



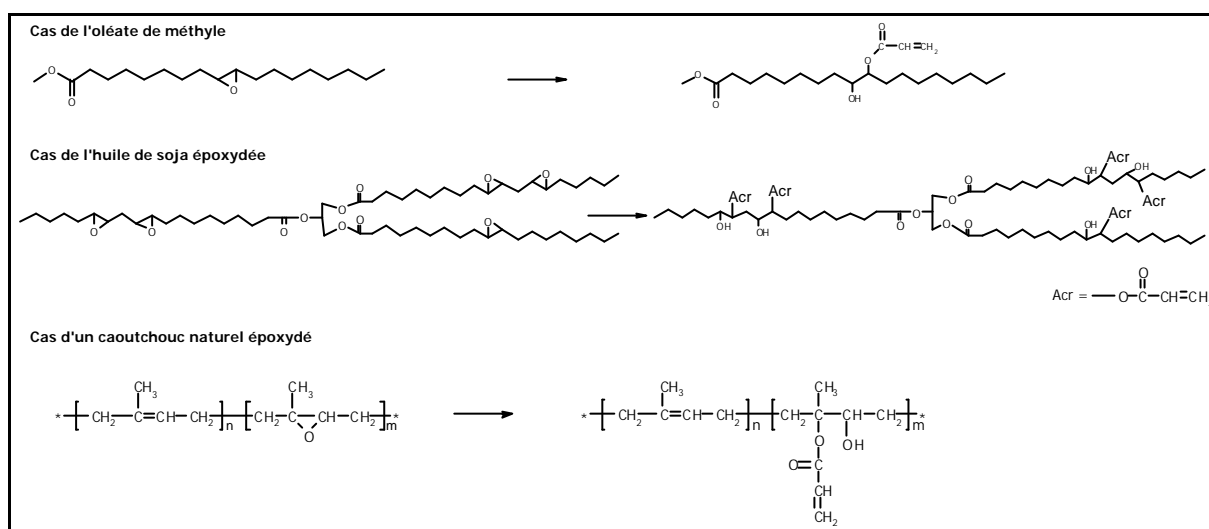
## Systemes réticulant par voie radicalaire

.....



## Systèmes réticulant par voie radicalaire

La réaction des groupements époxydes avec l'acide acrylique a été précédemment appliquée à des latex naturels époxydés [Decker et Le Xuan, 1993 ; Decket *et al.*, 1996 ; Phinyocheep et Duangthong, 2000], à l'oléate de méthyle [Bunker et Wool, 2002], puis aux triglycérides de différentes huiles époxydées [Steinberg, 1969 ; Khot *et al.*, 2001 ; La Scala et Wool, 2002]. La figure IV.1 présente ces différentes modifications.



**Figure IV.1 :** Différents exemples d'acrylation décrits dans la littérature.

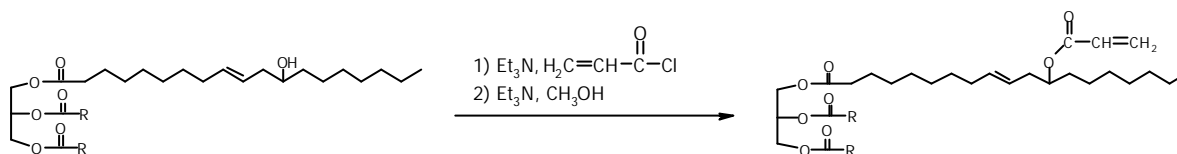
Les polymérisations ultérieures des huiles modifiées décrites ci-dessus ont lieu par voie radicalaire ou bien par copolymérisation notamment avec le styrène. Seuls les caoutchoucs naturels époxydés puis acrylatés sont réticulés par voie photochimique.

Dans cette partie nous décrivons le greffage de groupements acrylates sur l'huile de ricin et sur l'huile de soja époxydée ainsi que les polymérisations radicalaires et photochimiques des différentes huiles greffées. De plus, nous détaillerons les propriétés des films obtenus et tenterons d'expliquer les relations structure-propriétés de ces composés.

## 1 . Le système « HR-AC » modèle

### 1 . 1 . Greffage de AC sur l'huile de ricin : système « HR-AC » modèle

Le principe de ce greffage est illustré par la figure IV.2. Il s'agit d'une réaction d'estérification entre les groupements hydroxyles de l'huile de ricin et AC. Cette synthèse a lieu en deux étapes. La première étape consiste en l'estérification de l'huile de ricin et la deuxième en la neutralisation du chlorure d'acryloyle en excès. Nous parlons de système modèle car la purification est beaucoup plus poussée qu'elle le serait si la synthèse avait lieu dans un contexte industriel.



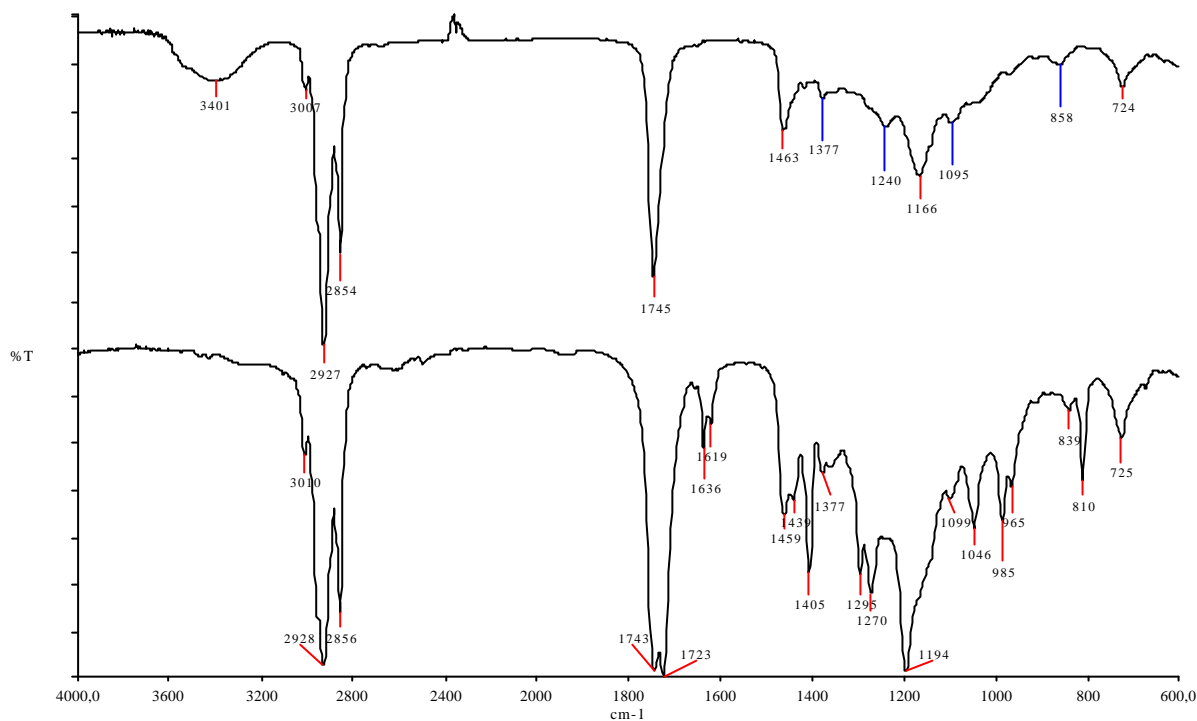
**Figure IV.2 :** Principe de greffage de AC sur l'huile de ricin.

#### 1 . 1 . 1 . Mode opératoire

Dans un tricol placé sous azote, muni d'un système d'agitation magnétique et surmonté d'un condensateur, on introduit 24,7g (21,6 mmol) d'huile de ricin, 6,88g (68 mmol) de triéthylamine et 25g de THF. L'ensemble est refroidi par un bain de glace. Une fois la température stabilisée, nous avons ajouté goutte à goutte 10,28g (113,6 mmol) de AC, dilué dans 10g de THF, dans le mélange réactionnel. Le mélange réagit alors pendant une heure, constamment refroidi par le bain de glace. Ensuite, nous avons ajouté 2,73g (85,2 mmol) de méthanol et 6,88g (68 mmol) de triéthylamine pour éliminer l'excès de chlorure d'acryloyle. Le THF est ensuite évaporé sous vide et le produit ainsi récupéré est redissout dans le dichlorométhane puis lavé plusieurs avec une solution aqueuse de NaCl. La phase organique est alors séchée sur sulfate de sodium et HR-AC est finalement isolé par évaporation des traces de solvants restantes sous vide avant d'être analysé.

## 1 . 1 . 2 . Résultats

Le produit obtenu a le même aspect que l'huile de ricin initiale à la différence qu'il a une couleur jaune plus prononcée.



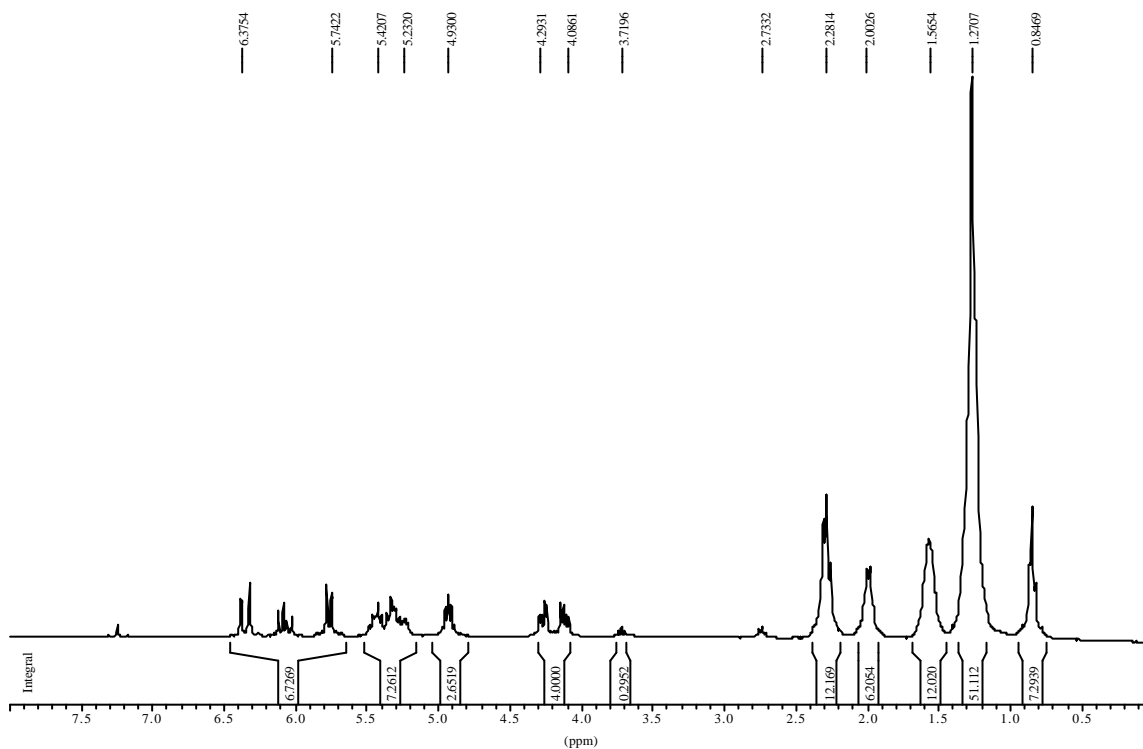
**Figure IV.3 :** Spectre FTIR de HR-AC (en bas) et de l'huile de ricin (en haut) entre deux faces NaCl

Le spectre FTIR (figure IV.3) nous renseigne sur l'aspect qualitatif du greffage. On observe la disparition du pic caractéristique des groupements -OH vers  $3401\text{ cm}^{-1}$ . De plus, on constate l'apparition des groupements acrylates greffés avec l'apparition des pics à  $1636\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration élongationnelle des C=C, à  $1405$ ,  $985$  et  $810\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux déformations des =C-H et =CH<sub>2</sub>, à  $1723\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de la liaison C=O. De plus, on observe une amplification de la vibration de la liaison C-O à  $1194\text{ cm}^{-1}$ .

Sur le spectre RMN-<sup>1</sup>H de l'huile de ricin initiale (figure II.2), les protons des groupements hydroxyles se situent à 3.6 ppm. Après modification, on voit sur le spectre RMN de la figure IV.4 qu'à cette fréquence, il n'y a presque plus de protons. Par contre, on observe l'apparition de pics entre 5,7 et 6,3 ppm qui sont représentatifs de l'apparition des protons des groupements acrylates.

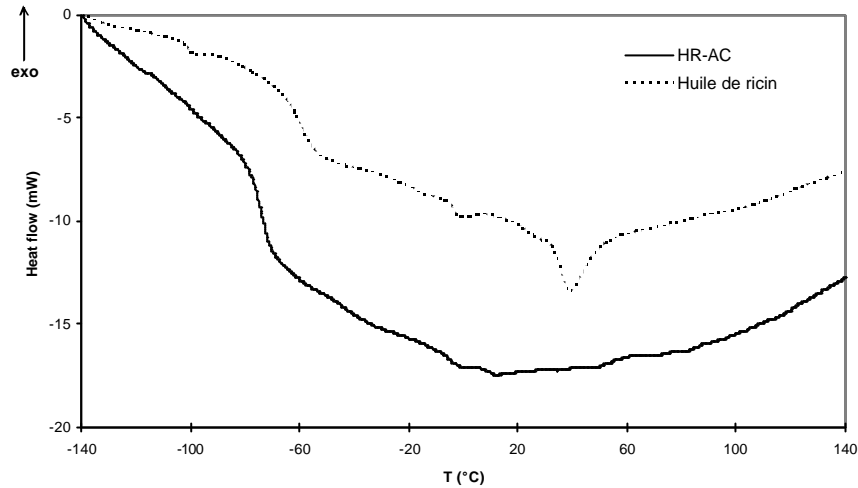
De plus, grâce à la spectroscopie RMN, on peut calculer le taux de greffage en comparant les aires des pics correspondant aux protons greffés à l'aire d'un pic correspondant à des protons de l'huile de ricin qui ne sont pas modifiés par le greffage. Nous avons choisi de comparer les

protons méthyles des acides gras de l'huile de ricin situés à 0,8 ppm avec les protons acryliques qui sortent entre 5,7 et 6,3 ppm. On obtient alors un taux de greffage de 2,7 groupements acrylates greffés par triglycéride soit un rendement de la réaction de 100%



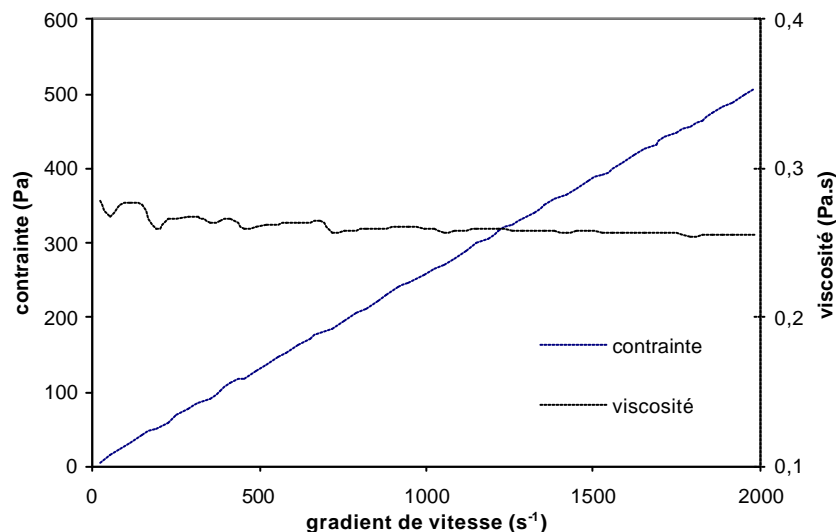
**Figure IV.4 :** Spectre RMN-<sup>1</sup>H de HR-AC dans CDCl<sub>3</sub>.

Le thermogramme de HR-AC (figure IV.5) confirme le changement dans la structure des triglycérides. De plus, le greffage provoque une diminution de la température de transition vitreuse qui passe de -59°C pour l'huile de ricin à -75°C pour HR-AC. Ce phénomène s'explique par la disparition des groupements OH qui entraîne une diminution de l'énergie cohésive inter- et intramoléculaire due aux liaisons hydrogènes formées par ces groupements.



**Figure IV.5 :** Thermogrammes de l'huile de ricin et de HR-AC.

Le rhéogramme de HR-AC à 20°C (figure IV.6) suit une loi puissance dont l'équation est :  $\sigma = 0,29 \cdot \dot{\gamma}^{0,98}$  ( $R^2=0,999$ ). Il faut noter que l'exposant est très proche de 1 donc le comportement de HR-AC est très proche d'un comportement newtonien. De plus, on observe une légère diminution de la viscosité avec le greffage. L'huile de ricin a une viscosité de 1,13 Pa.s pour un gradient de vitesse de à  $500 \text{ s}^{-1}$  tandis que, après greffage, HR-AC présente pour ce même gradient une viscosité de 0,26 Pa.s. Ceci est en accord avec la diminution d'énergie cohésive que nous avons expliquée plus haut.



**Figure IV.6 :** Rhéogramme à 20°C de HR-AC.

Les mesures de tensions superficielles confirment ces observations. Nous avons mesuré pour l'huile de ricin une tension superficielle de 36,9 mN.m et de 27,3 mN.m pour HR-AC. Comme

précédemment, la diminution de tension superficielle est due à la disparition des liaisons hydrogènes lors du greffage et donc à une diminution du degré de cohésion de l'huile.

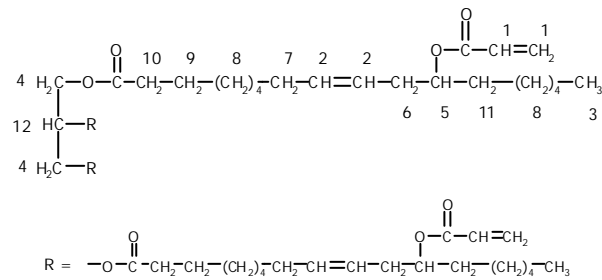
Pour compléter ces analyses, nous avons mesuré le poids moléculaire moyen en nombre de HR-AC et avons trouvé 923 g.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur est plus faible que 1073 g.mol<sup>-1</sup>, valeur calculée à partir du taux de greffage obtenu par RMN. On avait 894 g.mol<sup>-1</sup> pour l'huile de ricin donc on observe bien une augmentation de poids moléculaire avec le greffage inférieure à celle attendue. Ceci peut être dû à la présence de traces de solvants induisant une sous estimation de la masse moléculaire.

Les observations faites à partir des spectres RMN et FTIR sont récapitulées dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1 :** Caractéristiques de HR-AC.

<b>FTIR</b>		<b>RMN-1H</b>		
<b>fréquence (en cm<sup>-1</sup>)</b>		<b>d (ppm)</b>	<b>i</b>	
3010	v =C-H vinylique	5,7-6,3	7	H <sub>1</sub>
2927, 2854	v CH <sub>2</sub> , CH	5,2-5,4	7	H <sub>12</sub> et H <sub>2</sub>
1743	v C=O triglycéride	4,9	3	H <sub>5</sub>
1723	v C=O acrylate	4-4,3	4	H <sub>4</sub>
1639, 1619	v C=C	3,7	0,3	restes de OH
1461	δ -CH <sub>2</sub> -	2,3	12	H <sub>6</sub>
1405, 810	δ =CH <sub>2</sub>	2	6	H <sub>7</sub>
1270, 1194	v C-O	1,6	12	H <sub>10</sub> et H <sub>9</sub>
1046	v C-O-C	1,3	51	H <sub>11</sub> et H <sub>8</sub>
985	δ =C-H	0,8	7	H <sub>3</sub>
726	δ -CH <sub>2</sub> -			
<b>Poids moléculaire moyen en nombre</b>		<b>Transitions thermiques</b>		<b>Tensions superficielle</b>
Mn calculée (basée sur la RMN)	1073	Tg = -75 °C		γ = 27,3 mN.m
Mn expérimentale	923	<b>Analyse élémentaire</b>		
		% calculés (basés sur la RMN)	C : 72,36	H : 10,12
		% mesurés	C : 72,41	H : 9,89
			O : 17,52	O : 17,60

**Structure proposée :**





## 1 . 2 . Polymérisation radicalaire thermique de « HR-AC »

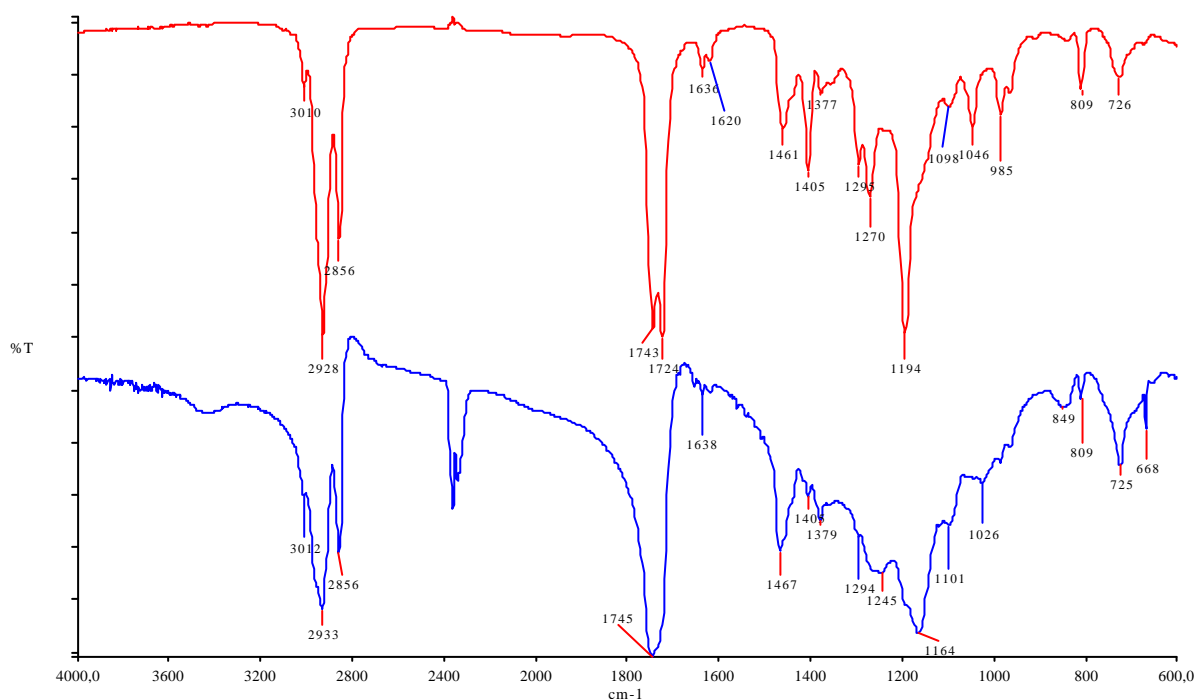
### 1 . 2 . 1 . Mode opératoire

Dans un bicol placé sous azote, muni d'un système d'agitation magnétique, on introduit 2 g de HR-AC. L'ensemble est porté à 90°C et une fois la température stabilisée, nous avons introduit l'amorceur radicalaire en proportion voulue. Nous avons choisi comme amorceur l'azoisobisbutyronitrile (AIBN). Le mélange réagit alors pendant 1 heure puis le produit réticulé est purifié grâce à une extraction soxhlet au dichlorométhane d'une durée de 24 heures. Les parties solubles et réticulées sont ensuite analysées. La partie réticulée est notée PHR-AC.

### 1 . 2 . 2 . Résultats

#### 1..2..2..a..Partie réticulée

La polymérisation radicalaire thermique de HR-AC est très rapide. En quelques minutes, on obtient un produit réticulé de la même couleur jaunâtre que HR-AC. PHR-AC est totalement insoluble dans les solvants chlorés (dichlorométhane, chloroforme), dans l'acétone et les alcanes.

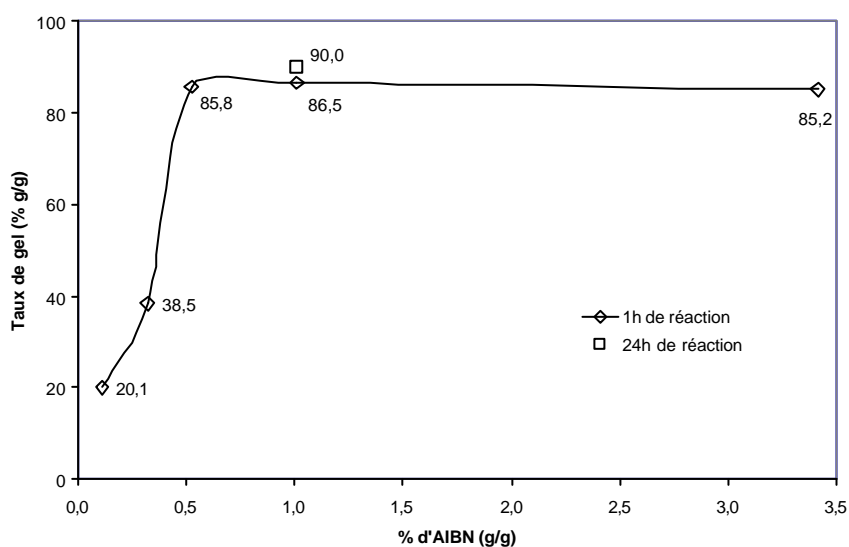


**Figure IV.7 :** Spectre FTIR de HR-AC avant (en haut) et de la partie réticulée après polymérisation (en bas) entre deux faces NaCl

La polymérisation est confirmée par le spectre FTIR de la figure IV.7. Les pics correspondant aux vibrations élongationnelles des insaturations acryliques à 1620 et 1636  $\text{cm}^{-1}$ , aux déformations dans le plan des  $\text{CH}_2$  à 1405  $\text{cm}^{-1}$  et aux déformations hors du plan des  $\text{CH}_2$  à 809 et 985  $\text{cm}^{-1}$  ont fortement diminué. De plus, le double pic correspondant aux groupements carbonyles du motif triglycéride et des groupements acrylates devient un unique pic après transformation des groupements acrylates en esters saturés lors de la polymérisation.

Le graphe de la figure IV.8 montre l'évolution du taux de gel contenu dans les polymères formés en fonction de la quantité d'amorceur utilisée. On observe que le taux de gel n'atteint jamais 100%. Ceci est dû à des problèmes de diffusion associés à la très forte viscosité du milieu que l'on atteint au moment de la gélification. Ainsi, la mobilité macromoléculaire est fortement affectée et une faible mais significative part des macromolécules ne peut s'insérer dans le réseau tridimensionnel et reste donc sous forme d'oligomères solubles. De plus, on observe une augmentation de la proportion de gel quand on augmente la quantité d'amorceur utilisée. Puis pour des quantités d'amorceur supérieures à 0,5%, le taux de gel stagne. La stagnation montre que 0,5% d'amorceur suffit à créer assez de radicaux libres pour obtenir un produit réticulé en forte proportion.

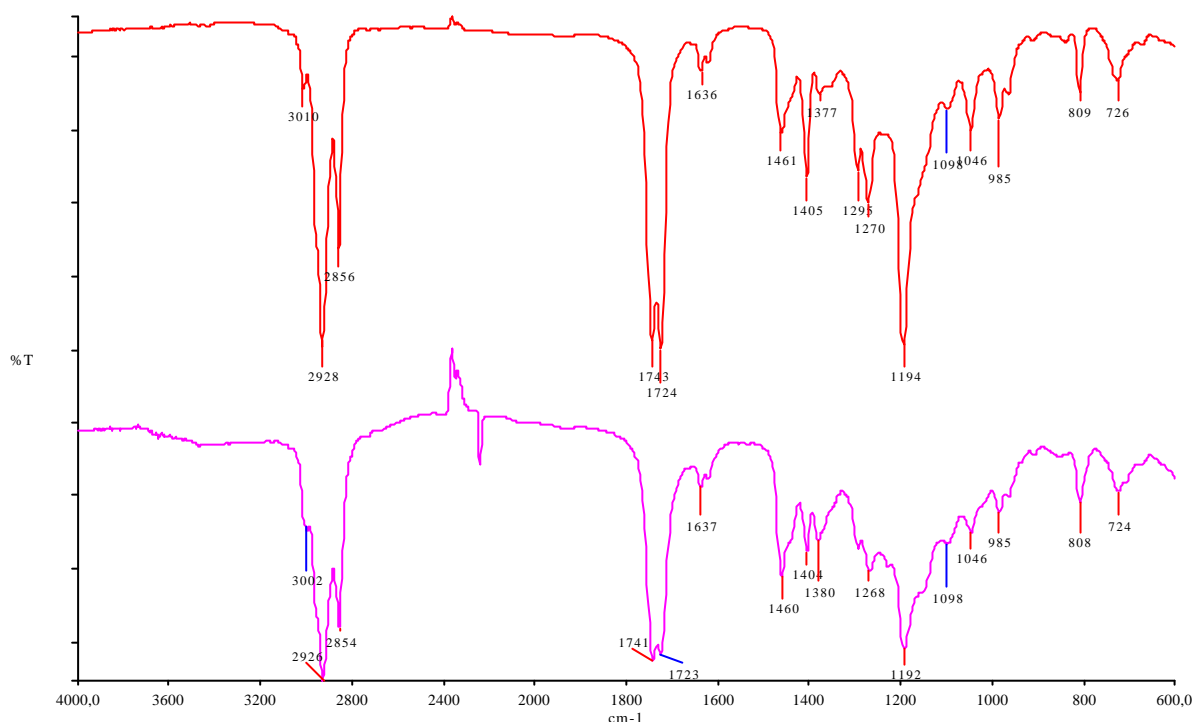
On observe aussi qu'en augmentant la durée de polymérisation de 1 à 24 heures, le taux de gel n'augmente presque pas. Ce fait montre que la réticulation de HR-AC est très rapide et qu'elle est limitée par le manque de mobilité moléculaire des espèces n'ayant pas réagi dans le réseau.



**Figure IV.8 :** Evolution du taux de gel contenu dans les différents polymères réticulés PHR-AC en fonction de la proportion d'amorceur utilisée.

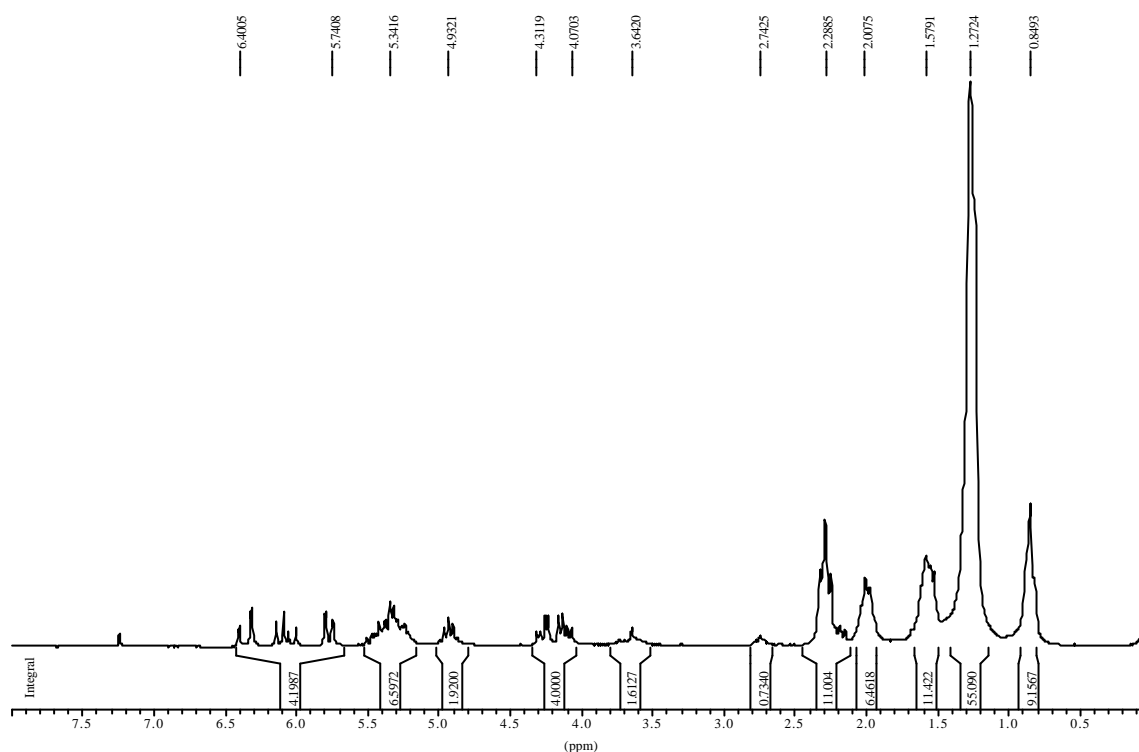
1.2.2.b. Partie soluble

Nous avons analysé la partie soluble récupérée lors de l'extraction soxhlet avec du dichlorométhane réalisée avant la mesure de taux de gel. Le spectre FTIR de la partie soluble est présenté sur la figure IV.9 et montre que celle-ci a la même structure chimique que HR-AC.



**Figure IV.9:** Spectre FTIR de HR-AC (en haut) et de la partie soluble de PHR-AC (en bas) entre deux faces de NaCl.

Le spectre RMN-<sup>1</sup>H de cette partie soluble (figure IV.10) présente les mêmes pics que celui de HR-AC (figure IV.4). Cependant, les intégrations des pics diffèrent et notamment l'intégrale du pic correspondant aux protons acrylates. Par comparaison des intégrales des pics à 5,7-6,4 ppm et à 0,8 ppm correspondant respectivement aux protons acryliques et méthyles, on obtient un taux de greffage de la partie soluble de 1,4 groupements acrylates. La partie soluble récupérée est donc constituée de triglycérides ayant une fonctionnalité plus faible que celle du produit de départ.



**Figure IV.10 :** Spectre RMN-<sup>1</sup>H de PHR-AC dans CDCl<sub>3</sub>.

### 1 . 3 . Photopolymérisation radicalaire de « HR-AC »

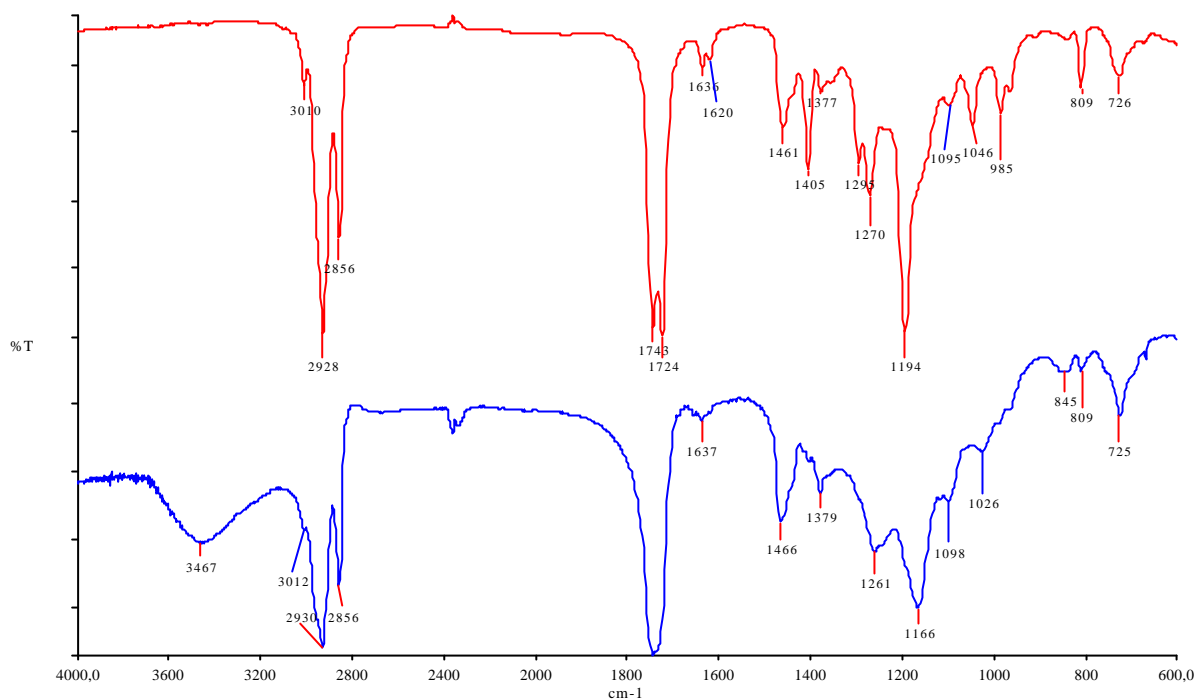
#### 1 . 3 . 1 . Mode opératoire

Le mode opératoire est décrit en Annexe 2. Un seul photoamorceur a été utilisé pour la photopolymérisation de HR-AC : le Darocure 1173. La photopolymérisation a été réalisée en masse et en solution.

#### 1 . 3 . 2 . Résultats

##### 1 . 3 . 2 . a . Produit obtenu avec 2% de Darocure 1173

Le produit obtenu avec 2% de Darocure 1173 est réticulé car il est totalement insoluble dans les solvants chlorés (dichlorométhane, chloroforme), dans l'acétone et les alcanes.



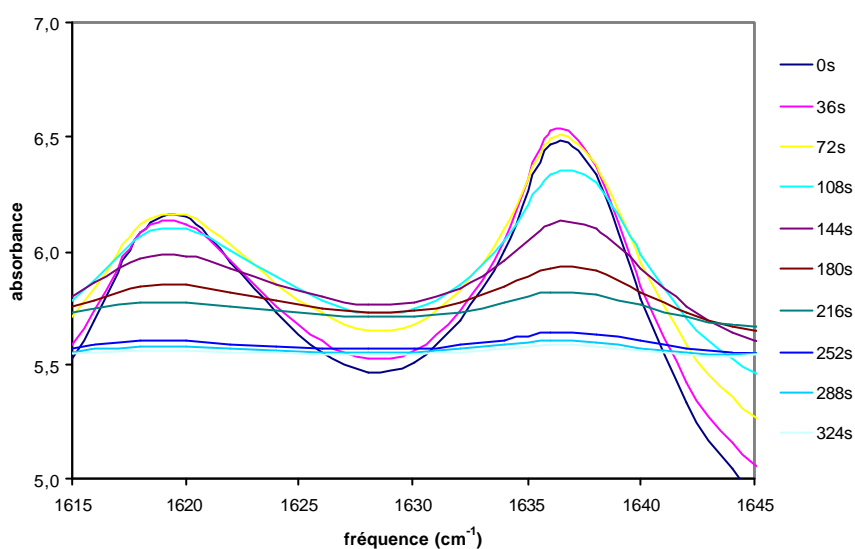
**Figure IV.11** : Spectre FTIR de HR-AC avant (en haut, entre deux faces NaCl) et après 360s d'irradiation (en bas, en pastille de KBr).

Le spectre FTIR de la figure IV.11 présente les mêmes changements que dans le cas de la polymérisation thermique (figure IV.7). On peut voir la disparition des groupements acrylates par le biais des diminutions des pics leur correspondant à 1620 et 1636 cm<sup>-1</sup> pour les vibrations des C=C, à 1405 cm<sup>-1</sup> pour les déformations dans le plan des =CH<sub>2</sub> et à 809 et 985 cm<sup>-1</sup> pour les déformations hors du plan des =CH et =CH<sub>2</sub>. De plus, comme pour la polymérisation thermique, l'ester insaturé des groupements acrylates est transformé en ester saturé et donc le pic représentant les carbonyles des acrylates à 1724 cm<sup>-1</sup> disparaît. On observe l'apparition d'un pic pouvant correspondre à des groupements hydroxyles dûs à l'humidité résiduelle du KBr utilisé pour faire la pastille.

Nous avons tenté de mesurer la température de transition vitreuse de ce polymère mais sans succès. En effet, la distribution de taille des macromolécules formant le réseau est trop large et la T<sub>g</sub> n'apparaît pas.

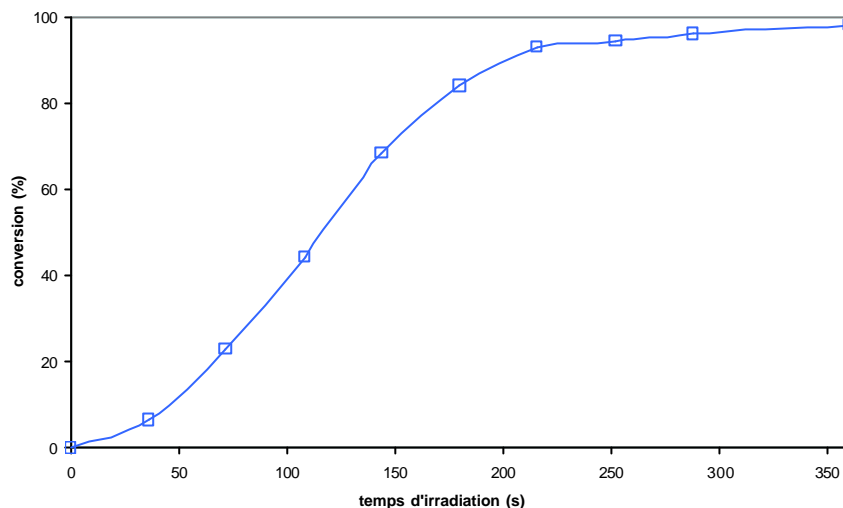
### 1.3.2.b. Cinétique de photopolymérisation

Les photopolymérisations ont été suivies par spectroscopie infrarouge. Nous avons observé la diminution de l'intensité relative du pic correspondant à la vibration des C=C acryliques à 1619 et 1636  $\text{cm}^{-1}$ . La figure IV.12 montre cette décroissance avec la durée d'irradiation jusqu'à la disparition complète du pic.



**Figure IV.12 :** Evolution de l'absorbance FTIR de HR-AC irradié en solution avec 2% de Darocure 1173 entre deux faces NaCl.

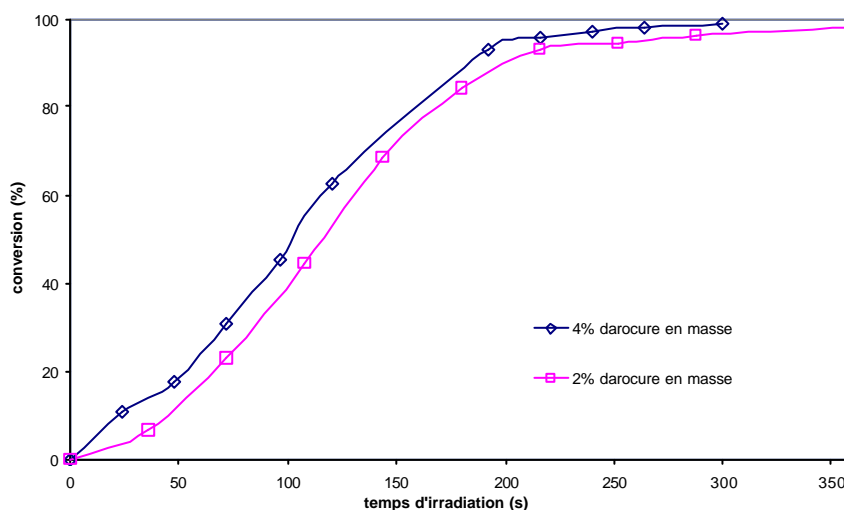
Le suivi cinétique de la photopolymérisation de HR-AC est illustré sur la figure IV.13. On observe une période d'induction d'environ une minute au commencement de la photopolymérisation. Ce ralentissement est dû à la présence d'oxygène atmosphérique résiduel qui piège les radicaux libres formés au tout début de la réaction. Ensuite, la réaction s'autoaccélère et à partir de 200s d'irradiation, on observe une stagnation du taux de conversion des C=C. De plus, ce taux de conversion n'atteint jamais 100%. Cette stagnation aux alentours de 95% est due au manque de mobilité moléculaire des chaînes macromoléculaires qui, de ce fait, ne peuvent réagir et restent piégées dans le réseau.



**Figure IV.13 :** Cinétique de photopolymérisation des C=C de HR-AC en masse avec 2% de Darocure 1173.

### 1.3.2.c. Effet de la quantité de photoamorceur sur la cinétique

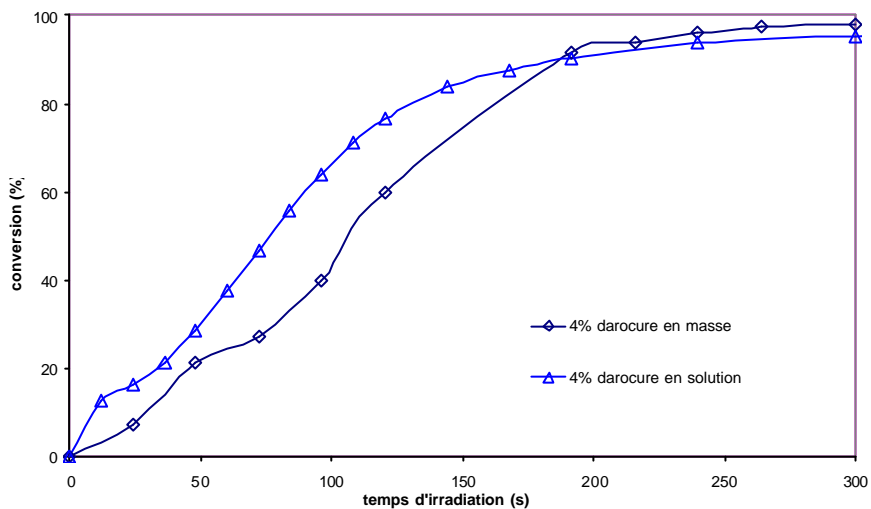
La figure IV.14 présente les cinétiques de photopolymérisation de HR-AC pour 2 et 4% de photoamorceur. Les deux courbes ont la même allure. L'augmentation de la proportion de photoamorceur n'induit pas d'augmentation significative de la vitesse de réaction des insaturations. Ainsi, 2% de photoamorceur est une quantité suffisante pour absorber la majeure partie du rayonnement UV avec lequel l'échantillon est irradié.



**Figure IV.14 :** Cinétiques de photopolymérisation des C=C de HR-AC en masse avec 2 et 4% de Darocure 1173.

1.3.2.d. Effet de la dilution sur la cinétique

La figure IV.15 présente les cinétiques de photopolymérisation de HR-AC avec 4% de photoamorceur, soit en masse, soit en solution (50% g/g dans le dichlorométhane). Les deux courbes ont la même allure. Cependant, la photopolymérisation a lieu plus rapidement en solution. En effet, en diluant les réactifs, on augmente leur mobilité moléculaire et donc les probabilités de rencontre des molécules. On observe aussi, comme précédemment, que la polymérisation stagne pour des taux de conversion autour de 95% à cause de la forte viscosité du milieu.



**Figure IV.15:** Cinétiques de photopolymérisation des C=C de HR-AC en masse et en solution avec 4% de Darocure 1173.

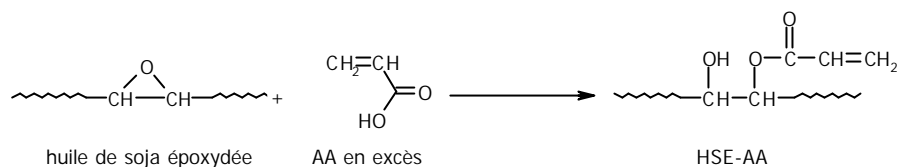
Les photopolymérisations de HR-AC sont donc encourageantes vis-à-vis de l'application finale. Des taux de gel supérieurs à 95% sont atteints mais pour des temps d'irradiation bien supérieurs à ceux de l'industrie qui sont de l'ordre de 0,1 seconde. Il faut noter que nos irradiations ont lieu pour des épaisseurs de 100 micromètres alors que dans le cas des encres d'imprimerie les épaisseurs mises en jeu sont comprises entre quelques micromètres pour l'offset et environ 50 micromètres pour les procédés où l'on dépose des couches d'encre ou de vernis épais tels que la sérigraphie. La vitesse n'en sera donc que plus grande.



## 2 . Le système « HSE-AA » modèle

### 2 . 1 . Acrylation de l'huile de ricin avec l'acide acrylique

Le principe de la réaction d'acrylation réside dans l'ouverture du cycle oxirane et le greffage subséquent de l'acide acrylique sur un des deux OH formés. Le schéma réactionnel est illustré en figure IV.16. Nous parlons de système modèle car la purification est beaucoup plus poussée qu'elle le serait si la synthèse avait lieu dans un contexte industriel.



**Figure IV.16 :** Principe de greffage de AA sur l'huile de soja époxydée.

#### 2 . 1 . 1 . Mode opératoire

Dans un tricol placé sous azote, muni d'un système d'agitation magnétique et surmonté d'un condensateur, on introduit 10g (10,9 mmol) d'huile de soja époxydée et 10g de chloroforme. L'ensemble est porté à 60°C. Une fois la température stabilisée, nous avons ajouté goutte à goutte 100g (1,38 mol) de AA et 1g (9 mmol) d'hydroquinone dans le mélange réactionnel. Le mélange réagit alors pendant le temps voulu.

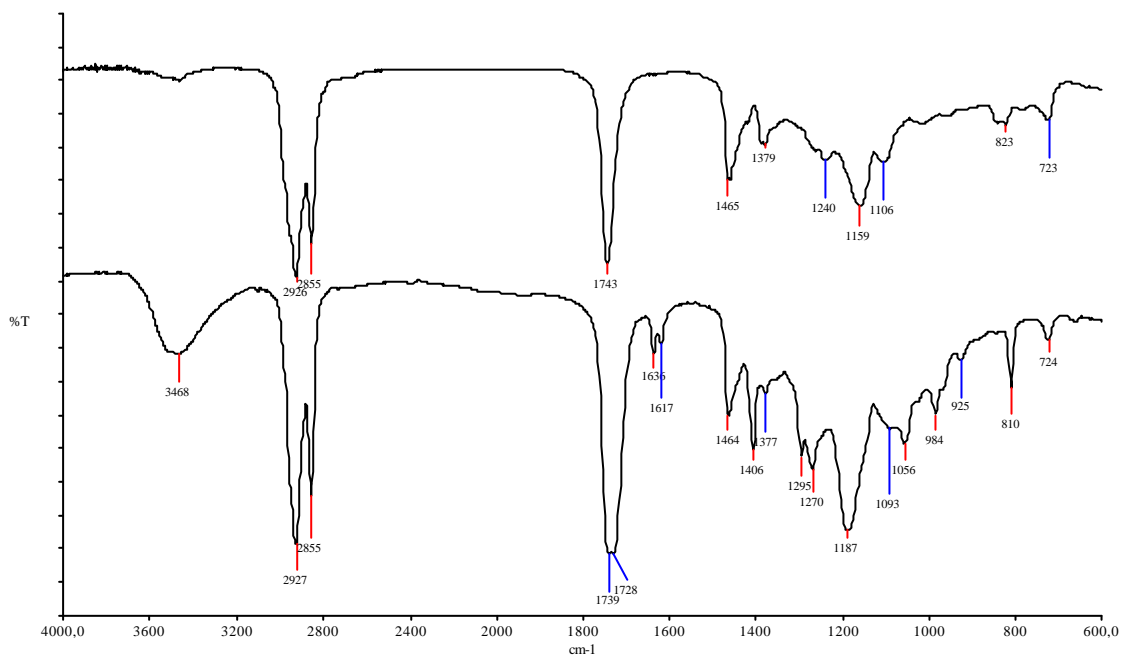
Après retour à température ambiante, une extraction liquide-liquide avec une solution aqueuse salée est alors réalisée. L'acide acrylique étant soluble dans l'eau, la phase organique contenant l'huile greffée et le solvant de la réaction, est récupérée puis séchée sur sulfate de sodium. Cette phase est d'abord séchée sur sulfate de sodium puis le solvant est évaporé. Enfin, HSE-AA est purifié sous vide secondaire ( $10^{-5}$  mm Hg) afin d'éliminer les restes de solvant et éventuellement d'acide acrylique.

## 2 . 1 . 2 . Résultats

2...1...2...a...Acrylation en 4 heures et pour un rapport AA:huile de 10:1

Nous avons tout d'abord réalisé le greffage de l'huile de soja époxydée avec l'acide acrylique pour un rapport AA:huile de 10:1 et un temps de réaction de 4 heures. HSE-AA a le même aspect que l'huile de soja époxydée et est de couleur jaune plus marquée.

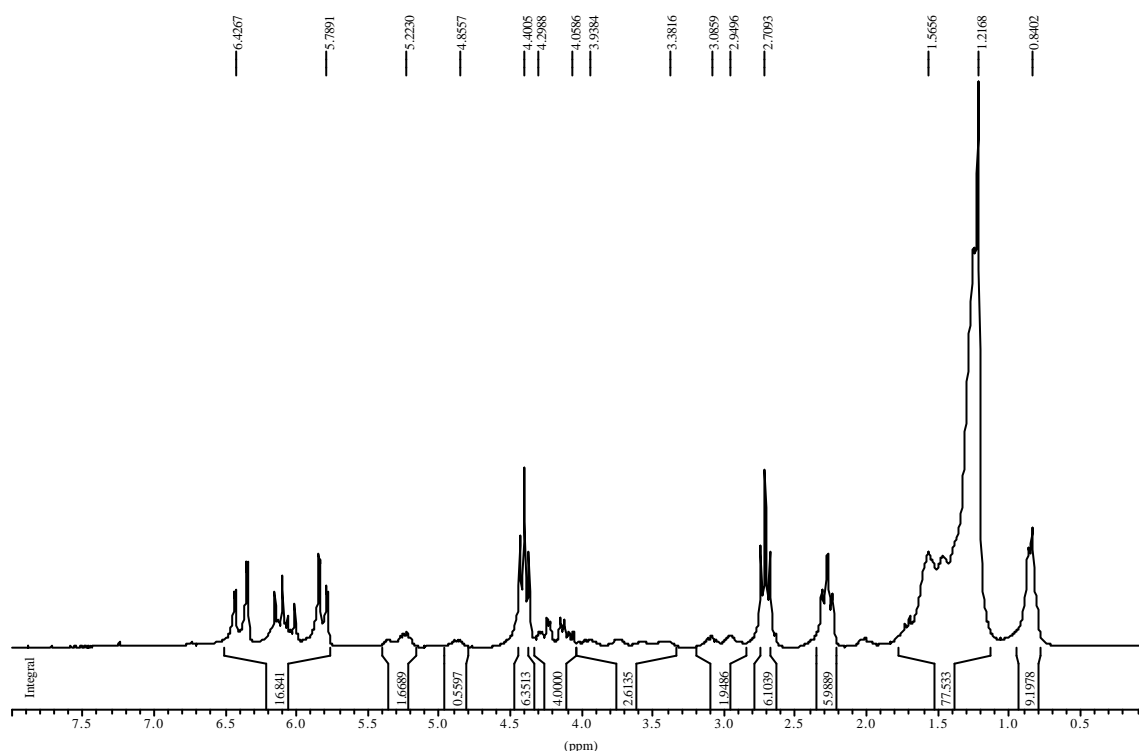
On peut observer le greffage sur le spectre FTIR de HSE-AA (figure IV.17) par la disparition du pic à  $823\text{ cm}^{-1}$  représentant la bande de vibration des GO des époxydes. L'apparition des groupements hydroxyles est claire à  $3468\text{ cm}^{-1}$ . Les groupements acrylates, quant à eux, apparaissent à plusieurs endroits du spectre : à  $1635$  et  $1617\text{ cm}^{-1}$  pour les vibrations élongationnelles des C=C, à  $1406$  et  $810\text{ cm}^{-1}$  pour les déformations hors du plan des  $=\text{CH}_2$  et à  $984\text{ cm}^{-1}$  pour les déformations dans le plan des  $=\text{CH}$ , à  $1728$  et  $1187\text{ cm}^{-1}$  respectivement pour le carbonyle et la liaison C-O de l'ester insaturé greffé.



**Figure IV.17:** Spectre FTIR de HSE-AA (rapport 10:1, 4h de réaction) entre deux faces NaCl.

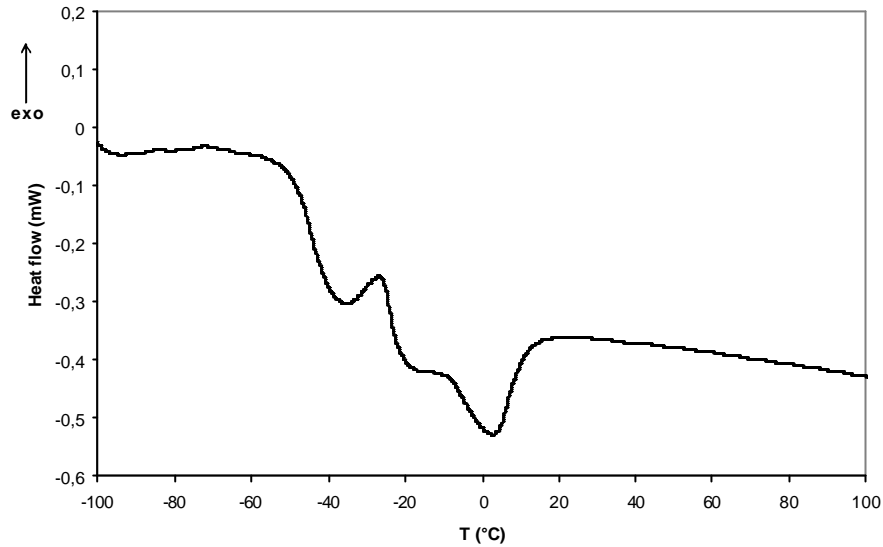
Le spectre RMN- $^1\text{H}$  de HSE-AA (figure IV.18) montre l'apparition des protons acryliques ( $\text{H}_4$ ) entre 5,8 et 6,4 ppm et des protons hydroxyles ( $\text{H}_5$ ) entre 3,4 et 4 ppm. Les protons des groupements époxydes qui étaient situés vers 2,9 ppm sur le spectre de l'huile de soja époxydée (figure II.4) ont fortement diminué car il reste après greffage un seul groupement époxyde.

Grâce à la RMN, le taux de greffage peut être évalué en comparant les intégrales des pics des protons acrylates et des protons époxydes. Pour une réaction d'une durée de 4 heures et avec un rapport AA:huile de 10:1, on trouve un taux de greffage de 91,8%. Nous avons donc greffé environ 4,5 groupements acrylates après 4 heures de réaction.



**Figure IV.18 :** Spectre RMN-1H de HSE-AA (rapport 10:1, 4h de réaction) dans  $CDCl_3$ .

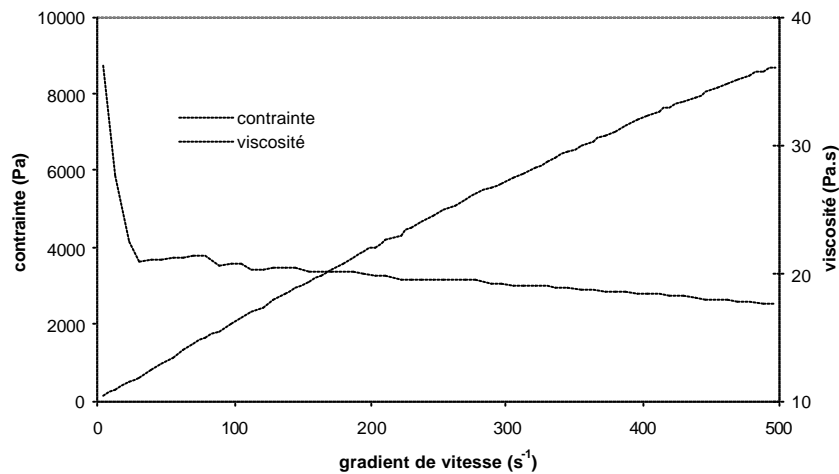
Le thermogramme de HSE-AA (figure IV.19) présente une transition vitreuse autour de  $-43^{\circ}C$  tandis que pour l'huile de soja époxydée cette transition avait lieu vers  $-63^{\circ}C$ . Cependant, on retrouve bien un pic de cristallisation vers  $-26^{\circ}C$  comme pour l'huile de soja époxydée et un autre correspondant à la fusion vers  $4^{\circ}C$ . Les températures de transition vitreuse et de fusion varient avec le greffage. Celles-ci augmentent car on introduit des groupements hydroxyles dans la structure de l'huile. Ces groupements, en formant des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires, induisent, en combinaison avec l'encombrement stérique dû aux longues chaînes d'acides gras, une hausse de la cohésion de l'huile et donc une hausse de la température de transition vitreuse.



**Figure IV.19:** Thermogramme de HSE-AA (rapport 10 :1, 4h).

Le rhéogramme de HSE-AA à 20°C (figure IV.20) suit une loi puissance dont l'équation est :

$$\sigma = 79,14 \cdot \dot{\gamma}^{0,82} \quad (R^2=0,999).$$



**Figure IV.20:** Rhéogramme de HR-AA (rapport 10:1, 4h de réaction).

De plus, on observe sur le graphe de la figure IV.21 l'évolution de la viscosité à 500s<sup>-1</sup> de l'huile de soja au cours des modifications successives qu'elle a subi. Lors de l'époxydation, la viscosité de l'huile de soja a augmenté de 0,062 Pa.s à 0,65 Pa.s. Cette augmentation est due à l'introduction de cycle oxirane dans la structure moléculaire de l'huile qui provoque une rigidification de la molécule. Après acrylation, HSE-AA présente pour ce même gradient une viscosité de 17,53 Pa.s. On observe donc une forte hausse de viscosité certainement due à la présence de liaisons

hydrogènes dans la structure de HSE-AA, qui provoquent une forte hausse de cohésion interne de l'huile.

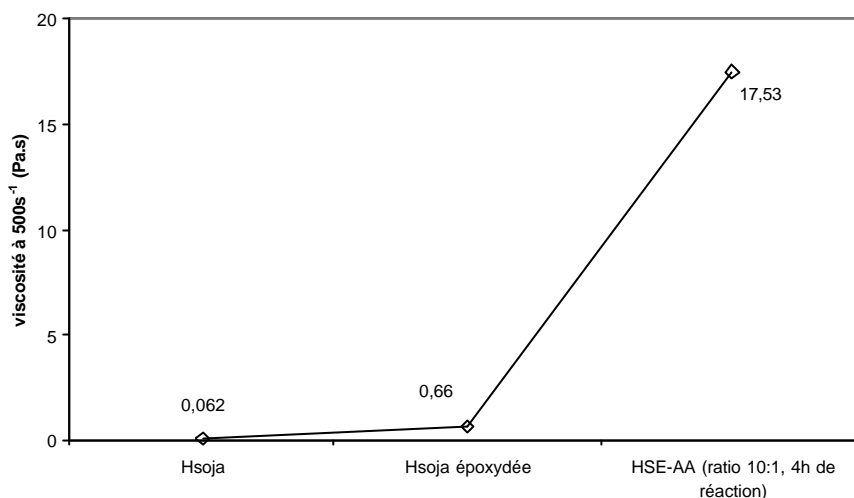


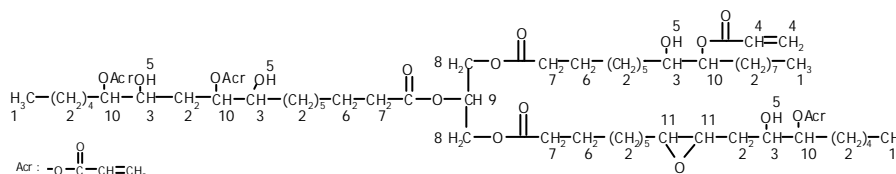
Figure IV.21 : Evolution des viscosités au cours des modifications successives de l'huile de soja.

Les caractéristiques de HSE-AA sont récapitulées dans la table IV.2.

Table IV.2 : Caractéristiques de HSE-AA (rapport 10 :1, 4h de réaction).

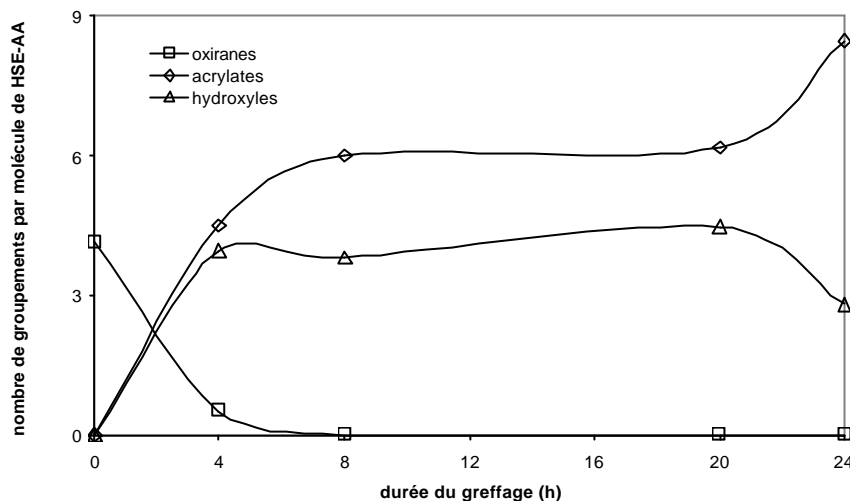
FTIR		RMN- <sup>1</sup> H		
fréquence (en cm <sup>-1</sup> )		d (ppm)	i	
3468	v =C-H acrylique	5,8-6,4	16,8	H <sub>4</sub>
2927, 2855	v CH <sub>2</sub> , CH	5,2-5,3	1,6	H <sub>9</sub>
1739	v C=O triglycérider	4,3	6	H <sub>10</sub>
1728	v C=O acrylate	4-4,3	4	H <sub>8</sub>
1635, 1617	v C=C	3,4-4	2,6	H <sub>5</sub>
1464	δ -CH <sub>2</sub> -	2,9-3,1	2	H <sub>11</sub>
1406, 810	δ =CH <sub>2</sub>	2,7	6	H <sub>3</sub>
1270, 1187	v C-O	2,3	6	H <sub>7</sub>
1056	v C-O-C	1,3-1,6	77	H <sub>6</sub> et H <sub>2</sub>
984	δ =C-H	0,9	9	H <sub>1</sub>
724	δ -CH <sub>2</sub> -			
<b>Poids moléculaire moyen en nombre</b>		<b>Transitions thermiques</b>		<b>Tensions superficielle</b>
Mn calculée (basée sur la RMN)	1318 g.mol <sup>-1</sup>	T <sub>g</sub> = -43 °C		γ = 35,8 mN.m
Mn expérimentale	1192 g.mol <sup>-1</sup>	T <sub>c</sub> = -26°C ; T <sub>f</sub> = 4°C		
<b>Viscosité à 500 s<sup>-1</sup></b>		<b>Analyse élémentaire</b>		
η = 17,53 mN.m		% calculés (basés sur la RMN)	C : 65,55	H : 8,95 O : 25,49
		% mesurés	C : 62,02	H : 8,47 O : 29,63

Structure proposée :



### 2.1.2.b. Suivi du greffage

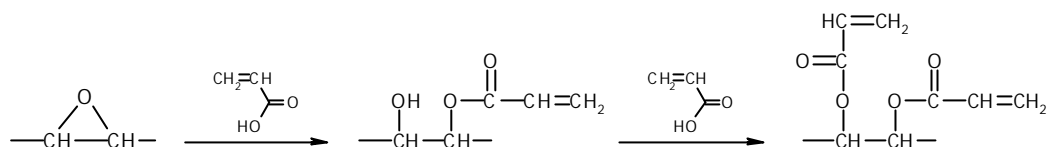
Le graphe de la figure IV.22 montre l'évolution des nombres de groupements réactifs et greffés au cours de la réaction. Les taux de greffage ont été calculés à partir des spectres RMN-<sup>1</sup>H des produits obtenus aux différents temps de réaction.



**Figure IV.22 :** Evolution du nombre des différents groupements réactifs par molécule de HSE-AA lors du greffage avec un rapport AA:huile de 10 :1.

Le graphe présente trois régions caractéristiques que nous avons interprétées comme suit :

- ✓ Pendant les six premières heures, la réaction prédominante est l'acrylation des groupements oxiranes comme le montrent les figures IV.16 et IV.23. A la fin de cette période, le produit HSE-AA formé compte 4,5 groupements acrylates par triglycéride. Cette valeur concorde avec le nombre de groupements oxiranes initialement présents dans l'huile de soja époxydée, *i.e.* 4,9. On a donc une conversion de 91,8%.
- ✓ Durant les 12 heures suivantes, aucune réaction n'est détectée.
- ✓ Enfin, pendant les 4 dernières heures, le greffage reprend mais le mécanisme est différent. On a maintenant une condensation de l'excès d'acide acrylique avec les groupements hydroxyles générés lors de la première étape. La figure IV.22 illustre cette deuxième étape de la réaction. Ainsi, le nombre final de groupements acrylates pendants sur les chaînes d'acide gras des triglycérides est environ de 8,5 *i.e.* on a environ 86,7% de conversion pour cette seconde étape.



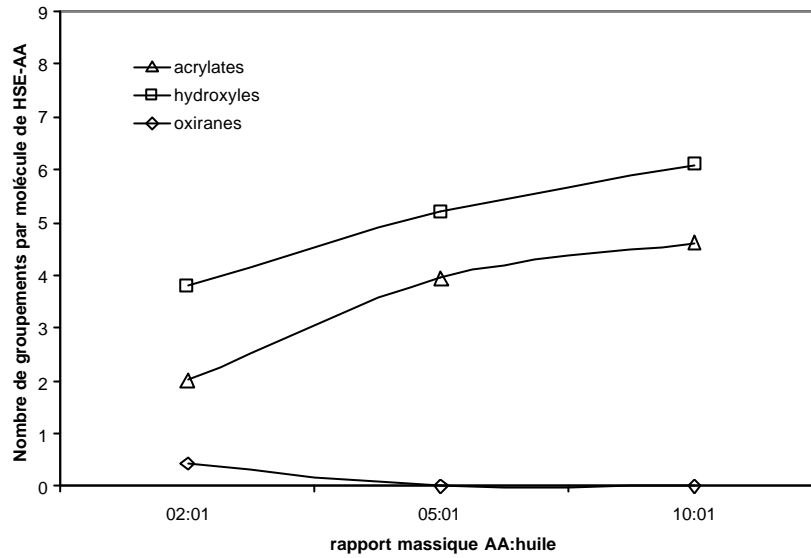
**Figure IV.23 :** Mécanisme d'acrylation en deux étapes.

Pour l'étude des propriétés qui suit, nous nous sommes fixé un temps d'acrylation de 4 heures afin de se rapprocher d'un produit réalisable industriellement.

### 2.1.2.c. Relations structure-propriétés

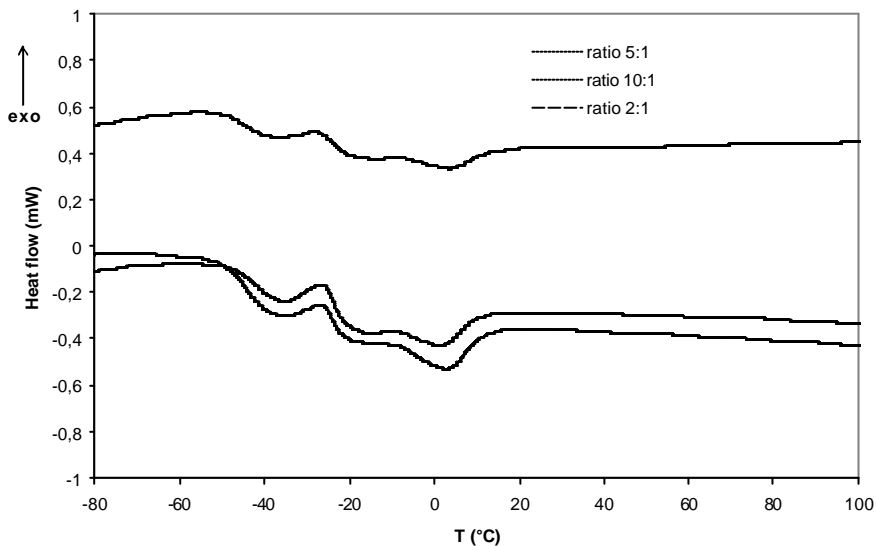
L'acrylation a été réalisée jusqu'à maintenant avec l'acide acrylique en excès massique de 10 fois. La réaction mettait donc en jeu de grandes quantités de produits. Toujours dans un souci d'industrialisation finale de notre produit, nous avons tenté l'acrylation avec des rapports AA:huile plus faibles et toujours avec un temps de réaction de 4 heures.

Le graphe de la figure IV.24 montre les nombres des différents groupements réactifs (acrylates, hydroxyles et oxiranes) contenus dans les huiles HSE-AA obtenues pour différents rapports. On observe tout naturellement une augmentation du nombre de groupements greffés (acrylates et hydroxyles) avec l'augmentation du rapport. Les taux de greffage obtenus avec les rapports 10:1 et 5:1 sont très proches. Ainsi, un rapport 5:1 suffirait pour se situer sur le palier observé précédemment et obtenir un greffage d'environ 5 groupements acrylates sur les chaînes des acides gras des triglycérides. Les résultats obtenus pour le rapport 2:1 sont plus faibles mais restent corrects, car on greffe environ 2 groupements acrylates sur les 4,9 oxiranes présents initialement dans la structure de l'huile de soja époxydée.



**Figure IV.24 :** Evolution du nombre de groupements acrylates, hydroxyles et oxiranes par molécule de HSE-AA obtenu avec différents rapports AA:huile.

Les thermogrammes des différents HSE-AA sont illustrés sur la figure IV.25. On voit que les trois produits synthétisés ont les mêmes températures de transition vitreuse situées vers  $-43^{\circ}\text{C}$ . Les trois courbes présentent aussi un pic de cristallisation vers  $-26^{\circ}\text{C}$  et un autre de fusion vers  $4^{\circ}\text{C}$ .

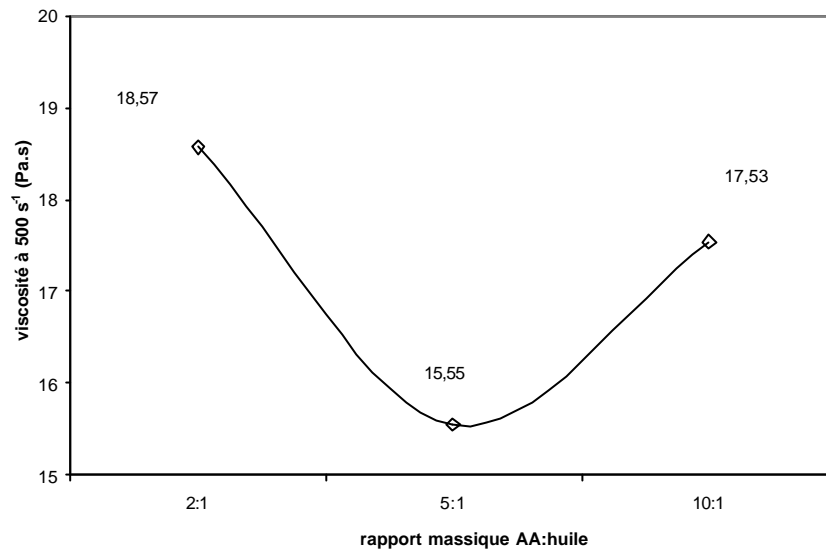


**Figure IV.25 :** Thermogrammes des HSE-AA obtenus pour les différents rapports AA:huile.

Nous avons mesuré les viscosités des produits obtenus. Le graphe de la figure IV.26 montre l'évolution des viscosités quand on change le rapport AA:huile pour le greffage. Les viscosités sont toutes du même ordre de grandeur, entre 16 et 19 Pa.s. Ce sont des viscosités relativement

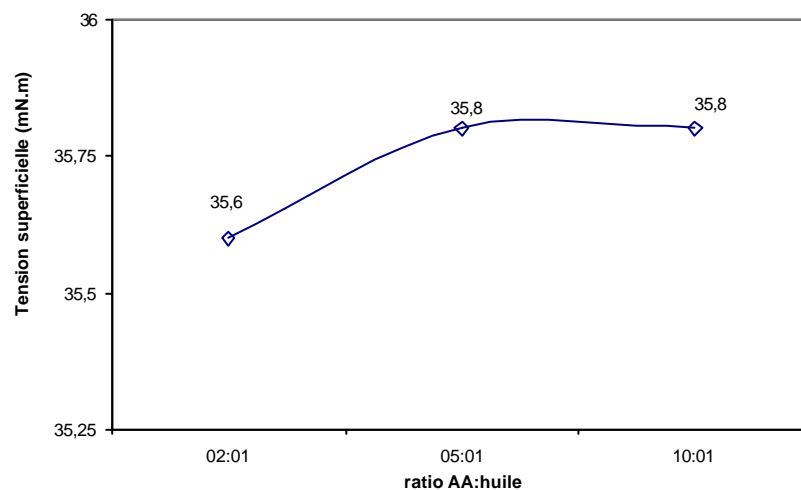


élevées à cause de la présence de groupements hydroxyles qui apportent une cohésion inter- et intramoléculaire aux huiles greffées.



**Figure IV.26 :** Evolution des viscosités pour HSE-AA obtenu avec différentes conditions de réaction.

De même que pour les viscosités, les tensions superficielles des différentes huiles HSE-AA, présentée sur le graphe de la figure IV.27, sont quasiment les mêmes car les structures chimiques de ces trois huiles sont les mêmes. Les greffons acrylates sont de même nature chimique que les chaînes carbonées des acides gras donc aucun changement n'est attendu.



**Figure IV.27 :** Evolution des tensions superficielles pour HSE-AA obtenu avec différents rapports AA:huile.

## 2 . 2 . Polymérisation radicalaire thermique de HSE-AA

### 2 . 2 . 1 . Mode opératoire

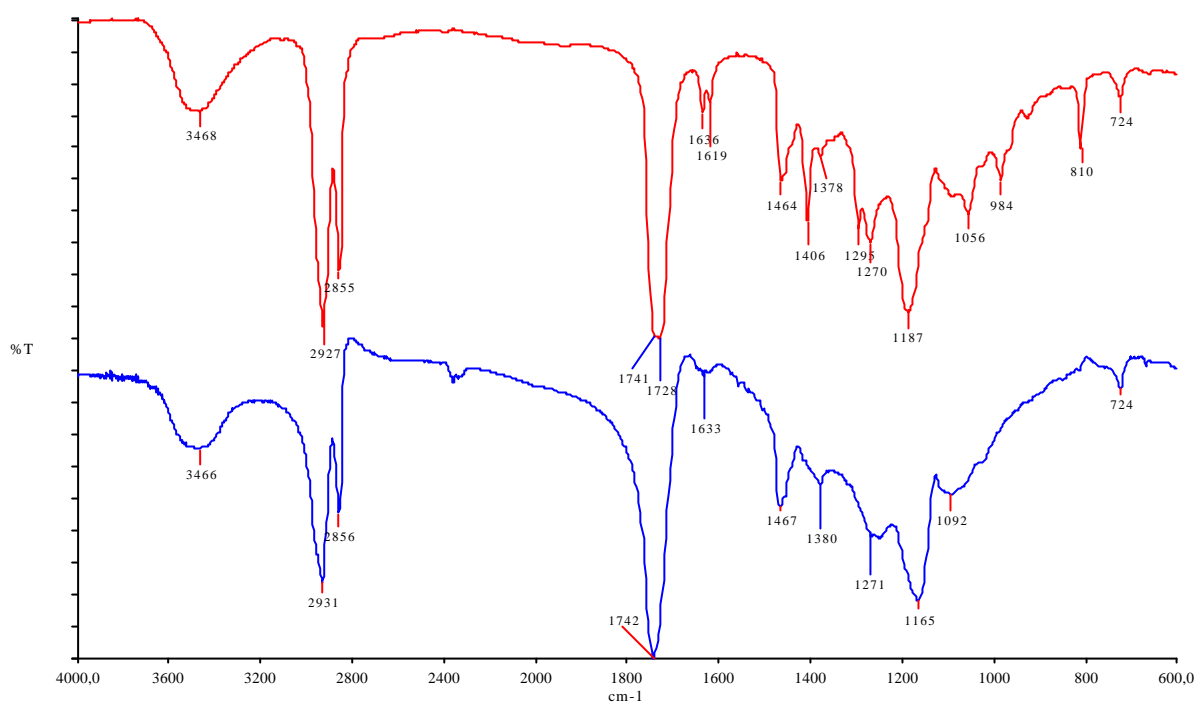
Dans un bicol placé sous azote, muni d'un système d'agitation magnétique, on introduit environ 2 g de HSE-AA. L'ensemble est porté à 90°C et une fois la température stabilisée, nous avons introduit l'amorceur radicalaire en proportion voulue. Nous avons choisi comme amorceur l'azoisobisbutyronitrile (AIBN). Le mélange réagit alors pendant 1 heure puis le produit réticulé est purifié grâce à une extraction soxhlet au dichlorométhane d'une durée de 24 heures. Les parties solubles et réticulées sont ensuite analysées. La partie réticulée est notée PHSE-AA.

### 2 . 2 . 2 . Résultats

#### 2.2.2.a. Partie réticulée

Les produits obtenus par ces polymérisations radicalaires thermiques de HSE-AA présentent tous une insolubilité généralisée dans les solvants chlorés, le toluène, l'acétone et les alcanes. Ils sont donc tous réticulés.

Le spectre FTIR de la figure IV.28 est celui de PHSE-AA obtenu par polymérisation de HSE-AA avec 1% d'AIBN. On observe que les groupements acrylates ont presque disparu grâce à la diminution des pics à 1633  $\text{cm}^{-1}$  pour les vibrations élongationnelles des C=C, à 1406 et 810  $\text{cm}^{-1}$  pour les déformations des =CH<sub>2</sub> et à 985  $\text{cm}^{-1}$  pour les déformations des =CH. De plus, la disparition du groupement carbonyle insaturé des groupements acrylates provoque la disparition du pic à 1728  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure IV.28 :** Spectre FTIR de HSE-AA avant (en haut, entre deux faces NaCl) et PHSE-AA après polymérisation avec 1 % d'AIBN (en bas, en pastille KBr).

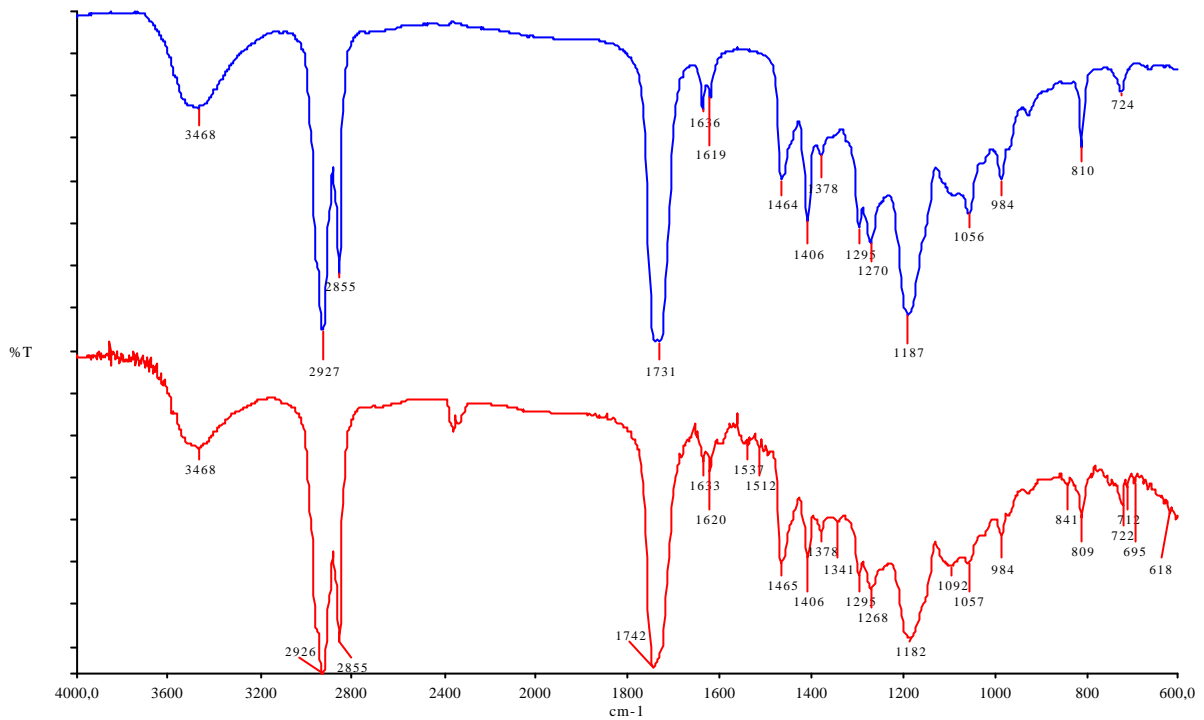
La table IV.3 récapitule les taux de gel obtenus pour 1 et 4% d'amorceur et pour 1 ou 24 heures de polymérisation. Ces taux de gel sont tous inférieurs à 100% à cause des problèmes de diffusion moléculaire dans le réseau lors de la gélification. De plus, en augmentant soit la proportion de photoamorceur, soit le temps de polymérisation, on observe une augmentation du taux de gel.

**Table IV.3 :** Taux de gel (%) contenu dans les différents PHSE-AA.

% d'amorceur	Durée de polymérisation	Taux de gel
1 %	1 h	62,8
	24 h	75,1
4 %	1 h	70,5

### 2.2.2. b. Partie soluble

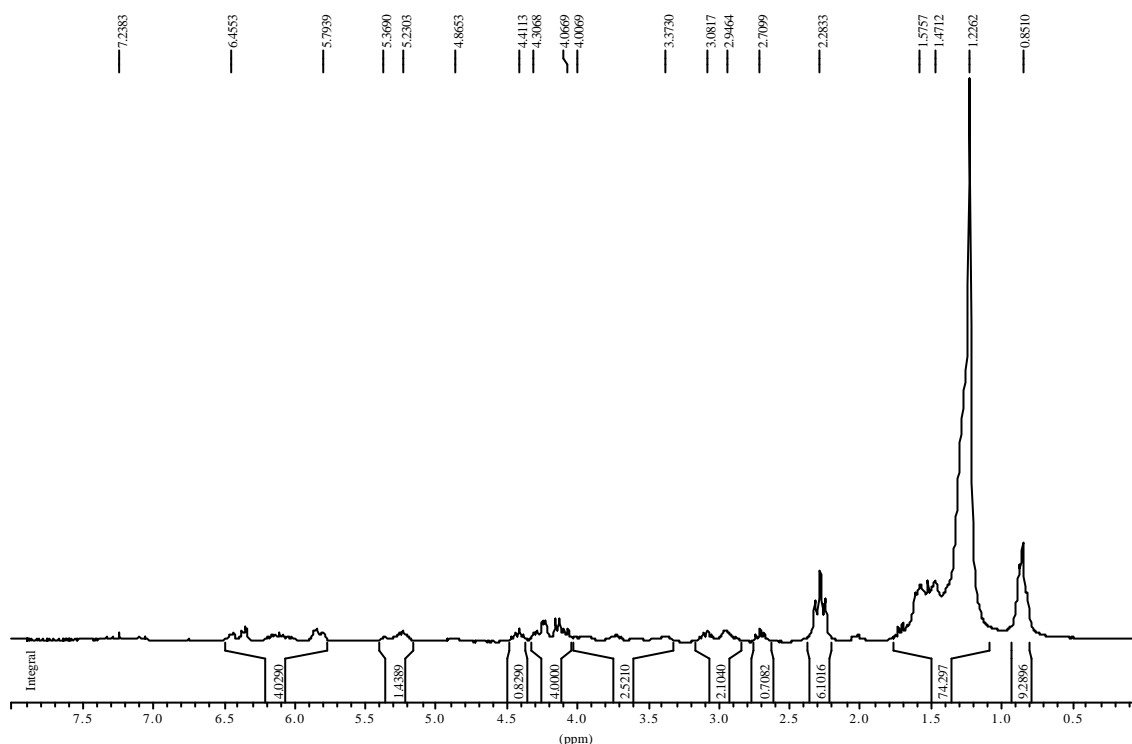
L'analyse FTIR de la partie soluble (figure IV.29) montre que sa structure chimique est différente de celle de HSE-AA. En effet, on observe principalement un seul pic de groupement carbonyle à 1742  $\text{cm}^{-1}$  et non plus un double pic comme pour HSE-AA (figure IV.17). De plus, les pics correspondant aux groupements acrylates, et notamment aux insaturations acryliques à 1619 et 1636  $\text{cm}^{-1}$ , ont une intensité relative plus faible que dans le spectre FTIR de HSE-AA. Il semblerait donc que la partie soluble récupérée soit constituée d'oligomères de HSE-AA.



**Figure IV.29:** Spectre FTIR de HSE-AA avant (en haut) et de la partie soluble après polymérisation avec 1 % d'AIBN (en bas) entre deux faces NaCl.

L'analyse RMN-<sup>1</sup>H (figure IV.30) confirme que la fonctionnalité de la partie soluble en groupements acrylates est plus faible que celle de HSE-AA. Par comparaison des intégrales des pics à 5,8-6,4 et 0,8 ppm correspondant respectivement aux protons acryliques et méthyles, on obtient pour la partie soluble un taux de groupements acrylates de 1,3 par triglycéride.

Ainsi, la partie soluble que nous avons récupérée est constituée d'oligomères de HSE-AA ayant été bloqués dans le réseau au moment de la réticulation et n'ayant de ce fait pas pu s'y insérer.



**Figure IV.30** : Spectre RMN-<sup>1</sup>H de la partie soluble récupérée après polymérisation avec 1% d'AIBN dans CDCl<sub>3</sub>.

## 2 . 3 . Photopolymérisation radicalaire de HSE-AA

### 2 . 3 . 1 . Mode opératoire

Le mode opératoire est décrit en Annexe 2. Plusieurs photoamorceurs ont été utilisés pour la photopolymérisation de HSE-AA : le Darocure 1173, l'Irgacure 651 et l'Irgacure 184. Les photopolymérisations ont été réalisées en solution. Sauf précision, les photopolymérisations ont été réalisées avec HSE-AA synthétisé avec un rapport massique AA:huile de 10:1 et un temps de réaction de 4 heures.

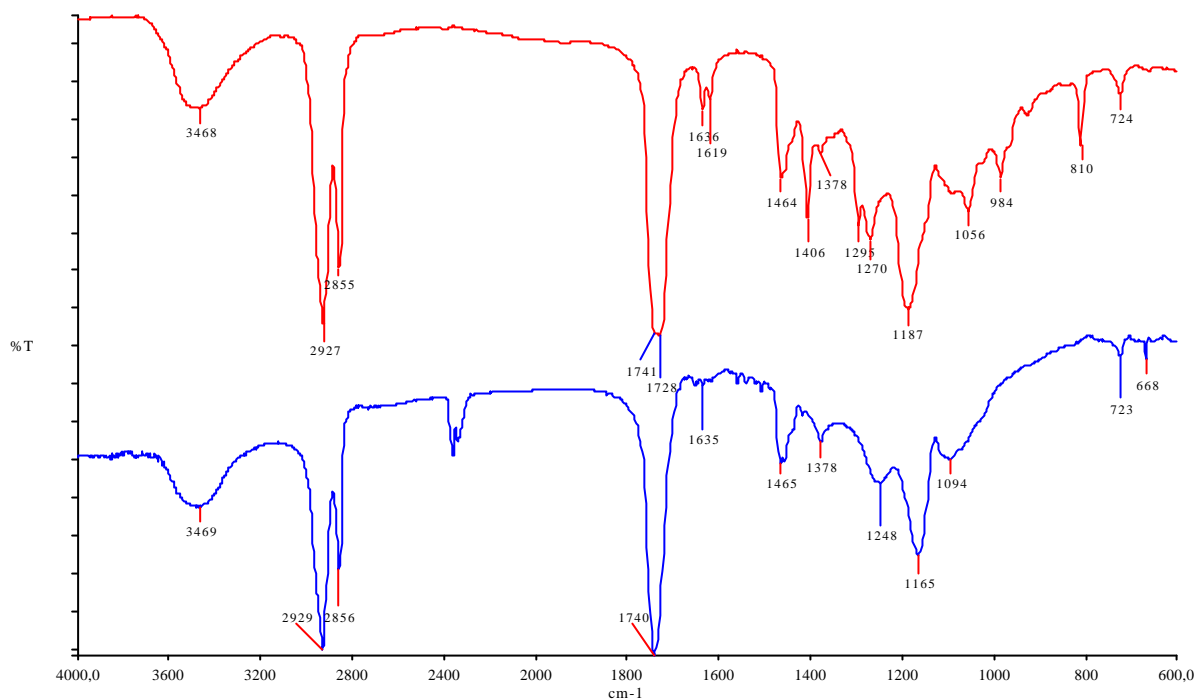
## 2 . 3 . 2 . Résultats

### 2..3..2..a...Produit obtenu après 24s d'irradiation avec 2% de Darocure 1173

Quand on expose HSE-AA au rayonnement UV en présence d'un photoamorceur, la polymérisation radicalaire a lieu très rapidement et conduit à un produit gélifié. Le produit obtenu est réticulé car il présente une insolubilité généralisée dans les solvants chlorés (chloroforme, dichlorométhane), l'acétone, le toluène et l'hexane.

Nous avons réalisé une extraction soxhlet de ce polymère réticulé avec du dichlorométhane et avons analysé les parties solubles et insolubles récupérées. La partie réticulée, donc insoluble, est notée PPHSE-AA.

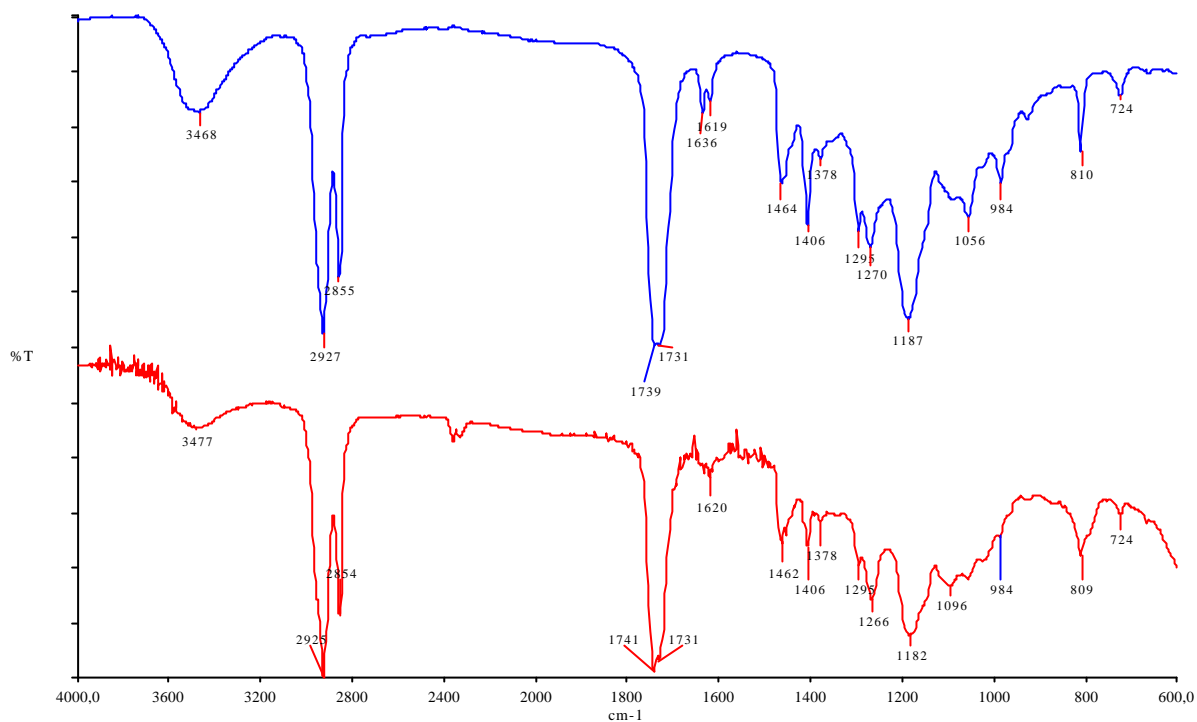
La figure IV.31 présente les spectres de HSE-AA et de la partie insoluble, PPHSE-AA, obtenu après 24s d'irradiation UV en présence de 2% de Darocure 1173. La polymérisation est confirmée par la forte diminution d'intensité des pics correspondant aux groupements acrylates à 1619 et 1636  $\text{cm}^{-1}$  pour les vibrations élongationnelles des C=C, à 1406 et 810  $\text{cm}^{-1}$  pour les déformations des =CH<sub>2</sub> et à 984  $\text{cm}^{-1}$  pour les déformations des =CH. De plus, comme dans le cas de ma polymérisation thermique le double pic correspondant aux carbonyles des acrylates et du motif triglycérade se transforme en un unique pic car après polymérisation le groupement ester des acrylates devient lui aussi insaturé. La structure chimique du produit obtenu par voie photochimique est la même que celle du produit obtenu par voie thermique.



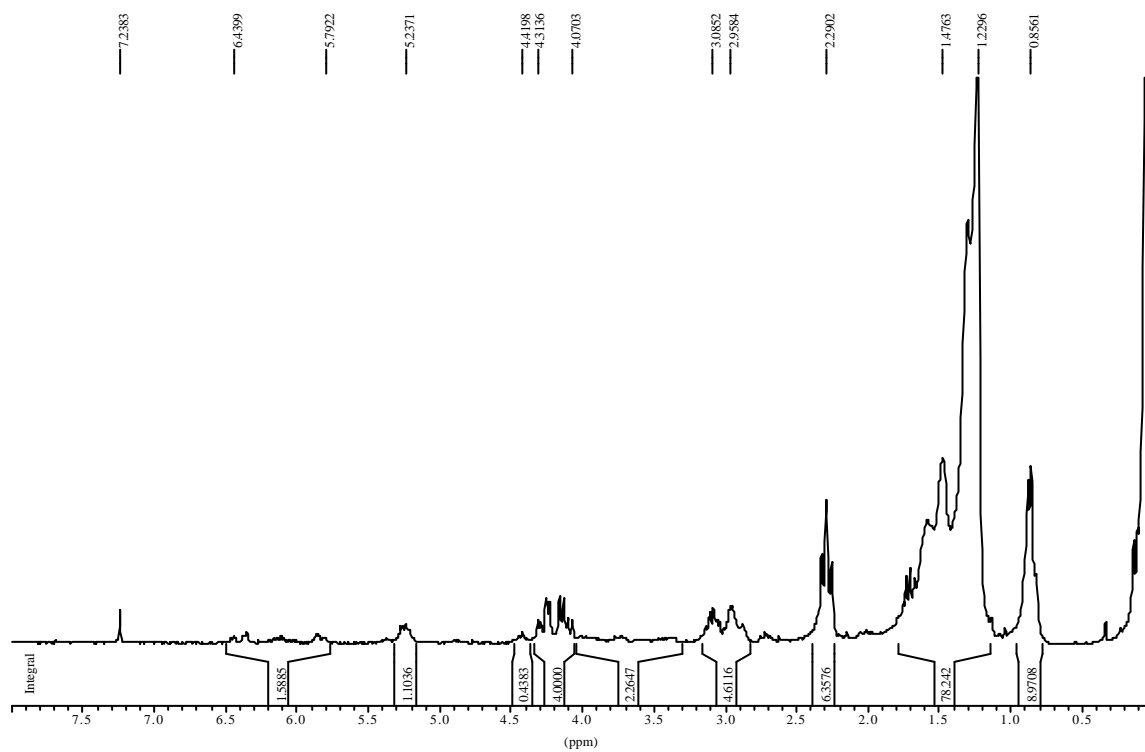
**Figure IV.31 :** Spectre FTIR de HSE-AA (en haut) et PPHSE-AA après 24s d'irradiation avec 2% de darocure 1173 (en bas) entre deux faces NaCl.

La partie soluble, quant à elle, est formée de triglycérides ayant pas ou peu réagi, *i.e.* jusqu'au stade d'oligomères, comme dans le cas de la polymérisation thermique. Son spectre FTIR (figure IV.32) montre que sa structure est semblable à celle de HSE-AA que les pics correspondant aux insaturations acryliques ont très fortement diminué à 1619, 1406 et 984 cm<sup>-1</sup>.

L'analyse RMN-<sup>1</sup>H de ce reliquat soluble (figure IV.33) montre qu'elle ne possède presque plus d'insaturations n'ayant pas réagi car les protons acryliques situés entre 5,8 et 6,4 ppm ont quasiment disparus. De plus, on observe la présence de protons correspondant aux groupements oxiranes vers 2,9-3,1 ppm. On peut donc conclure que le reliquat est composé soit d'oligomères de HSE-AA, soit de triglycérides dont le taux de greffage, et donc la réactivité sont faibles et qui n'ont pas réagi.



**Figure IV.32 :** Spectre FTIR de HSE-AA (en haut) et de la partie soluble récupérée après 24s d'irradiation avec 2% de Darocure 1173 (en bas) entre deux faces NaCl.

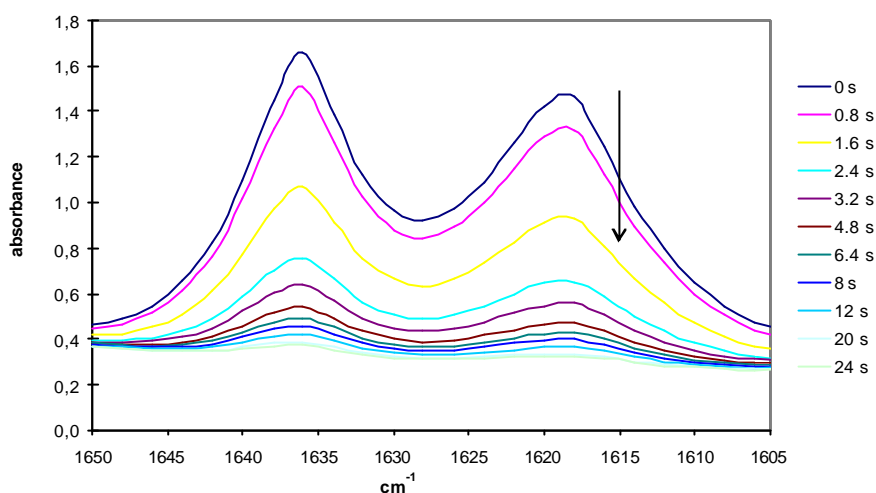


**Figure IV.33 :** Spectre RMN-<sup>1</sup>H de la partie soluble récupérée après irradiation de 24s avec 2% de Darocure 1173 dans CDCl<sub>3</sub>.



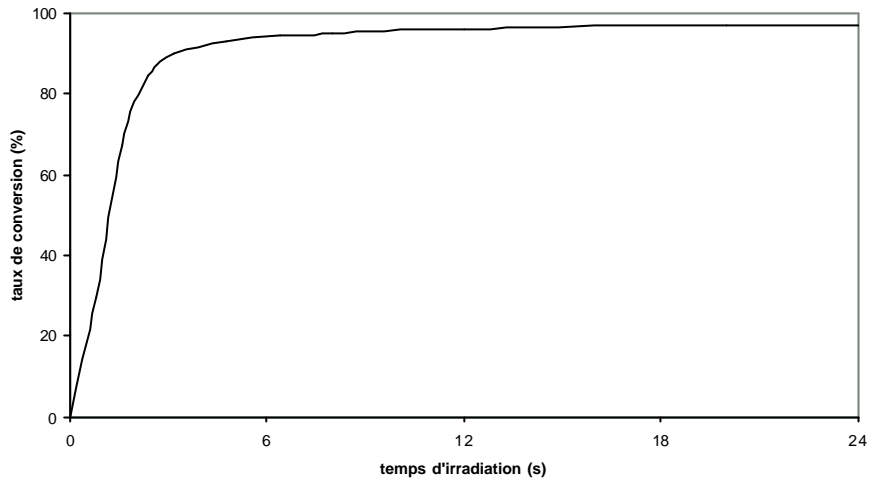
### 2.3.2.b. Etude cinétique avec 2% de Darocure 1173

Lors du suivi des photopolymérisations par spectroscopie infrarouge, nous avons observé la diminution de l'intensité relative du pic correspondant à la vibration des insaturations acryliques à 1619 et 1636  $\text{cm}^{-1}$ . La figure IV.34 montre cette décroissance jusqu'à la disparition complète du pic après 24 secondes d'irradiation.



**Figure IV.34 :** Evolution de l'absorbance FTIR de HSE-AA irradié en solution avec 4% de Darocure 1173 entre deux faces NaCl.

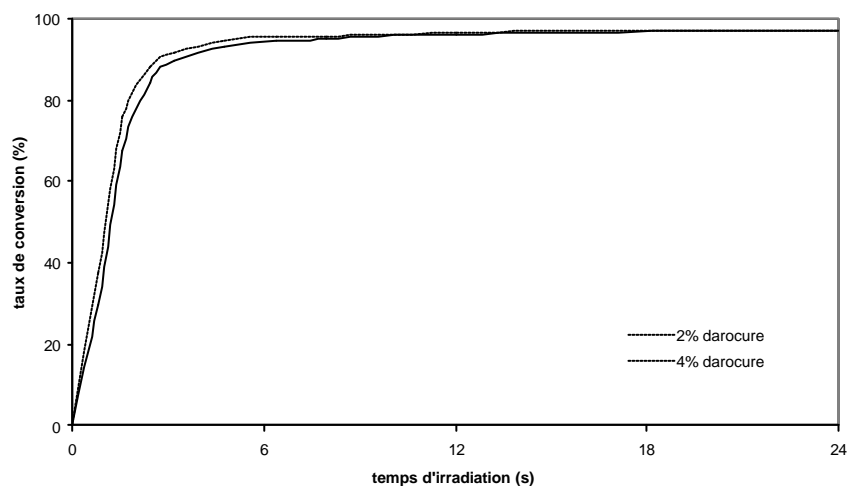
La courbe de la figure IV.35 représente l'évolution du taux de conversion lors de la photopolymérisation de HSE-AA avec 2% de Darocure 1173. On observe une polymérisation très rapide car on atteint 80% de conversion des insaturations en 2s environ. Il est donc possible d'utiliser HSE-AA dans des formulations de véhicules de vernis ou d'encres d'imprimerie. On n'observe pas de période d'induction donc la présence d'air atmosphérique résiduel ne gêne pas outre mesure la polymérisation.



**Figure IV.35 :** Cinétique de photopolymérisation des C=C de HSE-AA en solution avec 2% de Darocure 1173.

### 2.3.2.c. Effet de la quantité d'amorceur

Nous avons suivi les cinétiques de photopolymérisation avec 2 et 4% de Darocure 1173. Le graphe de la figure IV.36 présente les profils de conversion obtenus. On observe qu'une augmentation de la concentration de photoamorceur n'induit qu'une très modeste augmentation de la vitesse de polymérisation. Ainsi, 2% de Darocure 1173 suffisent à absorber la majeure partie du rayonnement UV. Comme pour la polymérisation thermique, on n'atteint jamais 100% de conversion des insaturations à cause des problèmes de mobilité moléculaire dans le réseau déjà réticulé.



**Figure IV.36 :** Cinétique de photopolymérisation des C=C de HSE-AA en solution avec 2 et 4% de Darocure 1173.

La table IV.4 présente les taux de gel et de conversion maximum obtenus pour les photopolymérisations de HSE-AA avec 2 et 4% de Darocure 1173.

On observe tout d'abord que les taux de conversion maximum sont toujours supérieurs aux taux de gel pour la même concentration de photoamorceur utilisée. Dans les faits, les taux de conversion prennent en compte toutes les insaturations ayant réagi y compris celles ayant formé des oligomères solubles bloqués dans le gel. Le taux de gel ne prend pas en compte ces insaturations donc il est normal qu'il soit inférieur.

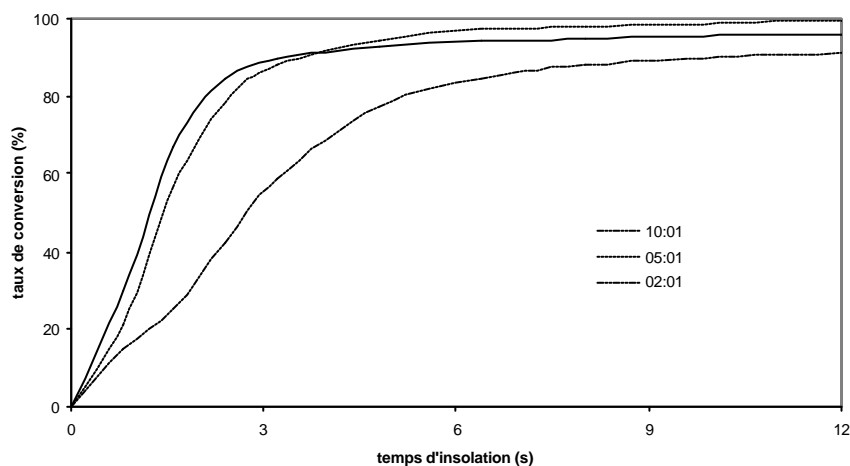
De plus, le taux de gel augmente très légèrement avec la concentration en photoamorceur. Ceci concorde avec la faible différence de cinétique entre les deux proportions de photoamorceur.

**Table IV.4 :** Taux de gel (%) et taux de conversion maximal (%) des différents PPHSE-AA.

% d'amorceur	Taux de gel (%)	Taux de conversion maximum (%)
2 %	76,1	97,1
4 %	81,6	97,1

#### 2.3.2.d. Effet du rapport AA:huile

La figure IV.37 illustre les cinétiques de photopolymérisation des huiles HSE-AA obtenues avec des rapports massiques AA:huile de 10 :1, 5 :1 et 2 :1. Les polymérisations ont été réalisées en solution avec 2% de Darocure 1173.



**Figure IV.37 :** Cinétique de photopolymérisation des C=C de HSE-AA pour différents rapports massiques AA :huile, en solution avec 2% de Darocure 1173.

Les macromonomères obtenus avec les rapports massiques 10:1 et 5:1 présentent globalement les mêmes profils de conversion. Le taux de conversion augmente rapidement pendant les deux premières secondes puis stagne entre 80 et 100% sans jamais atteindre les 100%. Celui obtenu

avec un rapport massique 2:1 polymérise moins vite. On atteint les 80% en 5 secondes puis le taux de conversion des insaturations stagne à des valeurs plus faibles que les deux premières courbes. La vitesse de photopolymérisation est intimement liée à la réactivité des molécules mises en jeu. Ainsi, HSE-AA préparée avec un rapport 2:1 présente seulement 2 groupements acrylates par triglycérides alors que pour des rapports 10:1 et 5:1 on obtient respectivement 4 et 5 acrylates environ. L'huile préparée avec le plus faible rapport AA:huile est donc beaucoup moins réactive que les deux autres qui possèdent des taux de greffage similaires. Ce résultat est logique dans la mesure où plus on a de sites réactifs, plus la réaction est rapide.

**Table IV.4 :** Taux de gel (%) et taux de conversion maximal (%) des PPHSE-AA obtenus avec différents rapports massiques.

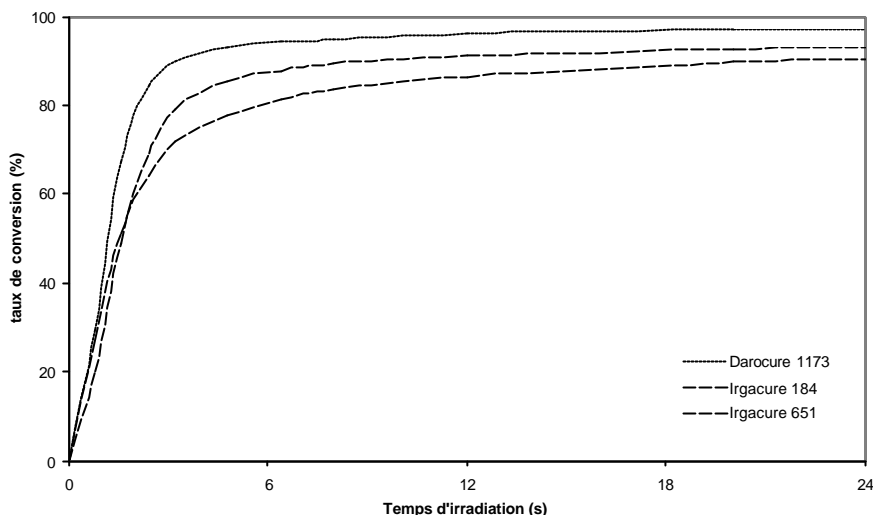
<b>Rapport AA:huile</b>	<b>Nombre moyen d'acrylates par triglycéride</b>	<b>Taux de gel (%)</b>	<b>Taux de conversion maximum après 24s d'irradiation (%)</b>
<b>10:1</b>	4,6	76,1	97,1
<b>5:1</b>	3,9	94,2	98,2
<b>2:1</b>	2	94,1	94,7

La table IV.5 présente les taux de gel et de conversion maximum obtenus pour les photopolymérisations de HSE-AA avec les différents rapports massiques AA:huile. On observe une augmentation du taux de gel avec la diminution du rapport AA:huile et donc de la fonctionnalité de HSE-AA. Ceci s'explique par une formation du gel moins rapide donc un nombre de molécules de HSE-AA et d'oligomères bloqués dans le réseau plus faible.

Cependant, les taux de conversion maximum restent toujours supérieurs aux taux de gel correspondants, mais ne présentent pas de variation significative.

### 2.3.2.e. Effet du type d'amorceur

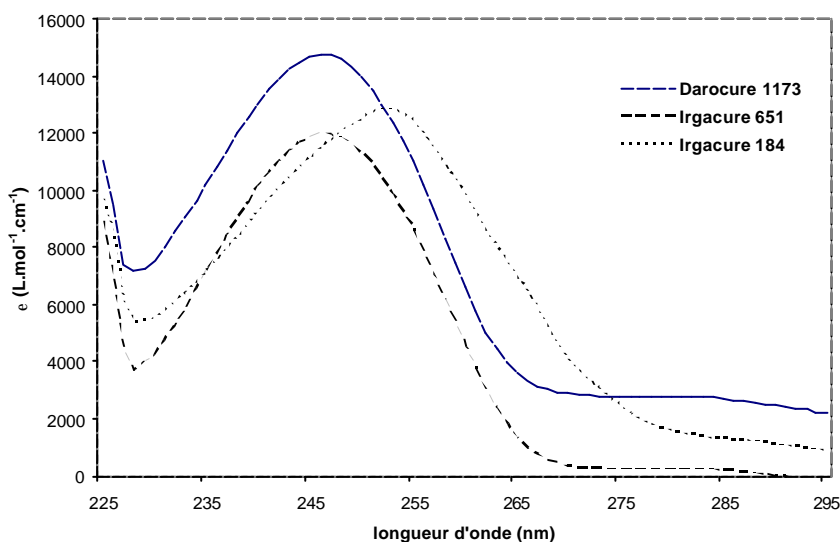
La figure IV.38 illustre les cinétiques de photopolymérisation des huiles HSE-AA obtenues avec différents photoamorceurs. Les polymérisations ont été réalisées en solution dans du dichlorométhane à 50% (g/g) avec 2% de chaque photoamorceur.



**Figure IV.38 :** Cinétique de photopolymérisation des C=C de HSE-AA en solution avec 2% de différents photoamorceurs.

On voit que Darocure 1173 est le photomorceur le plus efficace en terme de vitesse de polymérisation et de taux de conversion final des insaturations. Pour expliquer ces résultats, nous nous sommes focalisés sur le comportement photochimique des différents photoamorceurs.

Les spectres d'absorption UV des trois photomorceurs sont représentés sur la figure IV.39 et les valeurs de longueurs d'onde d'absorption maximale et les coefficients d'extinction molaire correspondants sont donnés dans la table IV.5.



**Figure IV.39 :** Spectres d'absorption UV des différents photoamorceurs à  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> dans le dichlorométhane.

**Table IV.6 :** Longueurs d'onde d'absorption maximum et coefficient d'extinction molaire des photoamorceurs.

	$\epsilon$ (mol.l <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max}$ (nm)
<b>Darocure 1173</b>	14777	247
<b>Irgacure 184</b>	11986	246
<b>Irgacure 651</b>	12855	253

Les spectres d'absorption UV ont tous les trois la même allure et leurs maxima sont tous situés autour de 250 nm et présentent un épaulement vers 285 nm. On observe aussi que Darocure 1173 est le photoamorceur possédant le plus fort coefficient d'extinction molaire, suivi par Irgacure 651 et Irgacure 184, tous deux très proches. Ainsi, Darocure 1173 est le photoamorceur le plus puissant et il est logique que la photopolymérisation soit plus rapide avec lui qu'avec les deux autres composés.

La table IV.7 donne les taux de gel et de conversion maximum obtenus avec les différents photoamorceurs. On observe une diminution du taux de gel quand on utilise des photoamorceurs d'efficacité croissante. L'utilisation d'un photoamorceur de meilleure efficacité provoque le même effet que l'augmentation de la fonctionnalité des monomères concernés. Un photoamorceur plus efficace permettra une formation du réseau tridimensionnel plus rapide et donc entraînera le blocage d'oligomères résiduels dans le gel obtenu.

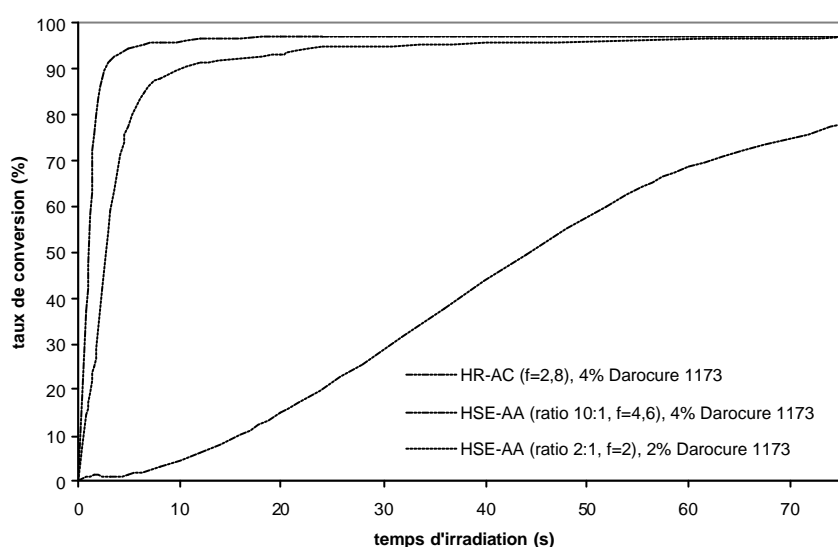
**Table IV.7 :** Taux de gel (%) et taux de conversion maximal (%) des PPHSE-AA obtenus avec 2% des différents photoamorceurs.

<b>Photoamorceur</b>	<b>Taux de gel (%)</b>	<b>Taux de conversion maximum après 24s d'irradiation (%)</b>
Darocure 1173	76,1	97,1
Irgacure 184	80,2	92,9
Irgacure 651	80,7	90,6

### 3 . Comparaison des réactivités des systèmes modèles

#### « HR-AC » et « HSE-AA »

L'étude cinétique réalisée avec les huiles HR-AC et HSE-AA nous a permis de comparer les réactivités relatives de ces deux produits. La figure IV.40 montre les profils de conversion obtenus en solution à 50% (g/g) dans du dichlorométhane avec le Darocure 1173. Nous avons comparé les cinétiques de photopolymérisation de HSE-AA pour deux rapports massiques AA:huile (10:1 et 2:1) avec celles de HR-AC et pour différentes proportions d'amorceur.

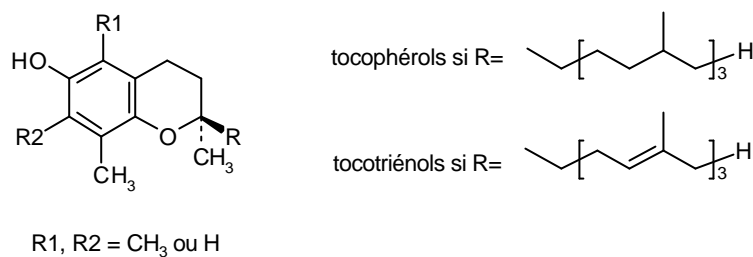


**Figure IV.40 :** Cinétiques de photopolymérisation des C=C de HR-AC et HSE-AA (rapports 10:1 et 2:1) en solution avec Darocure 1173.

On observe qu'à une concentration de photoamorceur égale, la photopolymérisation de HSE-AA est beaucoup plus rapide que celle de HR-AC. En 2 secondes environ, HSE-AA a déjà atteint 80% de conversion tandis que HR-AC y arrive à peine après 76 secondes d'irradiation. La réactivité de HR-AC est donc plus faible que celle de HSE-AA, mais nous nous y attendions car leurs fonctionnalités sont différentes. HSE-AA compte 4,6 acrylates dans sa structure tandis que HR-AC en compte 2,8.

C'est pourquoi nous avons aussi comparé les vitesses de photopolymérisation de HR-AC avec 4% de Darocure 1173 et HSE-AA synthétisé avec un rapport AA:huile de 2:1 avec 2% de Darocure 1173. Ces deux huiles ont des fonctionnalités proches car pour HR-AC on a 2,7 et

pour HSE-AA on a 2. Bien que les proportions de photoamorceur utilisées soient différentes, les réactivités de ces deux huiles devraient être proches or il n'en est rien. HR-AC polymérise beaucoup moins vite de HSE-AA. Ceci peut venir d'un mauvais raffinage de l'huile de ricin initiale. En effet, les huiles non raffinées contiennent de faibles quantités de composés pouvant inhiber une polymérisation radicalaire tels que des tocophérols ou des tocotriénols [Karleskind, 1992]. Ces composés, illustrés sur la figure IV.41, sont des anti-oxydants naturels car ils piègent les radicaux libres en leur donnant l'atome d'hydrogène labile du groupement hydroxyle phénolique présent dans leur structure [Li, 2002].



**Figure IV.41 :** Structure générale des tocophérols et tocotriénols.

Ainsi, un raffinage plus poussé de l'huile de ricin initiale permettrait d'éliminer le plus possible ces composés inhibiteurs et peut-être d'accélérer la photopolymérisation de HR-AC.

Pour la suite de l'étude, nous avons cherché à évaluer les propriétés des films formés à partir des huiles modifiées. Etant donné sa forte réactivité, nous avons choisi comme huile de base pour ces films, HSE-AA. Pour nous rapprocher d'un produit réalisable industriellement, nous avons fait les films avec HSE-AA purifié sous vide primaire. En effet, nous avons considéré que HSE-AA est le système le plus prometteur et réaliste. Le chapitre suivant décrit les propriétés des films obtenus à partir de HSE-AA.



## 4 . Le système réaliste « HSE-AAr »

### 4 . 1 . Obtention du système «HSE-AAr» réaliste

#### 4 . 1 . 1 . Mode opératoire

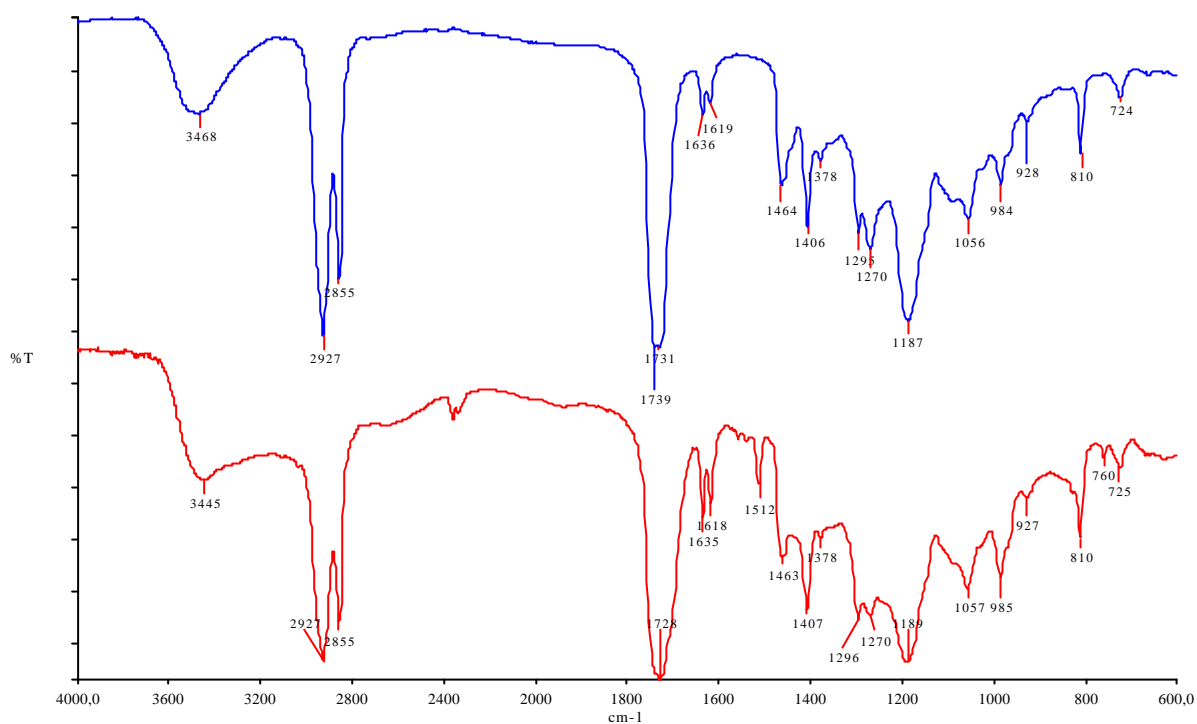
Le mode opératoire d'obtention du système HSE-AA réaliste, noté HSE-AAr, est le même que celui d'obtention de HSE-AA. L'unique différence réside dans le degré de purification. HSE-AA était jusqu'à présent purifié sous vide secondaire, i.e.  $10^{-5}$  mm Hg. Ce type de vide peut imposer de sérieuses contraintes en industrie car il est trop poussé et demande de lourds investissements. Le système HSE-AAr est donc purifié seulement avec un vide primaire, i.e.  $10^{-2}$  mm Hg.

L'acide acrylique étant soluble dans l'eau, un lavage à l'eau consécutif au greffage suffit à éliminer la majorité de l'acide excédentaire. Les traces d'acide acrylique ne sont en aucun cas un problème pour la photoréticulation ultérieure des films car ce sont de petites molécules très réactives dans le cadre de la polymérisation radicalaire. S'il en reste des traces dans l'huile modifiée, elles joueront donc le rôle de diluants réactifs.

#### 4 . 1 . 2 . Résultats

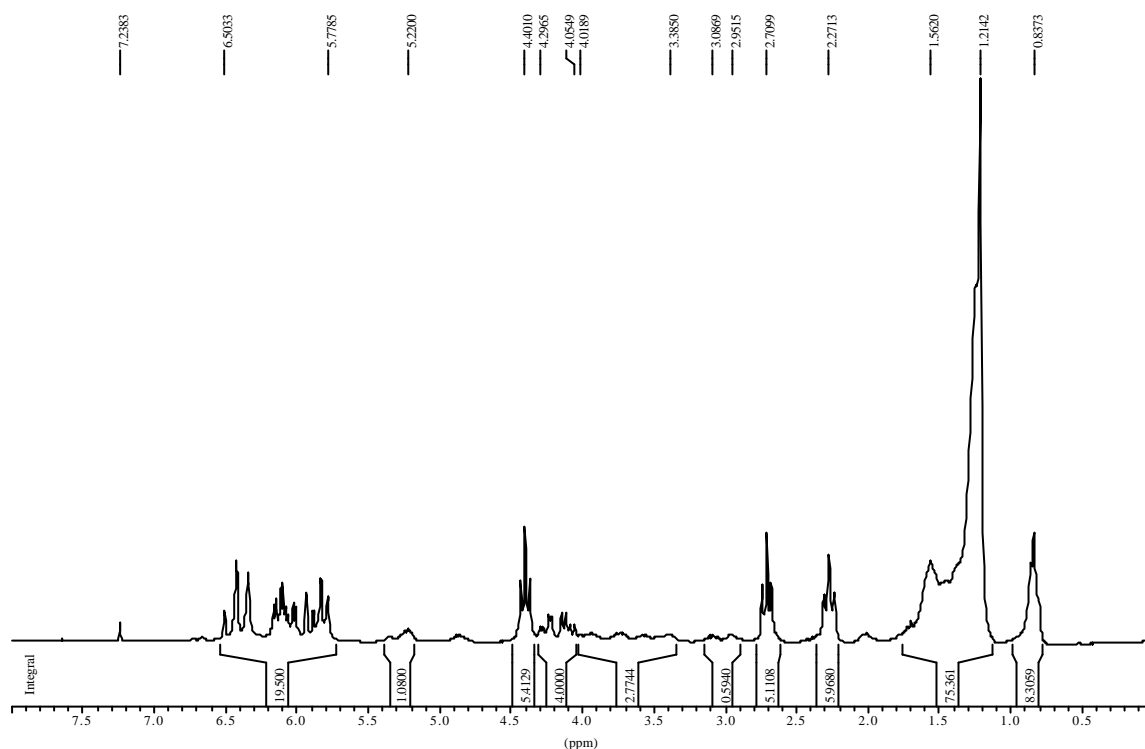
Le produit obtenu avec une purification moins poussée a le même aspect que HSE-AA. Il est de couleur jaune et a le même aspect que HSE-AA.

Le spectre FTIR de HSE-AAr (figure IV.42) a la même allure que celui de HSE-AA. Cependant, la présence d'acide acrylique résiduel induit quelques changements. On observe la large bande de vibration des groupements acide carboxylique entre 2400 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, les pics correspondant aux vibrations ainsi qu'aux déformations des insaturations acryliques à 1618, 1635, 1407, 810 et 985  $\text{cm}^{-1}$  ont une intensité relative plus forte que pour HSE-AA. De même, le pic correspondant aux groupements carbonyles du motif triglycéride et des groupements acrylates s'est élargi car il englobe en plus les carbonyles de l'acide acrylique résiduel. Ces dernières observations sont aussi valables pour le pic correspondant aux liaisons C-O à 1189  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure IV.42 :** Spectre FTIR de HSE-AA purifié sous vide secondaire (en haut) et HSE-AAr purifié sous vide primaire (en bas) entre deux faces NaCl.

L'analyse RMN-<sup>1</sup>H de HSE-AAr (figure IV.43) confirme qu'il reste de l'acide acrylique après la purification primaire. L'intégration des pics correspondant aux protons acryliques nous donne, si on la compare à l'intégrale du pic des protons méthyles, un taux de greffage de 7 groupements acrylates. Or, nous avons vu dans la partie précédente que pour un temps de réaction de 4 heures et un rapport AA:huile de 10:1, on obtient tout au plus le greffage de 4,6 groupements acrylates. De plus, on voit qu'il reste des groupements oxiranes dans la structure des triglycérides car on observe les protons correspondants vers 2,9-3,1 ppm. Même si l'intégrale est faible, elle confirme le fait qu'il n'est pas possible d'avoir greffé 7 acrylates dans ces conditions expérimentales.



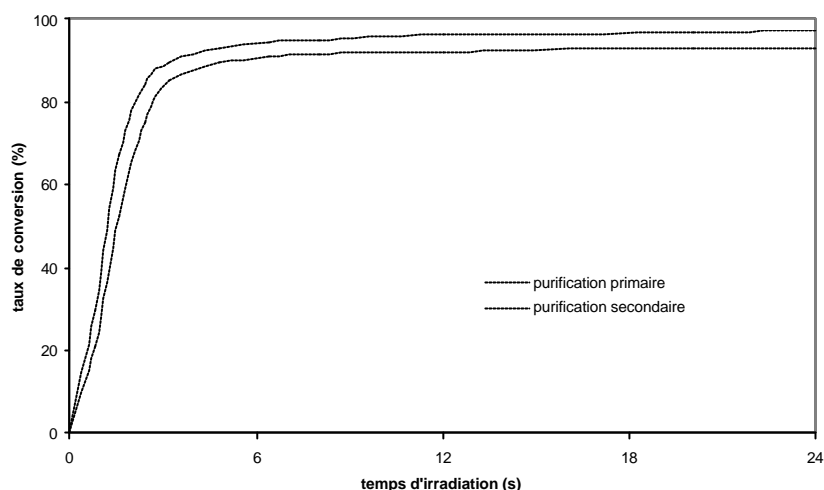
**Figure IV.43 :** Spectre RMN-<sup>1</sup>H de HSE-AAr dans CDCl<sub>3</sub>.

La structure de HSE-AAr est donc la même que celle de HSE-AA avec en plus des restes d'acide acrylique.

#### 4 . 2 . Effet de la purification sur la réactivité du système HSE-AAr

Pour étudier l'impact du degré de purification sur la réactivité du système, nous avons mesuré la cinétique de photopolymérisation de HSE-AAr avec 2% de Darocure 1173 et l'avons comparé à celle de HSE-AA réalisée dans les mêmes conditions.

La figure IV.44 présente les deux profils ainsi obtenus. La différence de réactivité n'est pas flagrante entre les deux huiles.



**Figure IV.44 :** Cinétiques de photopolymérisation des C=C de HSE-AA (rapport 10:1, 4 heures) et HSE-AAr en solution avec 2% de Darocure 1173.

### 4 . 3 . Propriétés physiques des films obtenus à partir de HSE-AAr

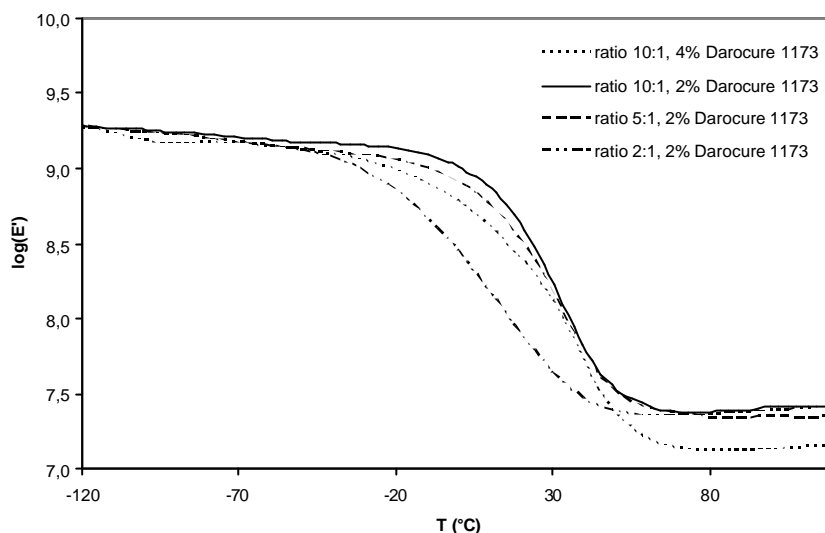
#### 4 . 3 . 1 . Propriétés physiques des films

La mesure des propriétés physiques a été réalisée par deux méthodes : l'analyse mécanique dynamique et les tests de gonflement. Nous avons réalisé ces mesures sur les échantillons PPHSE-AAr irradiés pendant 5 minutes avec 2 ou 4% de Darocure 1173. De plus, nous avons utilisé pour faire ces films les huiles HSE-AAr synthétisées avec les trois rapports massiques AA:huile suivants : 10:1, 5:1 et 2:1.

##### 4.3.1.a. Analyse mécanique dynamique

La figure IV.45 représente l'évolution du module de conservation avec la température à 1Hz. On observe trois phases caractéristiques d'un polymère amorphe réticulé. Tout d'abord pour des températures inférieures  $-50^{\circ}\text{C}$ , le polymère est rigide : c'est l'état vitreux et on observe des modules de l'ordre de  $10^9\text{Pa}$ . Ensuite de  $-50$  à  $50^{\circ}\text{C}$ , on observe la relaxation principale, traduisant l'augmentation des mouvements segmentaux des macromolécules et durant laquelle le polymère passe d'un comportement élastique vitreux à un comportement visco-élastique. Pour des températures supérieures à  $50^{\circ}\text{C}$ , le polymère est dans son état caoutchoutique et a un module de l'ordre de  $10^7\text{Pa}$ .

Les matériaux testés sont donc des matériaux plus rigides que les polymères linéaires amorphes, qui généralement ont un module de l'ordre de  $10^6$  Pa dans leur état caoutchoutique. Enfin, on n'observe pas d'écoulement pour les fortes températures car le polymère est réticulé.



**Figure IV.45 :** Evolution du module de conservation en fonction du rapport AA:huile et de la proportion d'amorceur.

La table IV.8 récapitule les valeurs de poids moléculaire entre deux nœuds de réticulation,  $M_c$ , et de densité de réticulation,  $n$ , calculées à partir des formules données en Annexe 2. On observe que  $n$  augmente et que  $M_c$  diminue quand on diminue la fonctionnalité de l'huile utilisée. En effet, plus la fonctionnalité de HSE-AAr est faible, plus la réticulation est lente et plus la quantité de groupements acrylates pouvant s'insérer dans le réseau avant la gélification est grande.

De plus, une augmentation de la proportion d'amorceur a le même effet qu'une augmentation de la fonctionnalité de HSE-AAr.

**Table IV.8 :** Densités de réticulation et poids moléculaires moyens entre deux nœuds de réticulation calculés à partir de l'analyse mécanique dynamique.

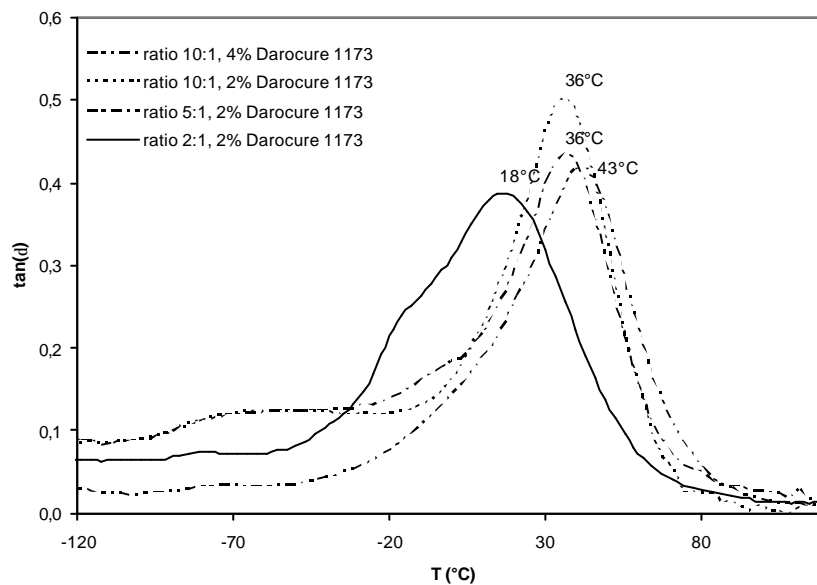
	2% Darocure 1173			4% Darocure
	rapport 10:1 f=4,6	rapport 5:1 f=3,9	rapport 2:1 f=2	rapport 10 :1 f=4,6
<b>Mc (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	666	661	474	661
<b>n (mol.cm<sup>-3</sup>)</b>	0,015	0,0151	0,0211	0,0151

La figure IV.46 présente l'évolution de l'angle de perte ( $\tan\delta$ ) avec la température pour les différents films réalisés. On observe que la position des différents pics varie. Les températures des maxima de ces pics,  $T_{(\tan\delta)_{\max}}$  ne correspondent pas à la température de transition vitreuse du

matériau mais suivent les mêmes tendances. Dans notre cas on observe une diminution de  $T_{(\tan\delta)_{\max}}$  quand la densité de réticulation augmente. Ce phénomène est à l'inverse des résultats précédents. Ceci peut peut-être provenir d'une très grande distribution de taille des macromolécules formant le réseau.

De plus, quand la fonctionnalité diminue, *i.e.* quand le rapport massique AA:huile diminue, on voit s'élargir le pic principal de  $\tan\delta$  et apparaître un épaulement à gauche de ce pic pouvant corroborer notre hypothèse d'une large distribution de taille au sein du réseau.

On voit aussi qu'un pic de faible intensité apparaît sur toutes les courbes vers  $-70^\circ\text{C}$ . Ce pic pourrait correspondre à une relaxation secondaire provoquée par des mouvements localisés de groupements latéraux par rapport à la chaîne principale. Typiquement il peut s'agir de groupements acrylates n'ayant pas réagi mais étant tout de même rattachés au réseau ou encore de mouvements de type « vilebrequin », *i.e.* par exemple trois liaisons covalentes successives pivotant autour de l'axe de la chaîne. Il pourrait aussi s'agir de la transition vitreuse des oligomères bloqués dans le réseau.



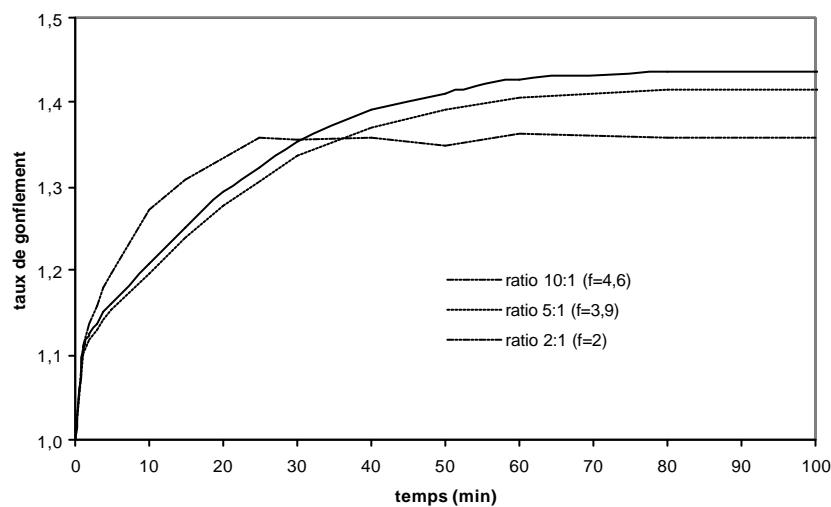
**Figure IV.46 :** Evolution des  $\tan\delta$  en fonction du rapport AA:huile et de la proportion d'amorceur.

#### 4.3.1.b. Tests de gonflement

Le mode opératoire des tests de gonflement est donné en Annexe 2. Les films n'ont pas été purifiés par extraction soxhlet avant le test car une fois plongés dans un solvant, ils deviennent cassants et se délitent en petits morceaux. Nous avons modifié le poids des échantillons à  $t=0$  pour tenir compte du taux de gel contenus dans ces films.

Les tests de gonflement n'ont été réalisés que sur les films préparés avec 2% de darocure 1173 comme photoamorceur étant donné la similitude des résultats de l'analyse dynamique mécanique.

La figure IV.47 représente les cinétiques de gonflement à température ambiante des films réalisés. Les trois courbes ont la même allure globale. Cependant, on note des différences en ce qui concerne les valeurs de taux de gonflement à l'équilibre. La valeur de taux de gonflement à l'équilibre augmente quand la fonctionnalité de HSE-AAr utilisée augmente. Ce fait s'explique quand on compare les valeurs de densités de réticulation. Quand on utilise une huile possédant une plus forte fonctionnalité, la densité de réticulation diminue donc le réseau a la possibilité de plus gonfler.



**Figure IV.47 :** Cinétiques de gonflements des films réalisés à partir de HSE-AAr (rapports 10:1, 5:1 ou 2:1) dans le dichlorométhane à température ambiante.

Le taux de gonflement à l'équilibre a été utilisé pour calculer le poids moléculaire moyen entre deux nœuds de réticulation,  $M_c$  ainsi que la densité de réticulation,  $n$ , du réseau grâce aux formules de Flory-Rehner données en Annexe 2. Les valeurs calculées sont récapitulées dans la table IV.9.

On observe que les  $M_c$  sont très faibles car de l'ordre de quelques centaines. Les réseaux formés sont donc très denses comme on s'y attendait en connaissant les taux de greffage des trois HSE-AAr utilisées. De plus, on observe que  $M_c$  diminue quand la fonctionnalité de l'huile greffée,  $f$ , diminue. En effet, plus la fonctionnalité est faible, plus la réticulation a lieu lentement et donc plus le nombre de molécules de HSE-AAr ayant la possibilité de s'insérer dans le réseau est grand. Le réseau est donc plus dense. L'évolution des densités de réticulation est la même que celle des  $M_c$  pour la même raison.

**Table IV.9:** Densité de réticulation et poids moléculaire entre deux nœuds de réticulation des films réalisés.

	HSE-AAr utilisée		
	rapport 10:1 f=4,6	rapport 5:1 f=3,9	rapport 2:1 f=2
<b>Mc (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	287	250	170
<b>n (mol.cm<sup>-3</sup>)</b>	0,0044	0,0048	0,0062

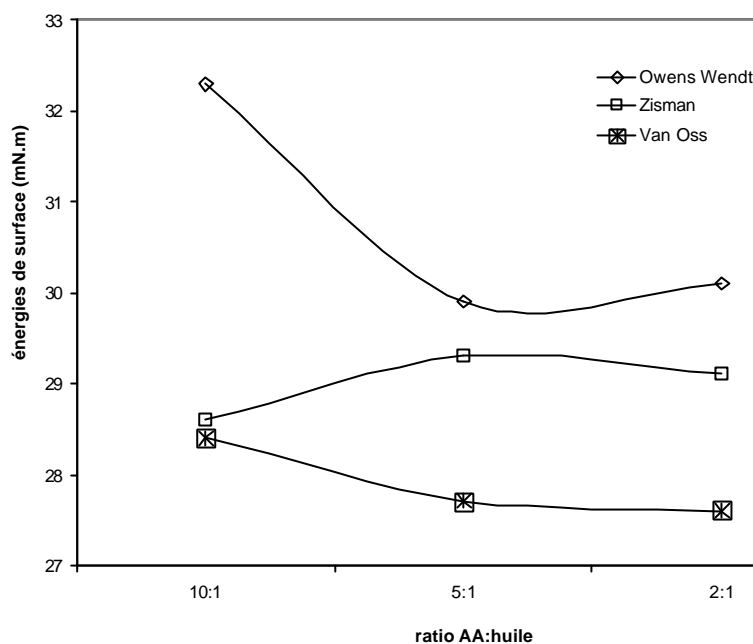
Les évolutions de ces caractéristiques sont les mêmes que celles observées suite à l'analyse mécanique dynamique. Les films obtenus ont une température de transition vitreuse située vers l'ambiante donc ils sont denses tout en conservant une certaine souplesse. Les résultats sont donc encourageants quant à l'application ultérieure de ces polymères pour des revêtements en film fins.

#### 4 . 3 . 2 . Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques des films ont été quantifiées grâce à la mesure des angles de contact que font des liquides connus quand on les dépose sur les films. Le mode opératoire de cette manipulation est décrit en Annexe 2. Les mesures d'angle de contact ont été réalisées sur les films irradiés sans purification ultérieure.

La figure V.48 montre l'évolution des énergies de surface totales calculées avec les trois méthodes décrites en Annexe 2 pour les films réalisés avec HSE-AAr (synthétisés à partir de différents rapports AA:huile) et 2% de Darocure 1173. Le graphe ne montre pas d'évolution significative des énergies de surface. Ceci reflète la similitude des films et donc des différentes huiles HSE-AAr.





**Figure IV.48 :** Energies de surface des films calculées avec les 3 méthodes et pour les différents rapports.

La table IV.10 présente les valeurs des énergies de surface calculées avec les différentes méthodes pour les trois types de films réalisés ainsi que les composantes de ces énergies de surface. Comme nous l'avons observé sur le graphe, les différences dans les énergies totales ne sont pas significatives.

Cependant, les valeurs des différentes composantes nous informent un peu plus sur la structure de surface des films. Tout d'abord, les valeurs de l'approche d'Owens-Wendt, supposant que l'énergie de surface se décompose en une composante due aux interactions polaires et une seconde due aux interactions dispersives, montrent que la surface des films est plutôt dispersive car la composante polaire est presque nulle.

De plus, les valeurs de  $\gamma_c$  de l'approche de Zisman, approche supposant que le matériau ne présente que des interactions dispersives, sont proches des valeurs d'énergie obtenues avec les approches d'Owens-Wendt et Van Oss. Ceci confirme le fait que les surfaces des films soient très majoritairement dispersives.

Enfin, l'approche de Van Oss nous montre que les surfaces des films sont plutôt basiques (au sens de Lewis), c'est-à-dire que les surfaces des films comportent des atomes portant des doublets

électroniques tels que des atomes d'oxygène. Ceci est bien corrélé avec la structure de nos polymères réticulés.

**Table IV.10** : Energies de surface mesurées pour les films réticulés avec 2% de Daricure 1173 calculées selon les différentes méthodes décrites en Annexe.

		<b>Huile HSE-AAr utilisée pour la réticulation</b>		
		<b>rapport 10 :1</b>	<b>rapport 5 :1</b>	<b>rapport 2 :1</b>
<b>Owens Wendt</b>	$\gamma^d$	30,2	28,7	28,4
	$\gamma^p$	0,6	1,2	1,7
	$g_{total}$	<b>30,8</b>	<b>29,9</b>	<b>30,1</b>
<b>Van Oss</b>	$\gamma^+$	0,02	0,01	0
	$\gamma^-$	9,58	3,31	3,79
	$\gamma^{tw}$	27,6	27,4	27,5
	$g_{total}$	<b>28,4</b>	<b>27,7</b>	<b>27,6</b>
<b>Zisman</b>	$g_c$	<b>28,6</b>	<b>29,3</b>	<b>29,1</b>

## 5 . Conclusion sur les systèmes réticulant par voie radicalaire

Notre première approche concernant la polymérisation par voie radicalaire des huiles végétales a consisté à exploiter les groupements hydroxyles de l'huile de ricin et à greffer des groupements acrylates. L'estérification entre les groupements OH de l'huile de ricin et le chlorure d'acryloïle a produit une huile greffée à 100%. La polymérisation thermique puis la photopolymérisation ont confirmé la réactivité de HR-AC.

La seconde approche a été de greffer des groupements acrylates sur les groupements oxiranes de l'huile de soja époxydée. Pour cela, nous avons réalisé l'acrylation de cette huile avec l'acide acrylique. Nous avons montré que le taux de greffage peut être contrôlé en variant le temps de réaction et que l'on peut augmenter le rendement de réaction jusqu'à 80%. La polymérisation thermique ainsi que la photopolymérisation ont montré la forte réactivité de HSE-AA car ces réactions sont très rapides et mènent à des polymères fortement réticulés. De plus, la réactivité de HSE-AA est supérieure à celle de HR-AC.

Nous nous sommes ensuite attelé à nous rapprocher de systèmes plus « industrialisables ». Deux facteurs ont joué dans ce sens. Nous avons choisi HSE-AA plutôt que HR-AC afin de ne pas utiliser de molécules chlorées, telles que le chlorure d'acryloïle, car fortement toxiques. Une autre différence réside dans le degré de purification qui est moindre dans l'industrie car très coûteux en énergie. L'huile HSE-AA ainsi obtenue a montré une réactivité aussi forte que HSE-AA. De plus les films ainsi obtenus ont montré de bonnes propriétés de résistance mécanique tout en gardant une certaine souplesse.

Les systèmes réticulant par voie radicalaire semblent donc adaptés à une application dans les encres et vernis photopolymérisables. Bien que les vitesses de polymérisation mesurées sont inférieures d'un facteur 20 aux vitesses auxquelles les encres doivent réticuler sur presse, i.e. environ 0,1 seconde, il faut noter que les épaisseurs des films que nous avons utilisés sont entre 2 et 100 fois plus grandes que les épaisseurs déposées sur presse. En diminuant l'épaisseur des films, la vitesse sera d'autant plus grande. Une application des ces huiles modifiées est donc largement envisageable pour les encres et vernis d'imprimerie.

