aliquots. The conversion of double bonds was monitored by ¹H NMR spectrometry (vinyl proton signals at 5.4 and 5.9 ppm). No purification was carried out. The product was obtained as a viscous liquid.

RMN ¹H of Bis AG/CDCl₃ d₆: δ (ppm) = 4.90 (1H, m), 4.57 (1H, t), 4.12 (1H, t), 3.62 (2H, t), 2.77 (2H, m), 2.70 (2H, t), 1.95–2.10 (2H, m).

RMN ¹³C of Bis AG/CDCl₃ d₆: δ (ppm) = 155.0 (O-CO-O), 75.8 (O-CH-CH₂), 70.9 (O-CH₂-CH₂-S), 69.4 (CO-O-CH₂-CH), 34.1 (O-CH₂-CH₂-S), 32.0 (CH-CH₂-CH₂-S), 27.8 (CH-CH₂-CH₂-S).

RMN ¹H of Bis AGC/CDCl₃ d₆: δ (ppm) = 4.80 (1H, m), 4.50 (1H, t), 4.38 (1H, t), 3.70 (2H, m), 3.60 (2H, t), 3.58 (2H, t), 2.68 (2H, t), 2.60 (2H, t), 1.82 (2H, m).

RMN ¹³C of Bis AGC/CDCl₃ d₆: δ (ppm) = 154.6 (O-CO-O), 74.6 (O-CH-CH₂), 70.0 (O-CH₂-CH₂-S), 69.7 (CO-O-CH-CH₂-O), 69.4 (CO-O-CH₂-CH), 65.5 (O-CH₂-CH₂-CH₂-S), 31.1 (O-CH₂-CH₂-S), 29.0 (O-CH₂-CH₂-CH₂-S), 28.5 (O-CH₂-CH₂-CH₂-S).

Polyhydroxyurethane (PHU-bis-AC and PHU-bis-AGC) syntheses

Step growth polyaddition of dicyclocarbonates bis-AC and bis-AGC was realized with DA10 under stirring in distilled DMF and under argon atmosphere at 75 °C during 48 h. At the end of

reaction, DMF is evaporated and PHU-bis-AC and PHU-bis-AGC polymers were precipitated in methanol. After drying, PHUs were quantitatively obtained.

Both synthesized PHUs were characterized by ^1H NMR spectrometry and by FTIR analysis. Only ^1H NMR and FTIR spectra of bis-AGC dicyclocarbonate and PHU-bis-AGC corresponding polyhydroxyurethane are reported.

Conclusion

A new one-step synthesis of 4-[(prop-2-en-1-yloxy)methyl]-1,3-dioxolan-2-one **AGC**, from 4-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-one (glycerol derivatives), has been reported. This route is particularly interesting since it is an inexpensive, one-step synthesis from biobased glycerin carbonate. Then precursors of PHU have been synthesized by thiol-ene coupling of dithiol with AGC and AC. This “click-chemistry” reaction is particularly advantageous since it requires neither solvent nor photoinitiator and is quantitative in stoichiometric conditions. Finally, polyhydroxyurethanes have been synthesized by step growth polyaddition reaction of bis-AC and bis-AGC with 1,10-diaminodecane. This reaction, carried out without isocyanates, is a less hazardous synthesis. The synthesized polyhydroxyurethanes contain neither hydrolysis sensitive ester bonds nor UV sensitive aromatic groups and exhibit low T_g , therefore they could profitably be used in exterior coatings.

Acknowledgements

This work was supported by ANR project MatetPro, Resipoly Chrysor and SEG Dielectriques companies, the authors thank Pr. Alain Fruchier for fruitful discussion.

References

- M. H. Karol and J. A. Kramarik, *Toxicol. Lett.*, 1996, **89**, 139–146.
- W. Ried and W. Merkel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1969, **8**, 379–380.
- H. Tomita, F. Sanda and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001, **39**, 3678–3685.
- A. Steblyanko, W. Choi, F. Sanda and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2000, **38**, 2375–2380.
- N. Kihara and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1993, **31**, 2765–2773.
- M.-R. Kim, H.-S. Kim, C.-S. Ha, D.-W. Park and J.-K. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **81**, 2735–2743.
- L. Ubaghs, N. Fricke, H. Keul and H. Höcker, *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, **25**, 517–521.
- Q. Li, W. Zhang, N. Zhao, W. Wei and Y. Sun, *Catal. Today*, 2006, **115**, 111–116.
- CN101376632A, 2009.
- T. Nishikubo, T. Iizawa, M. Iida and N. Isobe, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 3741–3744.
- M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Dileo, I. Tommasi and E. Amodio, *J. Supercrit. Fluids*, 2003, **25**, 177–182.
- B. M. Bhanage, S.-i. Fujita, Y. Ikushima and M. Arai, *Green Chem.*, 2003, **5**, 429–432.
- H. Tomita, F. Sanda and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001, **39**, 860–867.
- H. Tomita, F. Sanda and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001, **39**, 4091–4100.
- H. Tomita, F. Sanda and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001, **39**, 162–168.
- H. Komura, T. Yoshino and Y. Ishido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, **46**, 550–553.
- K. Weissermel, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, 3rd edn, 1997.
- M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Dileo, I. Tommasi and E. Amodio, *J. Supercrit. Fluids*, 2003, **25**, 177–182.
- G. Proempers, H. Keul and H. Hoecker, *Des. Monomers Polym.*, 2005, **8**, 547–569.
- S. P. Rannard and N. J. Davis, *Org. Lett.*, 1999, **1**, 933–936.
- K. T. Sprott and E. J. Corey, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 2465–2467.
- S. Benyahya, B. Boutevin, S. Caillol, V. Lapinte, J.-P. Habas, 2011. submitted.
- DE3937116A1, 1991.
- C. N. Tang, H. B. Nulwala, K. Damodaran, P. Kaur and D. R. Luebke, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 2024–2032.
- C. Qi, H. Jiang, Z. Wang, B. Zou and S. Yang, *Synlett*, 2007, 255–258.
- Y. Xiong, H. Wang, R. Wang, Y. Yan, B. Zheng and Y. Wang, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3399–3401.
- J. A. R. Schmidt, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 11426–11435.
- Z. Zhang, L. J. Lyons, R. West, K. Amine and R. West, *Silicon Chem.*, 2007, **3**, 259–266.
- F. Guibe and M. L. Y. Saint, *Tetrahedron Lett.*, 1981, **22**, 3591–3594.
- M. Desroches, S. Caillol, V. Lapinte, R. Auvergne and B. Boutevin, *Macromolecules (Washington, DC, U.S.)*, 2011, **44**, 2489–2500.
- H. C. Kolb, M. G. Finn and K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 2004–2021.
- B. Boutevin, J. P. Hugon and Y. Pietrasanta, *Eur. Polym. J.*, 1981, **17**, 723–727.
- H. Tomita, F. Sanda and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001, **39**, 851–859.
- B. Ochiai, S.-I. Sato and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2007, **45**, 3408–3414.

Supporting information

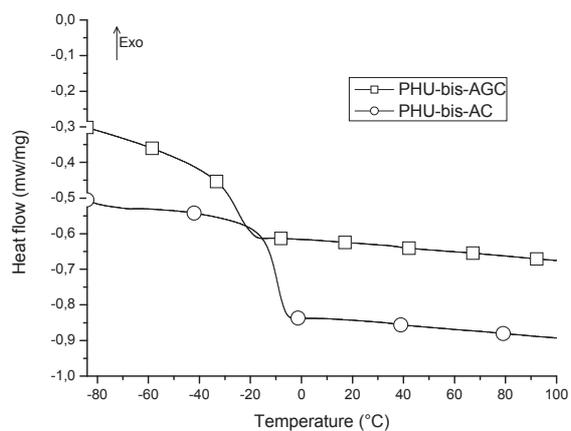


Figure S1: DSC thermograms of PHU-bis-AGC and PHU-bis-AC.

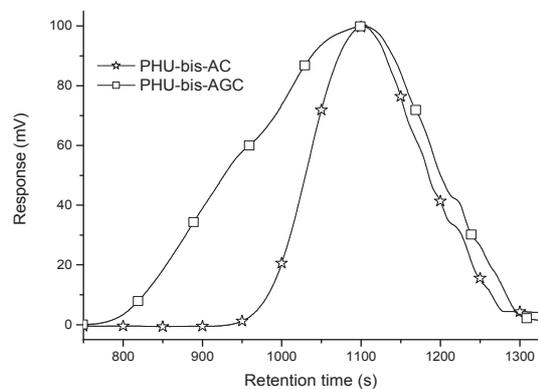


Figure S2: SEC chromatogram of PHU-bis-AGC and PHU-bis-AC in DMSO solvent.

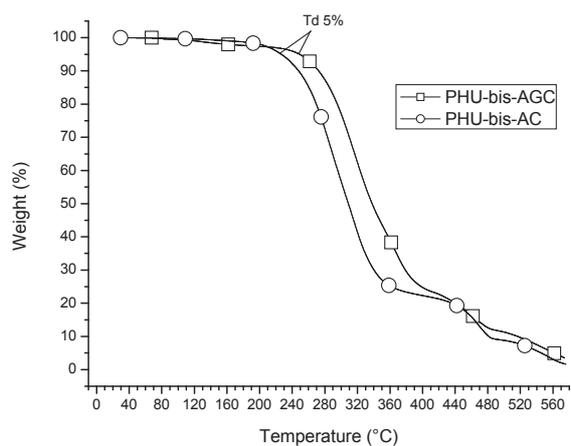


Figure S3: TGA thermogram of PHU-bis-AGC and PHU-bis-AC (heating rate 20°C/min).

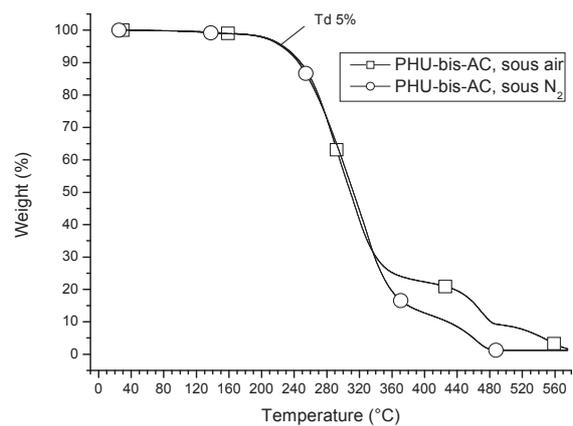


Figure S1 TGA thermogram of PHU-bis-AC under air and under nitrogen (heating rate 20 °C/min)

FONCTIONNALISATION D'HUILES VEGETALES ET DE LEURS DERIVES POUR LA FORMILATION DE NOUVEAUX REVETEMENTS POLYURETHANES AGRO-RESSOURCES

RESUME

Les huiles végétales et leurs dérivés ont conduit à de nouveaux précurseurs agro-ressourcés utilisés pour la synthèse de polymères. Grâce au couplage thiol-ène, des polyols ont été obtenus par greffage du mercaptoéthanol directement sur les triglycérides insaturés. De la même manière, les esters méthyliques des huiles végétales ont permis la synthèse d'esters et d'amides diols pseudo-téléchéliques. Des polyols ont également été obtenus grâce à la réaction d'ouverture des cycles oxirane présents sur des huiles végétales époxydées. Différents acides carboxyliques ont permis d'introduire des fonctions hydroxyle sur les triglycérides. Ces différents synthons ont conduit à l'élaboration d'une large gamme de matériaux polyuréthanes, présentant des Tg variant de -10 °C à 100 °C. Le carbonate de glycérol, issu du glycérol agro-ressourcé, a également été utilisé pour l'élaboration de dicyclocarbonates, soit par estérification/trans-estérification à partir de diacides obtenus par greffage de l'acide thioglycolique sur plusieurs acides gras, soit par dimérisation à partir d'un dithiol commercial. Des polyuréthanes sans isocyanate ont ainsi été formulés à partir de ces nouveaux dicyclocarbonates, ouvrant la voie vers des polyhydroxyuréthanes totalement agro-ressourcés. Les précurseurs, ainsi que les matériaux qui en découlent, ont été caractérisés et certains ont fait l'objet de tests à l'échelle pré-industrielle.

MOTS-CLES

Huiles végétales ; polyuréthanes ; agro-ressources ; polyols ; thiol-ène.

FUNCTIONALISATION OF VEGETABLE OILS AND THEIR DERIVATIVES FOR NEW BIO-BASED POLYURETHANE COATINGS

ABSTRACT

Vegetable oils and their derivatives were used to synthesize new precursors suitable for polymer synthesis. Mercaptoethanol was grafted onto unsaturated triglycerides by thiol-ene coupling to yield polyols. This functionalization was also applied to vegetable oil methyl esters, yielding ester and amide containing pseudo-telechelic diols. The second synthetic strategy used ring opening of epoxydized vegetable oils. The reaction between vegetable oil oxiranes and several carboxylic acids afforded a range of polyester polyols. Thus, the synthesized intermediates allowed to formulate various polyurethanes, which exhibited glass transition temperatures ranging from -10 °C to 100 °C. Moreover, either esterification/trans-esterification with fatty acid based diacids, synthesized by thioglycolic acid addition onto different fatty acids, or thiol-ene coupling with a commercial dithiol, were performed on glycerin carbonate, leading to new dicyclocarbonates. Isocyanate free polyurethanes were then obtained from those dicyclocarbonates, opening the way for fully biobased polyhydroxyurethanes. The new precursor, and the polymers therefrom, were deeply characterized and some of them were tested at a pilot scale.

KEYWORDS

Vegetable oils ; polyurethanes ; renewable resources ; polyols ; thiol-ene.