



HAL
open science

Elaboration de nouveaux revêtements poudres UV de type polyamide à base de monomères d'origine végétale

Majed Rejaibi

► **To cite this version:**

Majed Rejaibi. Elaboration de nouveaux revêtements poudres UV de type polyamide à base de monomères d'origine végétale. Polymères. INSA de Rouen, 2014. Français. NNT : 2014ISAM0008 . tel-01070814

HAL Id: tel-01070814

<https://theses.hal.science/tel-01070814>

Submitted on 2 Oct 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE

Présentée à :

L'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen

En vue de l'obtention du grade de :

Docteur en « Chimie Macromoléculaire »

Par

Majed REJAIBI

« Elaboration de nouveaux revêtements poudres UV de type polyamide à base de monomères d'origine végétale »

Le 19 juin 2014

Devant le jury composé de :

Pr C. CROUTXE-BARGHORN

Rapporteur, Université de Haute Alsace

Pr J-J. ROBIN

Rapporteur, Université de Montpellier 2

Pr A. FRADET

Examinateur, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)

Pr L. LECAMP

Examinateur, Université de Rouen

Dr N. KEBIR

Examinateur, INSA de Rouen

*A mes parents, ma femme
ma sœur, mes frères, toute ma famille et mes amis
qui m'ont toujours soutenu et encouragé*

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire Polymères, Biopolymères, Surfaces (PBS, UMR 6270) et plus particulièrement dans l'équipe de Matériaux Macromoléculaires de l'INSA de Rouen sous la direction de Monsieur le Professeur Fabrice BUREL. Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet « Green Coating » soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche. Je tiens à remercier l'ANR pour le soutien financier apporté à la réalisation de cette thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement ma directrice de thèse, Professeur Laurence LECAMP à l'ESPE de l'Académie de Rouen, pour ses qualités humaines, sa patience et toute la volonté qu'elle a mise pour tirer de moi le meilleur. Je tiens à la remercier également pour son encouragement et son soutien aux moments les plus difficiles. Merci pour tout le temps et l'énergie consacrés à me former et m'encadrer.

Je tiens à remercier Monsieur Nasreddine KEBIR, Maître de conférences à l'INSA de Rouen, pour m'avoir conseillé, encouragé et soutenu tout au long de la thèse avec patience et disponibilité.

Je remercie le professeur Céline CROUTXE-BARGHORN, de l'Université de Haute-Alsace, et le professeur Jean-Jacques ROBIN, de l'Université de Montpellier 2, qui ont accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie le professeur Alain FRADET pour avoir accepté d'être l'examineur de ma thèse.

Je souhaite remercier Corinne Loutelier-Bourhis, Marie Hubert-Roux et Caroline Barrère, qui ont réalisé les études en spectrométrie de masse présentées dans ce travail.

Merci à l'ensemble des doctorants, post-doctorants, étudiants et stagiaires du Laboratoire.

J'adresse aussi mes plus sincères remerciements à M^{lle} Catherine Legrand pour son amitié, son soutien et sa gentillesse tout au long de cette thèse.

Liste des abréviations

AB11 : Acide 11-aminoundécanoïque
AB12r,i : 1-hexyl-dodéc-3-ène-1,12-diamine
AA10 : Décane-1,10-diamine
AA12 : Dodécane-1,12-diamine
AA12r,i : Octadéc-9-ène-1,12-diamine
BB18i : Acide octadéc-9-ène-1,18-dioïque (Arlatone Dioic DCA[®])
BB18s : Acide octadécane-1,18-dioïque
AU : Acide undéc-10-énoïque
PA : Polyamide
Prépo : Précopolyamide
Copo : Copolyamide
r : Ramifié
ℓ : Linéaire
ATFA : Anhydride trifluoroacétique
BP : Benzophénone
D6 : Hexaméthylène diamine
D12 : Dodécylamine
H6 : Hex-1-ène
DSC : Analyse enthalpique différentielle
T_f : Température de fusion
T_c : Température de cristallisation
T_g : Température de transition vitreuse
ΔH_f : Enthalpie de fusion
ΔH_c : Enthalpie de cristallisation
ATG : Analyse ThermoGravimétrique
T_d : Température de dégradation
CES : Chromatographie d'Exclusion Stérique
 \overline{Mn} : Masse molaire moyenne en nombre
I_p : Indice de polymolécularité
UV : Ultra-violet
ASAP : Analyse de Solides à Pression Atmosphérique
ESI-MS : Spectrométrie de masse en mode électroébullition

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I. BIBLIOGRAPHIE

Introduction 3

I. Les revêtements poudre 3

 I.1. Généralités..... 3

 I.2. Composition des revêtements poudre 5

 I.2.1. Revêtements poudre thermiques 5

 I.2.2. Revêtements poudre UV 8

 I.2.2.1. Les résines (méth)acryliques..... 9

 I.2.2.2. Les résines époxy 9

 I.2.2.3. Les polyesters insaturés..... 10

 I.3. Les polyamides dans les revêtements poudre 10

 I.4. Conclusion..... 11

II. Les polyamides d'origine biosourcée 12

 II.1. Généralités 12

 II.2. Les polyamides biosourcés de type AB 14

 II.3. Les polyamides biosourcés de type AA, BB 18

Conclusion..... 25

CHAPITRE II. SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DE NOUVEAUX MONOMÈRES

Introduction 32

I. Les huiles végétales et leurs dérivés 32

 I.1. Structure chimique, composition et modifications possibles..... 32

I.2. Le ricinoléate de méthyle en tant que précurseur de nouveaux monomères pour les polyamides	33
II. Synthèse et caractérisation de monomères biosourcés originaux.....	35
II.1. Synthèse et caractérisation d'une diamine insaturée et ramifiée	35
II.1.1. 1 ^{ère} étape : réduction de la fonction ester	36
II.1.2. 2 ^{ème} étape : méthylation	38
II.1.3. 3 ^{ème} étape : substitution des fonctions méthyle	39
II.1.4. 4 ^{ème} étape : réduction des fonctions azoture	41
II.2. Synthèse et caractérisation d'un aminoester insaturé et ramifié.....	43
II.2.1. 1 ^{ère} étape : méthylation	43
II.2.2. 2 ^{ème} étape : substitution des fonctions méthyle	45
II.2.3. 3 ^{ème} étape : réduction de la fonction azoture.....	47
III. Etude de la réactivité des monomères biosourcés en polycondensation	48
III.1. Principe.....	48
III.2. Caractérisation du diacide BB18i.....	49
III.2.1. Analyse par RMN ¹ H.....	50
III.2.2. Analyse par spectrométrie de masse.....	51
III.2.2.1. Analyse par ESI-MS.....	51
III.2.2.2. Analyse par GC-MS	51
III.3. Calcul de la quantité de limiteur de chaîne	53
III.4. Méthodes de suivi des cinétiques de polycondensation	54
III.4.1. Détermination des \overline{M}_n par RMN ¹ H	54
III.4.2. Dosage des fonctions acide et amine résiduelles.....	57
III.4.3. Détermination des \overline{M}_n par Chromatographie d'Exclusion Stérique	59
III.5. Evolution des \overline{M}_n et des fonctions résiduelles en fonction du temps de réaction..	59
Conclusion.....	63

CHAPITRE III. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COPOLYAMIDES BIOSOURCÉS PHOTORÉTICULABLES

Introduction	65
I. Synthèse de copolyamides de faible T_f	65
I.1. Choix des monomères	66
I.2. Procédé de synthèse et conditions opératoires	67
I.3. Quantités de réactifs	69
II. Caractérisation des précopolyamides	70
II.1. Détermination de la \overline{Mn} des différents précopolyamides obtenus.....	70
II.2. Propriétés thermiques des différents précopolyamides	74
II.2.1. Cas des précopolyamides linéaires	74
II.2.2. Cas des précopolyamides ramifiés.....	77
II.3. Détermination du taux de cristallinité des précopolyamides	79
III. Caractérisation des copolyamides	80
III.1. Détermination de la \overline{Mn} des différents copolyamides obtenus.....	80
III.2. Propriétés thermiques des différents copolyamides	84
III.2.1. Analyses DSC.....	84
III.2.2. Analyses ATG	88
Conclusion.....	89

CHAPITRE IV. ETUDE DE LA RÉACTION PHOTOCHEMIQUE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE

Introduction	92
I. Généralités sur la photopolymérisation	92
II. Etat de l'art sur la photoréticulation des polyamides	95
III. Choix des molécules modèles et conditions opératoires	98

IV. Présentation de la démarche suivie	99
V. Etude de la réaction entre la dodécylamine et la benzophénone.....	101
V.1. Préambule	101
V.2. Analyse du spectre MS	102
V.2.1. Analyse du spectre MS/MS de l'ion [(D12 + BP) – H ₂ O + H] ⁺ à <i>m/z</i> 350	104
V.2.2. Analyse du spectre MS/MS de l'ion [(D12 – 2H) – NH ₃ + H] ⁺ à <i>m/z</i> 352	105
V.2.3. Analyse du spectre MS/MS de l'ion [(3D12 – 4H) – 2NH ₃ + H] ⁺ à <i>m/z</i> 518	107
V.3. Conclusion	110
VI. Etude de la réaction entre l'hexaméthylènediamibe et la benzophénone	111
VI.1. Préambule.....	111
VI.2. Analyse du spectre MS.....	112
VI.2.1. Analyse du spectre MS/MS de l'ion [(2D6 – 2H) – 2NH ₃ + H] ⁺ à <i>m/z</i> 197	113
VI.2.2. Analyse du spectre MS/MS de l'ion [(2D6 – 4H) – NH ₃ + H] ⁺ à <i>m/z</i> 212	115
VI.2.3. Analyse MS/MS des ions à <i>m/z</i> 281	116
VI.3. Conclusion.....	119
VII. Etude de la réaction entre l'hexène et la benzophénone.....	119
VII.1. Préambule	119
VII.2. Analyse du spectre MS	121
VII.2.1. Analyse MS/MS des ions à <i>m/z</i> 249.....	123
VII.2.2. Analyse MS/MS des ions à <i>m/z</i> 331.....	124
VII.3. Conclusion	128
Conclusion.....	128

**CHAPITRE V. PHOTORÉTIKULATION DES COPOLYAMIDES ET PROPRIÉTÉS
PHYSICOCHIMIQUES DES REVÊTEMENTS OBTENUS**

Introduction	131
I. Etude de la réaction de photoréticulation des copolyamides	131
I.1. Mode opératoire de mise en œuvre et d'analyse des copolyamides photoréticulés... ..	131
I.2. Influence du temps d'irradiation	132
I.3. Influence de la température de photoréticulation.....	134
I.4. Conclusion.....	137
II. Propriétés physico-chimiques des revêtements obtenus.....	138
II.1. Procédés de mise en œuvre des poudres	138
II.1.1. Filmification par utilisation d'une presse chauffante.....	138
II.1.2. Elaboration d'échantillons sous forme de pastille	139
II.2. Détermination de la stabilité thermique des revêtements	139
II.3. Résistance au gonflement des revêtements.....	140
II.4. Propriétés surfaciques des revêtements	142
II.5. Dureté des revêtements	143
II.6. Comparaison avec un produit commercial	144
Conclusion.....	145
CONCLUSION GÉNÉRALE	147
ANNEXES.....	149

INTRODUCTION

GENERALE

Compte tenu des réglementations environnementales de plus en plus strictes, les systèmes poudres UV constituent aujourd'hui une technologie d'avenir dans le domaine des revêtements. L'absence d'émission de COV, une mise en œuvre rapide, à basse température et à un faible coût énergétique, l'utilisation de matière 100% réactive à l'état solide, sans risque pour la santé et dont les pertes éventuelles lors de la mise en œuvre sont entièrement recyclables, sont les principaux arguments en faveur de ce type de revêtements. Leur application a ainsi pu être étendue aux supports sensibles aux hautes températures tels que le bois et les matières plastiques. Alors qu'ils sont utilisés depuis de nombreuses années comme revêtements poudres thermiques, les polyamides ne sont pour l'heure pas présents dans le domaine des revêtements poudres UV en raison de leur haute température de fusion (180 à 200°C) non compatible avec un procédé basse température. Par ailleurs, les polyamides biosourcés sont encore peu nombreux sur le marché et de nombreux travaux de recherche académiques sont actuellement menés pour élargir la gamme de monomères biosourcés porteurs de fonctions amine pour la synthèse de polyamides.

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte et a été réalisée avec le soutien de l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre du projet ANR blanc « Green Coating », en partenariat avec le groupe de Spectrométrie de Masse de l'équipe Analyse et Modélisation du Laboratoire COBRA (UMR CNRS 6014) de l'Université de Rouen. Elle a pour objectif d'élaborer de nouveaux revêtements poudre UV à base de polyamides photoréticulables et présentant une température de fusion inférieure à 120°C. Ces polyamides seront synthétisés à partir de monomères issus de la modification chimique d'acides gras extraits des huiles végétales afin de pallier l'épuisement des ressources fossiles et de s'inscrire dans une démarche de développement durable.

L'introduction de défauts dans la chaîne macromoléculaire étant connue pour diminuer la température de fusion d'un polymère, nous avons orienté notre étude vers le développement de monomères originaux présentant une ramification afin de perturber la cristallinité des polyamides les renfermant. Le taux de cristallinité des polyamides et leurs propriétés physico-chimiques étant liées, l'étape de réticulation par voie photochimique des chaînes de polyamides permettra de compenser l'abaissement des propriétés consécutives à la diminution de la cristallinité des polyamides. Pour répondre à cet objectif, nous avons souhaité que ces monomères originaux possèdent également une insaturation de type

éthylénique qui, une fois insérée au sein des chaînes de polyamides, pourra être impliquée dans leur réticulation.

Ce manuscrit s'articulera en cinq chapitres.

Le premier chapitre consistera en une étude bibliographique relative aux revêtements poudre thermiques et UV ainsi qu'aux polyamides dérivés de monomères biosourcés.

Le deuxième chapitre sera consacré à la synthèse et la caractérisation de deux monomères originaux ramifiés et insaturés obtenus par modification chimique du ricinoléate de méthyle : une diamine et un aminoacide à 18 atomes de carbone. Une étude de la réactivité de ces deux monomères en polycondensation sera également présentée.

Dans le troisième chapitre, nous décrirons la synthèse de deux gammes de copolyamides de type AA, BB/AB, de masse molaire contrôlée et se différenciant par leur structure linéaire ou ramifiée. L'influence de la proportion relative et de la nature des comonomères utilisés avec, en particulier, la présence d'insaturations et de ramifications, sur les caractéristiques thermiques de ces copolyamides, sera étudiée.

Le quatrième chapitre portera sur une étude modèle de la réaction photochimique de réticulation par analyse, par spectrométrie de masse, des produits résultant de l'irradiation de petites molécules renfermant les groupements fonctionnels susceptibles d'être présents au sein des chaînes macromoléculaires des copolyamides en présence d'un photoamorceur de type II. L'objectif de cette étude sera, en particulier, de s'assurer de l'implication des doubles liaisons éthyléniques dans la réaction de photoréticulation.

Enfin, le cinquième chapitre s'intéressera à la photoréticulation de deux des copolyamides précédemment élaborés et retenus pour leur température de fusion répondant au cahier des charges initialement fixé ($T_f < 120^\circ\text{C}$). L'effet des conditions d'irradiation (temps et température) sera discuté et les propriétés physicochimiques des revêtements poudre UV ainsi obtenus seront présentées.

CHAPITRE 1

Bibliographie

Introduction

Ce chapitre a pour premier objectif de donner un aperçu général des systèmes poudre développés dans le domaine des revêtements tant du point de vue industriel qu'académique. Après un bref rappel de l'intérêt de ces systèmes et de l'évolution historique de leur développement, nous nous intéresserons dans la première partie de ce chapitre à la nature des résines entrant dans la composition des revêtements poudre thermiques et UV.

Le second objectif de ce chapitre est de dresser un état de l'art sur les polyamides biosourcés. Nous présenterons donc, dans la seconde partie de ce chapitre, les travaux ayant conduit à la synthèse de monomères de type aminoacide, diacide et diamine pouvant entrer dans l'élaboration de polyamides et, lorsque ces monomères auront effectivement été engagés dans une réaction de polycondensation, les propriétés des polyamides obtenus seront précisées.

I. Les revêtements poudre

I.1. Généralités

Les revêtements poudre sont des systèmes sans solvant constitués de 100% de matières réactives à l'état solide. Bien que la technologie des revêtements poudre existe depuis plus de 50 ans, elle est aujourd'hui considérée comme la meilleure option pour l'avenir des revêtements sans solvant¹ et leur intérêt peut s'expliquer par :

- l'absence d'émission de Composés Organiques Volatils (COV) ;
- l'absence de perte de matière ;
- la facilité de mise en œuvre ;
- une durée de mise en pot non limitée rendant possible un stockage de longue durée ;²
- la qualité des revêtements : ils sont extrêmement durables, donnent aux supports revêtus une résistance supérieure aux agents chimiques et une grande protection contre les rayons UV.³

Le développement des revêtements poudre résulte de l'élargissement simultané des procédés d'application et des résines entrant dans la composition de ces poudres.

Ainsi, à la fin des années 1940 début des années 1950, les poudres ont tout d'abord été appliquées sur des supports en métal à l'aide d'un pistolet à flamme, technique selon laquelle la poudre est chauffée à la température de fusion dans le cône d'une flamme, situé entre l'orifice de la projection et le support à revêtir.⁴ En 1953, Gemmer développe la technique du lit fluidisé sur les supports métalliques.⁵ Avec cette technique, le substrat à revêtir est chauffé à une température comprise entre 200°C et 400°C et plongé dans une cuve dans laquelle une poudre à base de résine thermoplastique se trouve en suspension.⁶ Au contact du substrat chaud, la poudre fond et recouvre le substrat d'une fine couche de polymère qui durcit lors du refroidissement de la pièce revêtue. Cette technique du lit fluidisé a longtemps été utilisée pour appliquer les poudres sur des supports résistants aux hautes températures donc principalement les métaux. Le revêtement procura alors aux métaux une protection contre la corrosion et une bonne résistance aux frictions.

Le développement du procédé de pulvérisation électrostatique (1962-1964) a ensuite permis :

- l'application de revêtements sur les supports sans préchauffage.
- la réduction de l'épaisseur de la pellicule.

Dans ce procédé, les particules de la poudre sont chargées électriquement avec un pistolet électrostatique par effet corona ou par triboélectrification après avoir été fluidisées.⁷ La poudre chargée est ensuite projetée dans un champ électrique sous forme de nuage à l'aide de l'air comprimé et transportée sous l'effet du champ électrique jusqu'à l'objet à recouvrir. L'objet recouvert de poudre est par la suite exposé à une source de chaleur afin de permettre la fusion de la poudre et sa filmification.⁸ La pulvérisation électrostatique est actuellement la technique la plus appliquée dans l'industrie des revêtements poudre.

Par la suite, le développement de la technologie UV a permis d'éliminer de nombreux obstacles au durcissement de la poudre à faible température,⁹ et donc de diversifier l'utilisation des revêtements poudre et des supports sur lesquels ils sont appliqués. En effet, cette technologie apporte les avantages suivants :¹⁰

- un traitement à basse température permettant l'application sur de supports sensibles à haute température comme le bois et ses dérivés ou le plastique ;

- un abaissement de la consommation énergétique ;

- une mise en œuvre plus rapide.

Selon le procédé de mise en œuvre utilisé, on distingue donc deux types de revêtements poudre : les revêtements poudre thermiques et les revêtements poudre UV (figure I-1).

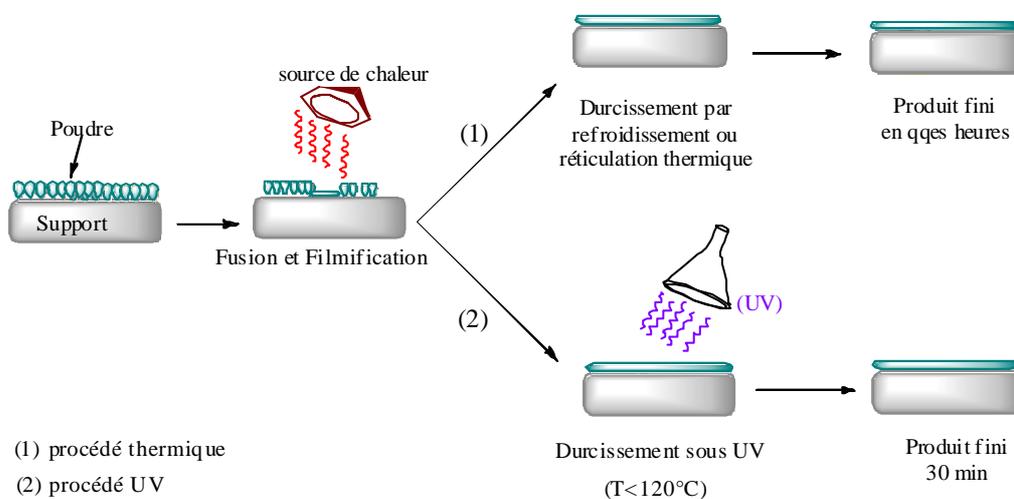


Figure I-1 : Procédés de mise en œuvre des revêtements poudre thermiques et UV.

Aujourd'hui, les revêtements poudre sont appliqués sur une multitude de supports et dans de nombreux domaines industriels tels que l'automobile, l'agriculture, la construction, mais aussi l'ameublement d'extérieur et l'électroménager.^{11,12}

I.2. Composition des revêtements poudre

La composition des revêtements poudre dépend des propriétés à apporter au substrat à revêtir et de la technique utilisée pour son application.

I.2.1. Revêtements poudre thermiques

Les revêtements poudre thermiques sont à base de résines thermoplastiques ou thermodurcissables.¹³ Les thermodurcissables représentent 95% de l'ensemble des revêtements poudre thermiques.

Les poudres thermoplastiques sont des résines semi-cristallines de haute masse molaire comprise entre 10000 et 300000 g.mol⁻¹.¹⁴ Les résines les plus couramment utilisées sont des polyoléfines (polyéthylène, polypropylène), des polymères vinyliques, les polyamides 11 et 12, et des polyesters (Tableau I-1).¹⁵ Elles sont mises en œuvre par un simple procédé de fusion/cristallisation, la fusion favorisant la filmification de la poudre et la recristallisation, lors du refroidissement, conduisant au durcissement du revêtement. Les revêtements obtenus présentent donc les mêmes propriétés chimiques que la poudre initiale. L'épaisseur des revêtements est généralement comprise entre 150 et 400 µm, ce qui fait que ces revêtements ont souvent un rôle protecteur du substrat sur lequel ils sont appliqués. Les poudres thermoplastiques sont appliquées dans différents domaines tels que l'automobile, l'industrie des rouleaux d'imprimerie, l'aéronautique ...^{16,17}

Les poudres thermodurcissables sont des résines possédant des masses molaires de l'ordre de 10000 g.mol⁻¹, donc plus faibles que celles des poudres thermoplastiques. Sous l'effet de la chaleur, elles se fluidifient puis forment un réseau réticulé infusible suite à une réaction chimique faisant intervenir un agent réticulant. Elles sont formulées à partir de résines époxy, polyesters, acryliques et polyuréthanes. De ces quatre résines, cinq types de poudres thermodurcissables sont produites : les poudres à base de résine époxy, les poudres époxy-polyester, les poudres polyester durcies à l'isocyanurate de triglycidyle (TGIC), les poudres acrylique-uréthane et les poudres polyester-uréthane. Toutefois, afin d'obtenir des systèmes moins toxiques, notamment pour remplacer les polyesters/TGIC, de nouvelles formulations ont été développées :¹⁸

- polyester carboxylique réticulé par le tétra-β-hydroxylalkylamide (HAA) ;
- polyester carboxylique réticulé par un composé organique contenant un groupe oxirane ;
- polyester hydroxylé réticulé par un isocyanate bloqué au caprolactame ou des systèmes non bloqués ;
- polyester hydroxylé réticulé par le tétraméthoxyméthylglucoluryle (TMMGU).

Tableau I-1 : Exemples de résines thermoplastiques utilisées en tant que revêtements poudre thermiques (T_f = température de fusion).

Poudres thermoplastiques	Structure chimique	Caractéristiques physico-chimiques	Applications
Polyoléfines ($T_f \sim 140$ à 175°C)	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ <p>PE</p>	Bonne résistance à l'humidité, excellente résistance chimique, bon isolant électrique, bonne dureté de surface	Equipement de laboratoire, automobile
	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_n-$ <p>PP</p>		
Polymères vinyliques ($T_f \sim 170$ à 180°C)	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}})_n-$ <p>PVC</p>	Excellentes propriétés mécaniques, bonne résistance aux intempéries et aux milieux salins, bonne résistance chimique	Ameublement d'extérieur, grillage
	$-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-$ <p>PVDF</p>		
Polyamides ($T_f \sim 180$ à 220°C)	$\left(\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - (\text{CH}_2)_{10} - \underset{\text{H}}{\text{N}} \right)_n$ <p>Nylon 11</p>	Excellente résistance à l'abrasion, aux chocs et à la corrosion, bonne résistance aux produits chimiques et solvants, bonne durée de vie	Etagères de congélateur, paniers de lave-vaisselle, installations lumineuses extérieures, arbres cannelés pour train d'atterrissage
	$\left(\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - (\text{CH}_2)_{11} - \underset{\text{H}}{\text{N}} \right)_n$ <p>Nylon 12</p>		
Polyesters ($T_f \sim 145^\circ\text{C}$)	$\text{H}-\text{O}-\left(\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}-\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}-\text{O}-\text{R}'-\text{O} \right)_n-\text{H}$	Durabilité, bonne adhérence, bonne résistance aux UV, aux intempéries et bonne protection contre la corrosion	Ameublement extérieur

Tableau I-2 : Structures et fonctionnalités des résines thermodurcissables.^{19,20}

(T_f = température de fusion ; T_r = température de ramollissement)

Poudres thermodurcissables	Structure chimique	Caractéristiques physico-chimiques	Applications
Epoxy	$R \left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2 \right)_n$ <p>($T_f \sim 145^\circ\text{C}$)</p>	<p>Bonne résistance chimique aux solvants et aux acides et bases peu concentrés, bonne protection contre la corrosion, excellente adhérence sur métal, dureté mais fragilité</p>	<p>Ameublement métallique de bureau, étagères, intérieur d'automobile, jouets</p>
Acryliques	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{R} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R}' \end{array} \right)_n$ <p>R = H ($T_r \sim 160^\circ\text{C}$) R = CH₃ ($T_r \sim 130$ à 140°C)</p>	<p>Bon aspect, surface dure, excellente résistance aux intempéries et bonne résistance chimique</p>	<p>Carrosserie automobile</p>
Polyuréthanes	$\left(\begin{array}{c} \text{---C---N---R---N---C---O---R'---O---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \end{array} \right)_n$ <p>($T_f \sim 180^\circ\text{C}$)</p>	<p>Excellente résistance aux intempéries et dureté, bonne résistance chimique à l'humidité et aux agressions salines</p>	<p>Ameublement d'extérieur, automobile, tondeuse</p>
Polyesters	$\text{H-O} \left(\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{---C---R---C---O---R'---O---} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array} \right)_n \text{H}$ <p>($T_f \sim 145^\circ\text{C}$)</p>	<p>Excellente résistance aux intempéries et protection contre la corrosion, durabilité</p>	<p>Ameublement d'extérieur automobile, climatiseurs</p>

1.2.2. Revêtements poudre UV

Ces revêtements ont été commercialisés pour la première fois aux Etats Unis en 1998 et utilisés dans l'industrie des moteurs et des radiateurs pour automobile. Essentiellement formulées à partir de résines insaturées de type (méth)acrylique, époxy et polyester insaturé et présentant une masse molaire de l'ordre de 10000 g.mol^{-1} ,²¹ elles sont réticulées sous rayonnement UV en présence d'un photoamorceur.

1.2.2.1. Les résines (méth)acryliques

En raison de la diversité des structures possibles de l'oligomère, ces résines, photoréticulables par voie radicalaire, sont très nombreuses. Ainsi, on trouve actuellement des revêtements poudre UV à base de résines de type polyester acrylate, époxy acrylate, uréthane acrylate ou polyéther acrylate. Les résines polyester acrylate présentent une excellente flexibilité et sont généralement utilisées dans le domaine des encres offset pour leurs propriétés lithographiques.²² Les résines époxy acrylate ont l'avantage d'être peu coûteuses et très réactives. Elles présentent une bonne résistance chimique mais une mauvaise flexibilité.²³ Les résines uréthane acrylate sont obtenues à partir de polyols, de polyisocyanates et d'hydroxyalkylacrylates de structures très variées.²⁴ Elles présentent généralement d'excellentes propriétés mécaniques, une bonne résistance chimique et une excellente adhésion.^{25,26}

A l'échelle académique, la photopolymérisation d'une résine uréthane acrylate de \overline{Mn} de l'ordre de 2000 g.mol^{-1} et d'une résine polyester insaturé méthacrylate de $\overline{Mn} = 6000 \text{ g.mol}^{-1}$ pour une application en tant que revêtement poudre UV pour des substrats sensibles à la chaleur, a été étudiée par Maurin *et al.*²⁷ Il a été observé que, grâce à l'augmentation de la concentration des fonctions réactives et à leur faible température de mise en œuvre, ces résines peuvent aboutir à des revêtements poudre UV pour application sur le bois et ses dérivés avec d'excellentes propriétés.²⁸

1.2.2.2. Les résines époxy

Les résines époxy ont été découvertes par Schlak en 1934. En plus de leurs excellentes propriétés physico-chimiques, ces résines ont la particularité de présenter une bonne adhésion sur pratiquement toutes les surfaces.²⁹ La Figure I-2 illustre un exemple de résine époxy à

base de bisphénol A. Grâce à leurs bonnes stabilités thermique et physique,³⁰ ces résines durcies peuvent être utilisées dans le moulage et l'imperméabilisation des matériaux.³¹

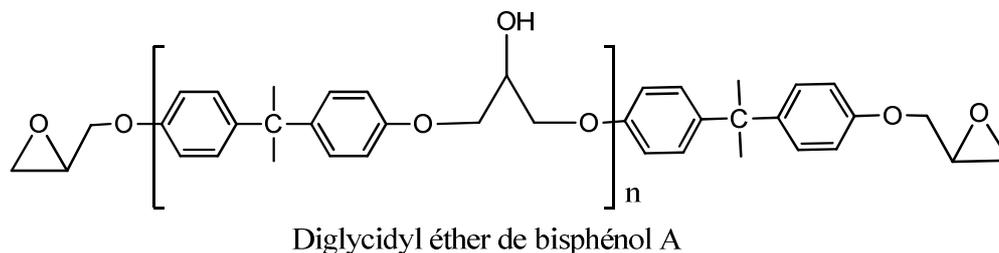


Figure I-2 : Résine époxy à base de bisphénol A.

I.2.2.3. Les polyesters insaturés

Ces résines sont obtenues par réaction de polycondensation entre un diol et un acide carboxylique insaturé ou son anhydride. Ces résines, à bas prix, ont une bonne résistance aux solvants et sont généralement utilisées dans les revêtements des meubles.³²

Cheng *et al*³³ ont étudié l'impact de l'augmentation du taux de cristallinité sur les propriétés finales d'une série de poly(ester-amide)s semi-cristallins, hyper ramifiés et photoréticulables, destinés à des applications en tant que revêtement poudre sur des substrats thermosensibles. Leurs travaux montrent que les résines ramifiées obtenues possèdent une température de fusion voisine de 120°C. Le suivi cinétique de la réticulation de ces résines sous UV à 125°C et à $I_0 = 2,04 \text{ mW.cm}^{-2}$ montre un maximum de taux de conversion des doubles liaisons après 70 secondes. Une augmentation des propriétés mécaniques du revêtement étudié a été obtenue en augmentant la cristallinité par ajout du diisocyanate d'isophorone et d'octadécanol,⁶⁵ montrant l'intérêt de l'utilisation de polymères semi-cristallins dans l'élaboration des revêtements poudre.

I.3. Les polyamides dans les revêtements poudre

Comme le montre le paragraphe précédent, l'utilisation des polyamides dans le domaine des revêtements poudre reste principalement limitée, à l'échelle industrielle, aux revêtements poudre thermique à base de polyamide 11 ou 12 dont l'intérêt réside, en particulier, dans leurs excellentes propriétés physico-chimiques.^{34,35} L'autre intérêt du polyamide 11 est d'être d'origine végétale et qu'il s'inscrit donc un procédé de production respectueux de l'environnement.³⁶

I.4. Conclusion

Cet état de l'art réalisé sur les revêtements poudre montrent un fort intérêt dans le monde industriel pour le développement de poudres permettant d'élargir la gamme de substrats qu'ils peuvent recouvrir et de propriétés qu'ils peuvent apporter tandis que peu de travaux académiques s'intéressent à ce domaine. Il est à noter qu'excepté le polyamide 11, toutes les résines entrant dans la composition de ces revêtements poudre sont d'origine fossile. Enfin, nous pouvons également relever la faible variété structurale des polyamides constituant ces poudres.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux polyamides d'origine biosourcée développés à ce jour.

II. Les polyamides d'origine biosourcée

II.1. Généralités

Depuis l'apparition en 1889 du poly(ϵ -caprolactame), les polyamides ont vu leur développement croître au fil des décennies et constituent aujourd'hui une des plus grandes familles de polymères. Qu'ils soient commercialisés sous forme de fibres, de filaments, de fils, de granulés ou de poudres, pour des domaines d'application aussi variés que l'automobile, l'électroménager ou l'emballage alimentaire, leur production mondiale s'est élevée à 4,5 millions de tonnes dans les années 90 avec 40% de cette production localisée en Europe. La demande a augmenté de 28% entre 2009 et 2011 en Europe.⁴⁴

Outre la diversité de structure chimique permettant une diversité de propriétés physicochimiques, l'intérêt des polyamides réside dans leurs propriétés spécifiques. En effet, ces polymères, généralement semi-cristallins, possèdent une température de fusion élevée et une énergie cohésive plus importante que les autres polymères en raison de l'existence de liaisons hydrogène entre chaînes (Figure I-4) qui leur confèrent des propriétés particulières⁴⁵ telles que :

- une bonne résistance aux solvants et aux chocs ;
- une bonne résistance à l'abrasion et à la rupture à la traction ;

- une facilité de mise en œuvre ;
- un maintien de ces propriétés dans un large domaine de température.

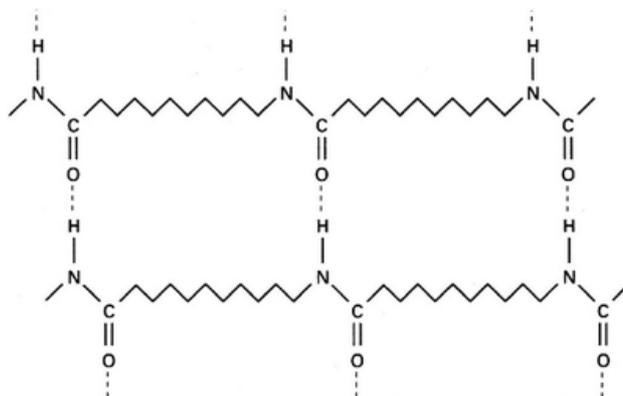


Figure I-4 : Liaisons hydrogène dans le polyamide 11.

Toutefois, les polyamides ont aussi une mauvaise flexibilité et absorbent l'humidité ce qui diminue leurs propriétés barrières à l'oxygène.⁴⁶

Les polyamides sont obtenus par polycondensation de monomères aliphatiques ou aromatiques porteurs de fonctions acide (B) et amine (A) ou lactame (amide cyclique). Ils peuvent être synthétisés en une ou plusieurs étapes et selon différents procédés tels que la polycondensation à l'état fondu, la polycondensation à basse température, la polycondensation en solution, la polymérisation par ouverture de cycle ou encore la polycondensation interfaciale.^{47,48} Cependant, seules les polycondensations à l'état fondu ou en solution à basse température et la polymérisation par ouverture de cycle ont été adoptées dans le milieu industriel.

Par définition, on distingue les polyamides de type AB qui sont des homopolymères élaborés à partir d'aminoacides ou de lactames et les polyamides de type AA, BB obtenus à partir d'un couple diamine/diacide. La combinaison de ces différents types de monomères peut également conduire à l'obtention de copolyamides de type AB/AB ou AB/AA, BB.

A l'exception des polypeptides et des protéines issus de la polycondensation d'acides α -aminés produits par la nature, les polyamides biosourcés ont longtemps été peu nombreux en raison de la rareté des monomères issus de ressources renouvelables. Cette dernière décennie marque un tournant dans ce domaine avec des développements considérables comme nous allons le voir dans la partie suivante.

II.2. Les polyamides biosourcés de type AB

Le premier polyamide industriel de type AB totalement biosourcé est le polyamide 11, préparé par Carothers en 1935 et commercialisé en France en 1955 sous le nom de Rilsan[®] (Arkema).⁴⁹ Ce polyamide est synthétisé par polycondensation à l'état fondu de l'acide 11-aminoundécanoïque, lui-même obtenu par modification chimique en deux étapes de l'acide 11-undécènoïque issu de l'huile de ricin (Figure I-5).⁵⁰ La première étape consiste en une hydro-bromation de la double liaison carbone-carbone permettant d'introduire un groupement Br terminal. La seconde étape est une substitution nucléophile du brome par l'ammoniac pour introduire la fonction amine.

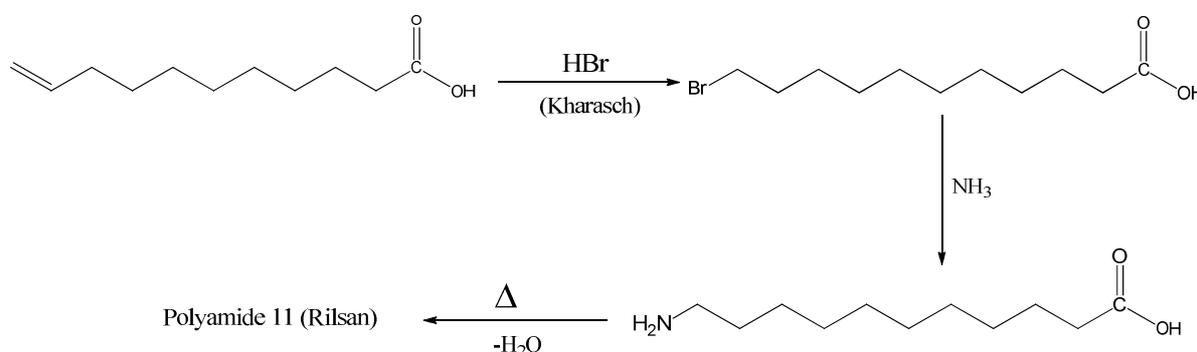


Figure I-5: Synthèse du polyamide 11 ou Rilsan[®].

A l'échelle académique, Ayorinde *et al*⁵¹ ont développé une méthode de synthèse de l'acide 12-aminododécanoïque, précurseur du polyamide 12 (Figure I-6). Dans un premier temps, l'acide vernolique obtenu par réaction de saponification de l'huile de vernonia est hydrogéné sur dioxyde de platine comme catalyseur. Ensuite, une coupure oxydante des cycles époxy est réalisée par action de l'acide périodique, conduisant à l'obtention de l'acide 12-oxododécanoïque. La fonction aldéhyde de ce composé est ensuite transformée en oxime par action de l'hydroxylamine. L'hydrogénation catalytique de l'oxime sur dioxyde de platine permet alors d'accéder à l'acide 12-aminoundécanoïque ($T_f = 184-186^\circ\text{C}$) avec un rendement supérieur à 85%.

Dans ces mêmes travaux, Ayorinde *et al* proposent une autre voie de synthèse de l'acide 11-aminoundécanoïque par un réarrangement de Beckmann de l'oxime de l'acide 12-oxododécanoïque, suivi d'une réaction de dégradation d'Hoffmann et d'une hydrolyse (Figure I-7). L'acide 11-aminoundécanoïque est obtenu avec un rendement de 34%.⁵¹

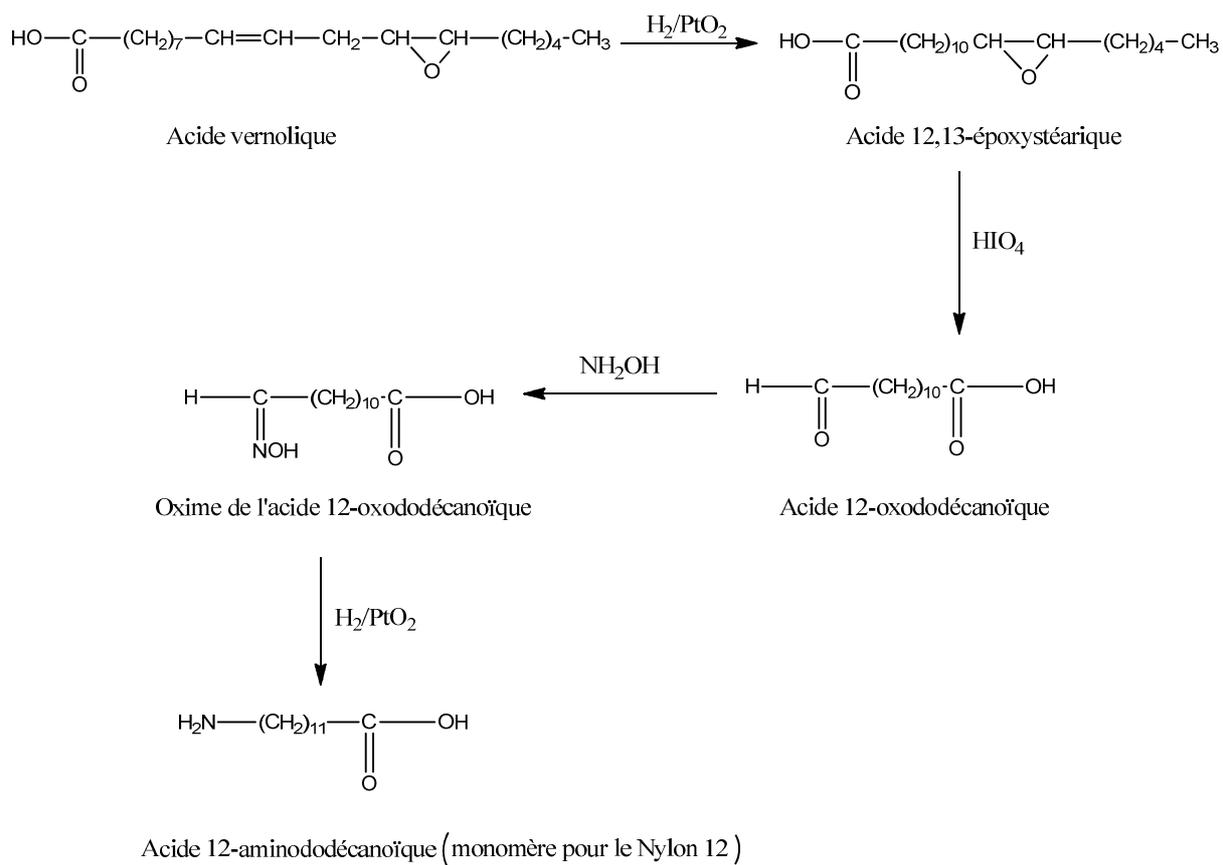


Figure I-6 : Synthèse de l'acide 12-aminododécanoïque à partir de l'acide vernolique.

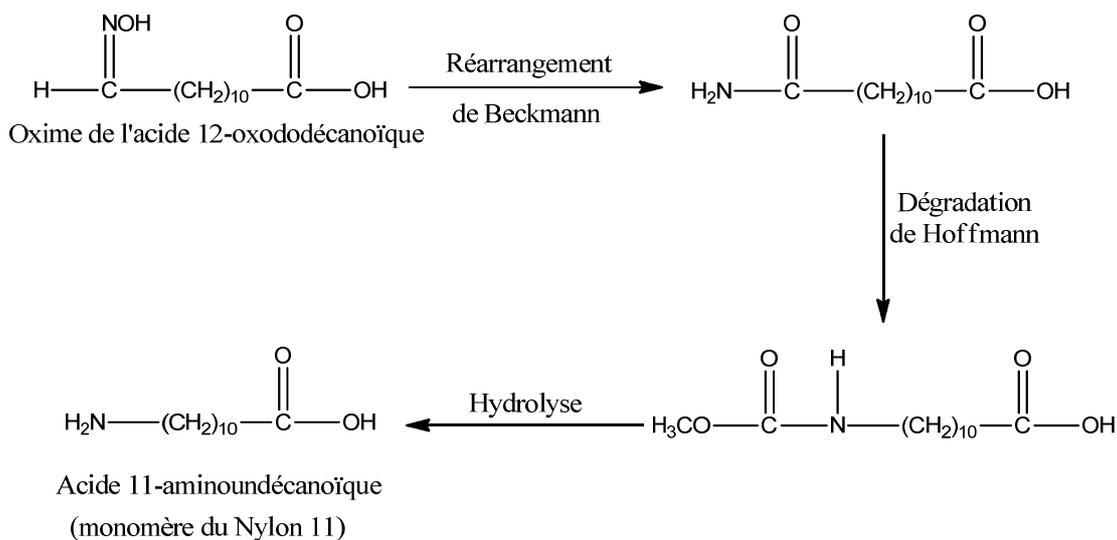


Figure I-7 : Synthèse de l'acide 11-aminoundécanoïque à partir de l'acide 12-oxododécanoïque.

Plus récemment, Miao *et al* ont élaboré un aminoester biosourcé selon deux stratégies (Figure I-8).⁵² La première stratégie consiste en la métathèse d'un acide gras insaturé avec l'acrylonitrile, suivie d'une réduction. La deuxième stratégie est basée sur la métathèse croisée du 10-undécènitrile, issu de l'huile de ricin, avec l'acrylate de méthyle, suivie d'une hydrogénation sous 20 bars à 80°C. Dans les deux cas, un aminoester linéaire et saturé dont la longueur de chaîne principale est de 12 carbones est obtenu.⁵³ Ces nouveaux aminoesters n'ont pas été utilisés comme précurseurs de polyamides.

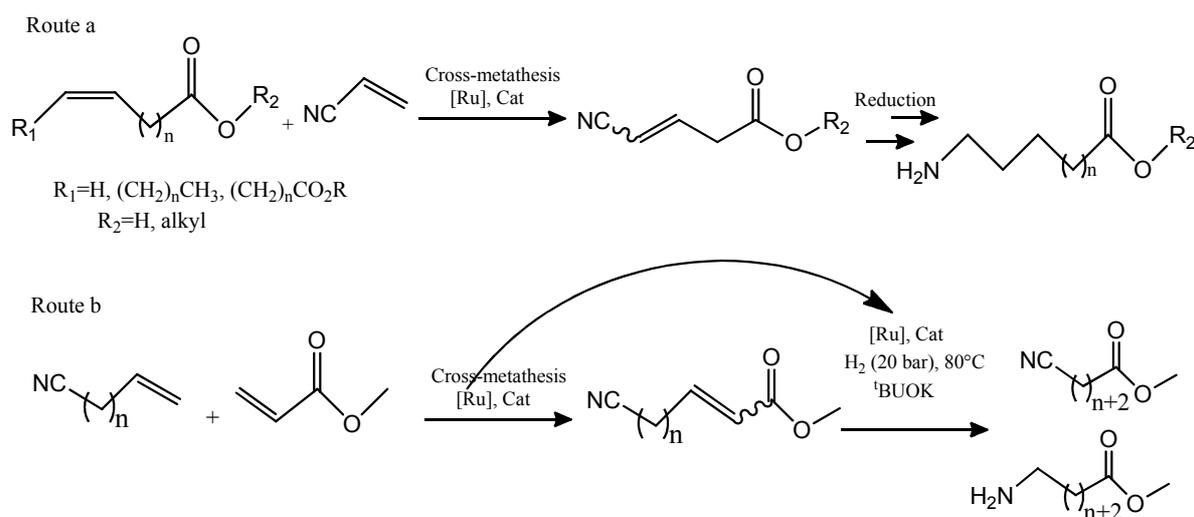


Figure I-8 : Stratégies de synthèse d'ainoesters via la réaction de métathèse avec (a) l'acrylonitrile ou (b) l'acrylate de méthyle.

La réaction d'addition 'thiol-ène' sur des acides gras a aussi été proposée par Meier *et al*⁵⁴ pour élaborer de nouveaux aminoesters biosourcés (Figure I-9). La matière première de départ est le 10-undécanoate de méthyle, l'oléate de méthyle ou l'érucate de méthyle, esters méthyliques dérivés d'acides gras provenant des huiles de ricin et de colza. Par réaction avec le chlorohydrate de cystéamine, les aminoesters correspondants ont été obtenus avec des rendements respectifs de 85, 75 et 66%. Il est à noter que les aminoesters issus de l'oléate et de l'érucate de méthyle présentent une structure ramifiée avec la présence d'une chaîne octyle en α du pont soufré.

Ces monomères ont été ensuite homopolymérisés ou copolymérisés entre eux ou avec l'adipate de diméthyle et la 1,6-hexaméthylène diamine, en présence du 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBD). L'analyse des polymères linéaires ou ramifiés obtenus a permis d'obtenir une large gamme de polyamides partiellement à totalement biosourcés dont

les propriétés varient en fonction de la nature des monomères de complètement amorphes à hautement semi-cristallins.

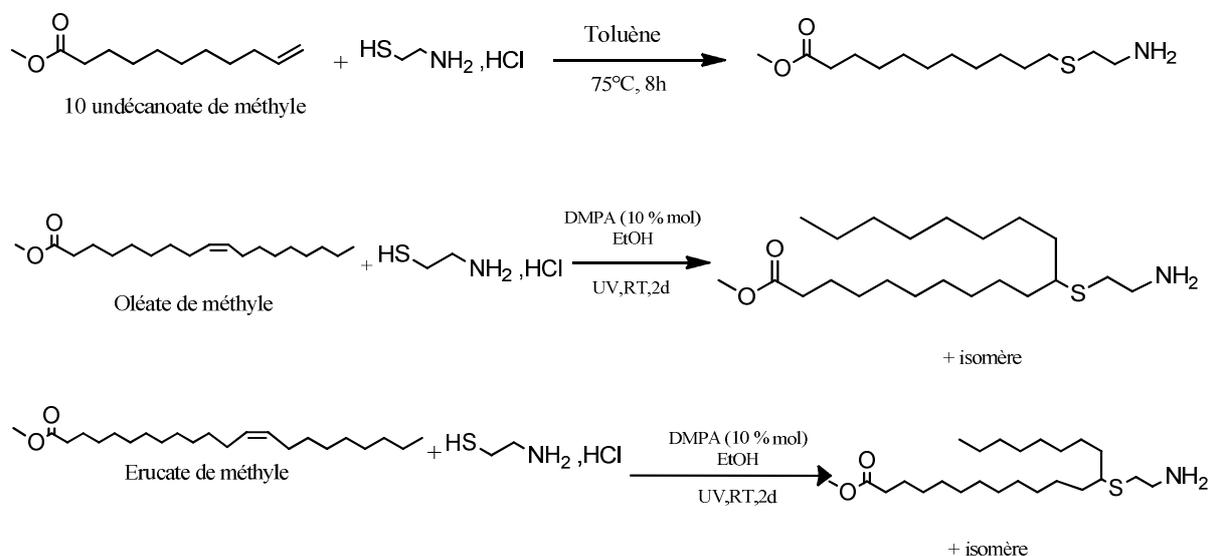


Figure I-10 : Synthèse de nouveaux aminoesters biosourcés par réaction d'addition thiol-ène sur le 10-undécanoate de méthyle, l'oléate de méthyle ou l'érucate de méthyle.

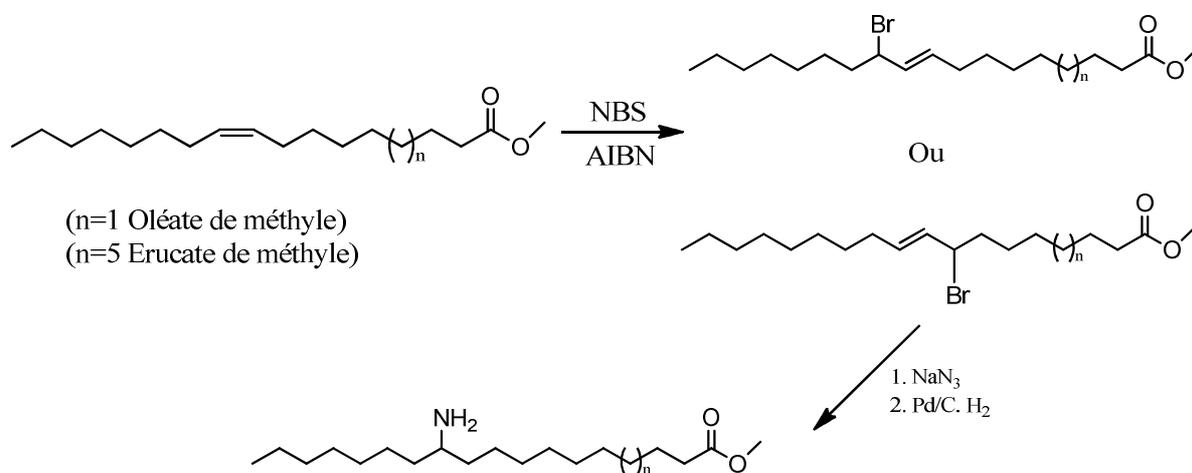


Figure I-11 : Synthèse de nouveaux précurseurs de polyamides biosourcés via la réaction de bromation de Wohl-Ziegler.

Enfin, tout dernièrement, Winkler *et al*⁵⁵ ont utilisé la méthode de bromation de Wohl-Ziegler pour élaborer des aminoesters ramifiés et saturés à partir des esters méthyliques des acides oléique et érucique. Cette méthode consiste à réaliser une α -bromation de la double liaison carbone-carbone des esters par action du N-bromo succinimide (NBS) en présence du 2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile) (AIBN) comme amorceur radicalaire. Le déplacement du

brome par l'azoture, suivi de l'hydrogénation de l'azoture en amine permet ensuite l'obtention d'aminoesters saturés présentant une chaîne principale de 11 ou 15 atomes de carbone et porteurs d'une chaîne alkyle en C₇ en α de la fonction amine (Figure I-11).

Ces nouveaux monomères ont été polycondensés aboutissant ainsi à des polyamides de type AB présentant une \overline{Mn} mesurée par SEC de 6500 et 7900 g.mol⁻¹ selon la longueur de la chaîne carbonée du monomère et une température de fusion de 40°C pour le polyamide possédant un motif à 11 atomes de carbone et de 89°C pour celui à 15 atomes de carbone. La variation de la T_f entre ces deux polyamides a été expliquée par l'encombrement stérique apportée par la ramification en α de la fonction amine et la différence de longueur de la chaîne carbonée entre les fonctions amine et ester.

II.3. Les polyamides biosourcés de type AA, BB

Parmi les plus anciens monomères d'origine biosourcée utilisés dans la synthèse de polyamides de type AA/BB, on trouve l'acide sébacique, un diacide linéaire en C₁₀ obtenu par modification chimique de l'acide ricinoléique, ce diacide a été très largement utilisé à l'échelle industrielle. Nous pouvons, par exemple, citer le PA-6,10 (Ultramid[®] Balance de BASF, Technyl[®] eXten de Rhodia, Vestamid[®] Tera d'Evonik) obtenu par polycondensation avec l'hexaméthylènediamine d'origine fossile. Ce thermoplastique possède d'excellentes propriétés mécaniques, une stabilité dimensionnelle élevée et une faible absorption de l'humidité. Il est utilisé comme mono-filaments, filtres pour l'industrie papetière et brosses industrielles.⁵⁶

L'acide sébacique a également été utilisé comme précurseur dans la synthèse de la décanediamine, considérée donc comme d'origine biosourcée (figure I-12), et qui entre, par exemple, dans la composition du PA-10,12 (Vestamid[®] Tera d'Evonik), un polyamide qui offre une excellente résistance aux chocs, une bonne résistance chimique ainsi qu'une bonne stabilité dimensionnelle. Il est utilisé, par exemple, dans les conduites hydrauliques.⁵⁷

La polycondensation de ces deux monomères en C₁₀ a, par ailleurs, conduit à l'élaboration du seul polyamide industriel de type AA, BB totalement biosourcé : le PA-10,10 (Vestamid[®] Terra DS d'Evonik, Grilamid 1S de EMS-Grivory, Hyprolon 200 d'Arkema, Zytel RS de Dupont). Ce polyamide possède une température de fusion de l'ordre de 220-225°C. C'est un polymère extrêmement rigide offrant d'excellentes propriétés mécaniques et donc approprié comme variante de renforcement de fibres.

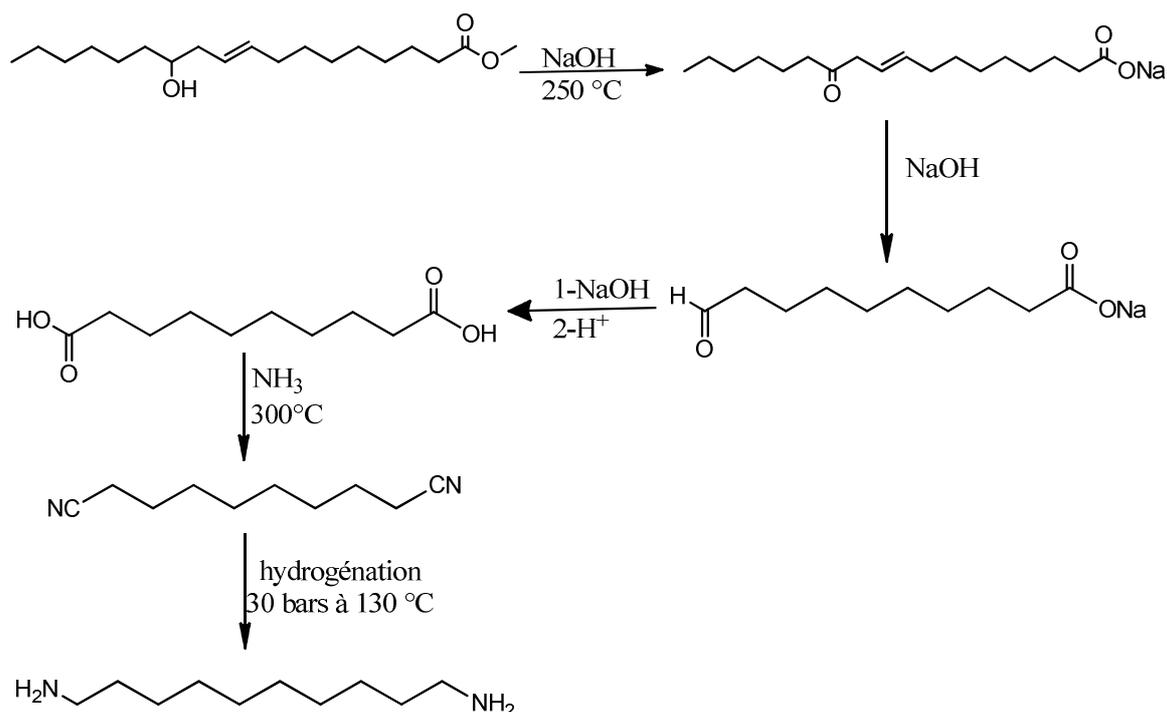


Figure I-12 : Synthèse de l'acide sébacique et de la décanediamine à partir de l'huile de ricin.^{58,59}

A partir de la 1,5-pentanediamine (molécule d'origine naturelle connue sous le nom de cadavérine), des chercheurs de la société Cathay Industrial Biotech⁶⁰ ont élaboré une série de polyamides contenant 50 à 100 % de carbone biosourcé. L'un d'entre eux, le PA-5,6, présente des propriétés similaires à celles du PA-6,6.

A l'échelle académique, plusieurs polyamides de type AA,BB partiellement biosourcés ont été synthétisés. L'acide azélaïque, diacide en C₉ obtenu par oxydation de l'acide oléique⁶¹, a ainsi été utilisé en polycondensation avec l'hexaméthylène diamine pour élaborer le PA-6,9 et le copolyamide-6/6,9.⁶²

Dans les années 60, Greene *et al*⁶³ ont développé une nouvelle diamine, la 1,13-diaminotridécane, par hydrogénation catalytique d'un composé dinitrile obtenu par réaction de l'acide brassylique (diacide en C₁₃ issu de l'oxydation de l'acide érucique) avec l'ammoniac (Figure I-13). La polycondensation de cette diamine avec l'acide brassylique lui-même a permis d'obtenir le PA-13,13, un polyamide de type AA,BB totalement biosourcé. Le PA-13,13 (ou Nylon 13,13) ainsi obtenu a une \overline{Mw} de l'ordre de 50000 g.mol⁻¹, une T_g de 56°C et une T_f de 174°C.⁶⁴ Par ailleurs, il présente une faible absorption à l'humidité comparé à ses homologues PA-11 et PA-6,10.⁶⁵

Plus récemment, Samenta *et al*⁶⁶ ont synthétisé le PA-13,6 par polycondensation de la 1,13-diaminotridécane, décrite ci-dessus, avec l'acide adipique. Le PA-13,6 possède une T_g de 60°C et une T_f de 206°C.

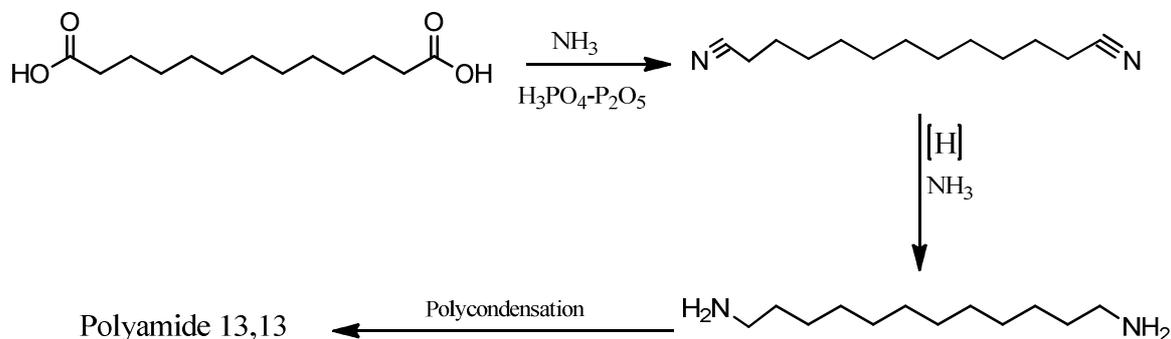


Figure I-13 : Synthèse du PA-13,13 à partir de l'acide brassylique.

De leur côté, Meier *et al*⁶⁷ ont élaboré des PA-X,20 via deux voies de synthèse. La première voie consiste en une réaction d'amidation catalytique de l'acide 11-undécénoïque (biosourcé) avec diverses diamines (d'origine fossile) pour obtenir une molécule renfermant deux insaturations en extrémités de chaîne. Cette molécule est ensuite engagée dans une réaction de métathèse conduisant à divers polyamides X,20 (Figure I-14). La deuxième voie consiste à préparer ces polyamides insaturés par polycondensation d'une diamine avec le diacide issu de la métathèse de l'acide 11-undécénoïque. Ces polyamides ont des \overline{Mn} (SEC) variant entre 4000 et 14700 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ selon la diamine utilisée et des températures de fusion autour de 200°C.

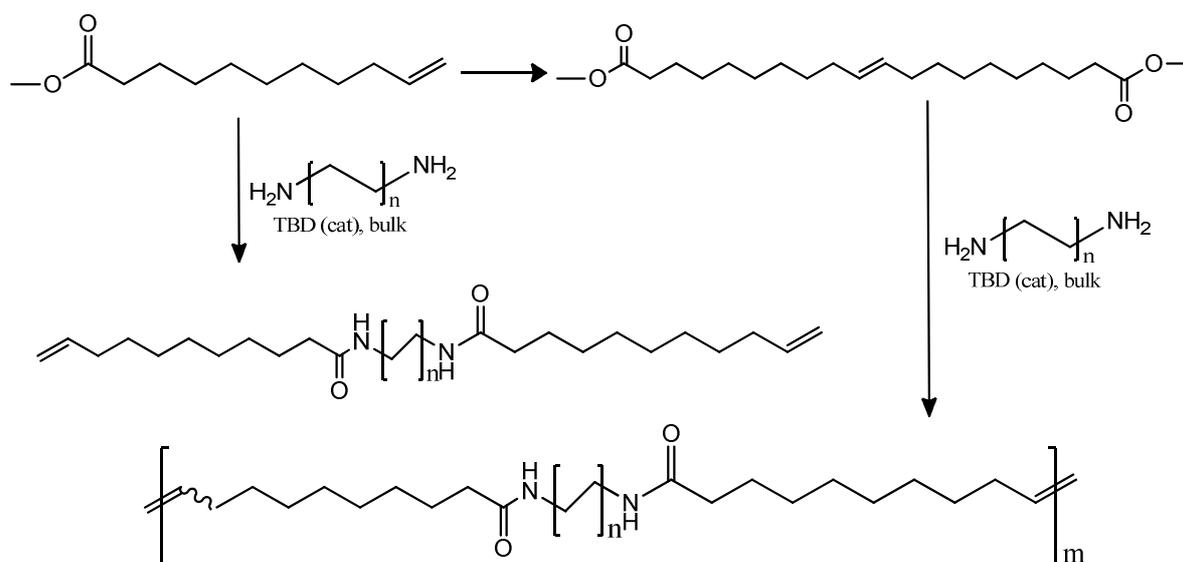


Figure I-14 : Synthèse de PA-X,20 biosourcés.

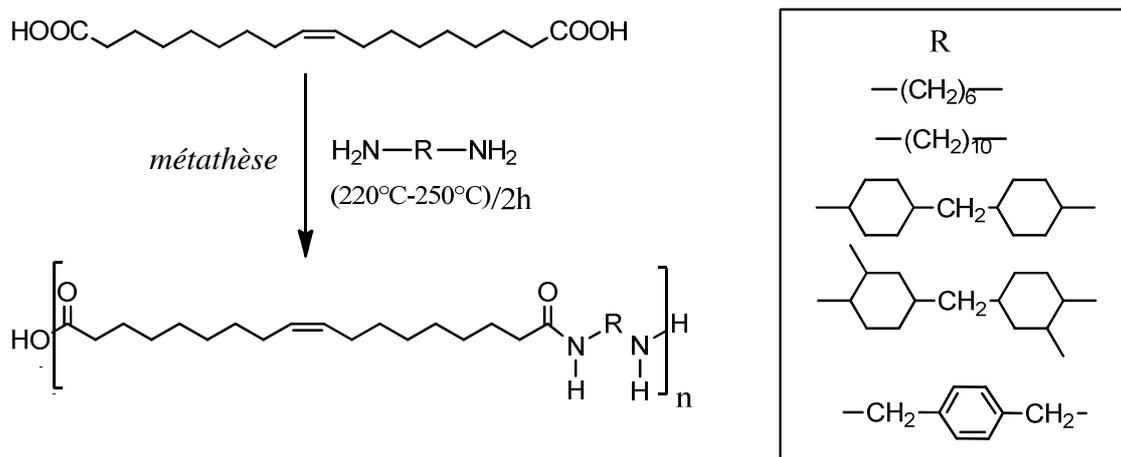


Figure I-15 : Synthèse de nouveaux polyamides insaturés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques partiellement à totalement biosourcés.

Fradet *et al*⁶⁸ se sont, quant à eux, intéressés à la synthèse d'une série de polyamides insaturés par polycondensation de l'acide octadéc-9-ène-1,18-dioïque, monomère biosourcé insaturé obtenu par modification chimique de l'acide oléique, avec différentes diamines (aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques) (Figure I-15). Les polyamides obtenus ont une \overline{Mn} (SEC) comprise entre 16100 et 38200 g.mol⁻¹ et une température de fusion variant entre 164 et 220°C. Les polyamides aliphatiques sont semi-cristallins et relativement flexibles à température ambiante. Cependant, leurs faibles Tg empêchent leurs applications dans le domaine de l'ingénierie plastique. Le polyamide cycloaliphatique élaboré avec la diamine bis(4-amino-3-méthyl-cyclohexyl)méthane est complètement amorphe et présente une Tg de l'ordre de 120°C, ce qui favorise son utilisation pour des applications nécessitant une bonne transparence et une bonne résistance aux solvants et aux produits chimiques.

En 2012, Stempfle *et al*⁶⁹ ont décrit la synthèse de diesters en C₁₉ (diméthyl-1,19-nonadécanedioate) et C₂₃ (diméthyl-1,23-tricosanedioate) par une réaction d'isomérisation de type alcoxycarbonylation de l'oléate de méthyle ou de l'érucate d'éthyle (Figure I-16). Ces diesters ont été, par la suite, hydrolysés pour donner accès aux diacides correspondants avec un degré de pureté supérieur à 99%. Par ailleurs, des diamines en C₁₉ et C₂₃ ont été préparées en quatre étapes à partir de ces diacides. Ainsi, les fonctions ester ont tout d'abord été réduites en alcools, mésoylées, déplacées par des azotures, puis réduites en amines. L'acide nonadécane-1,19-dioïque et la 1,19-nonadécanediamine ont été obtenus avec des rendements respectifs de 98% et 82%. L'acide tricosane-1,23-dioïque et la 1,23-tricosanediamine ont, quant à eux, été obtenus avec des rendements respectifs de 96% et 83%. Enfin, les PA-23,19 et PA-23,23 ont

été ensuite synthétisés par polycondensation de ces nouveaux monomères. Ces polyamides présentent des masses molaires de l'ordre de $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et des températures de fusion de 156 et 152°C , respectivement.

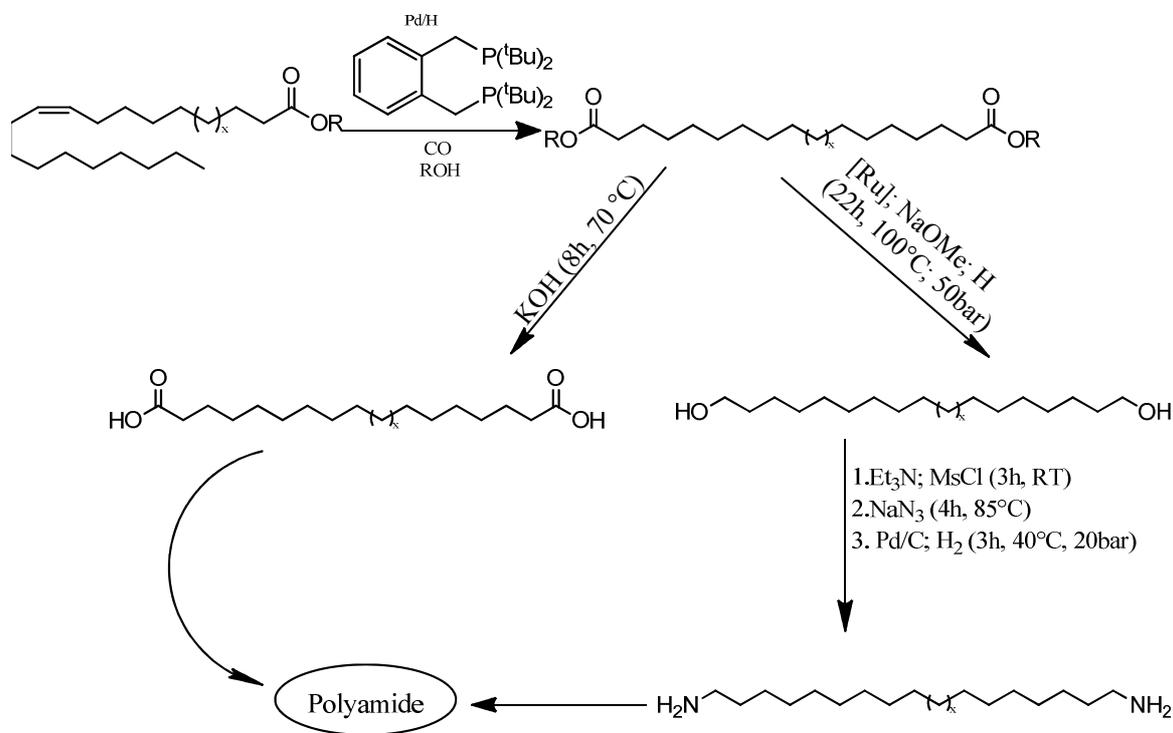


Figure I-16 : Synthèse des monomères en C_{19} et C_{23} précurseurs des PA-23,19 et PA-23,23.

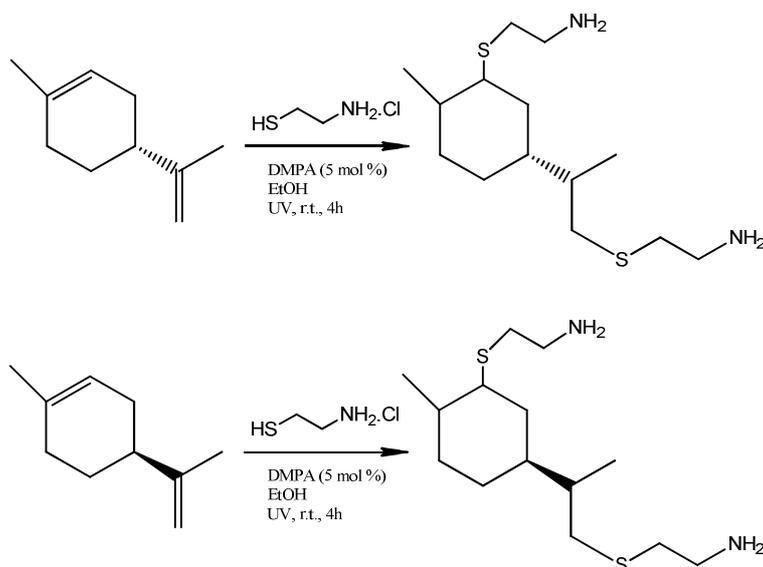


Figure I-17 : Synthèse de diamines biosourcées à partir de limonène (R ou S).

Ces toutes dernières années, des polyamides présentant des structures « plus exotiques » sont apparus. Ainsi, Maulidan *et al*⁷⁰ ont élaboré des polyamides biosourcés à

partir de deux nouvelles diamines obtenues via une réaction d'addition 'thiol-ène' du chlorohydrate de cystéamine sur les deux énantiomères R et S du limonène. Cette réaction a été réalisée sous irradiation UV et en présence d'une faible quantité d'éthanol (Figure I-17).

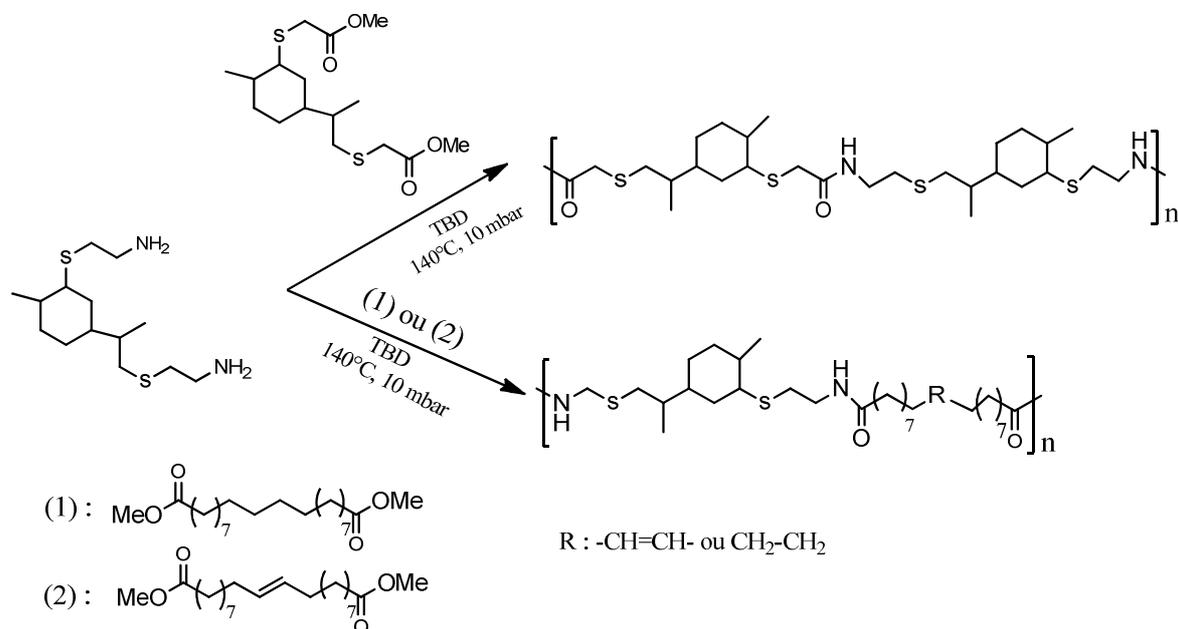


Figure I-18 : Synthèse de PA biosourcés à partir de diamines issues de limonène (R ou S).

Les diamines ainsi obtenues ont été ensuite engagées dans des réactions de polycondensation (Figure I-18) à 140°C pendant 24 h. Les polyamides biosourcés obtenus présentent des \overline{Mn} variant entre 6500 et 8000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, selon la configuration (R) ou (S) utilisée. En raison de la structure cycloaliphatique des monomères qui limite les interactions intermoléculaires, ces polyamides sont totalement amorphes avec une Tg de l'ordre de 42°C.

Thiyagarajan *et al*⁷¹ ont, quant à eux, synthétisé la diaminoisoldide à partir de la 1,4:3,6-dianhydro-D-mannitol. Cette diaminoisoldide ainsi que la 1,4-butanediamine (molécule d'origine naturelle connue sous le nom de putrescine) ont été engagées dans des réactions de polymérisation à l'état solide ou de polycondensation interfaciale avec l'acide sébacique pour aboutir à des homo- et copolyamides ayant des \overline{Mn} variant entre 3900 et 21900 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et des T_f comprises entre 152 et 246°C selon la composition des polyamides élaborés.^{72,73}

Majó Antonio *et al*⁷⁴ ont élaboré de nouveaux polyamides à partir de l'acide tartrique et de la L-lysine. Ces polyamides amorphes possédant des Tg de 100 à 105°C et des \overline{Mn} (SEC) variant entre 16500 et 27000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ selon la composition.

Fenouillot et al ⁷⁵ ont, pour leur part, synthétisé à partir de l'isosorbide dérivé du glucose, une nouvelle diamine la diphénylaminoisosorbide. La polycondensation de cette diamine avec un dichlorure d'acyle dans un solvant polaire a permis l'obtention de polyamides possédant des T_g variant entre 50 et 218°C, des températures de fusion comprises entre 92 et 300°C et des masses molaires moyennes allant de 3200 à 140000 g.mol⁻¹ selon la nature du dichlorure d'acyle utilisé.

Enfin, par polycondensation interfaciale de la diamine issue de l'isosorbide avec différents chlorures de diacyle, Caouthar et al ⁷⁶ ont obtenu des polyamides aromatiques avec des T_g comprises entre 83 et 122°C et des T_f supérieures à 200°C.

Tableau I-3 : Polyamides AA,BB à base de diamines d'origines renouvelables.

Diacide	Diamine	Origine	Polyamide	Référence
Acide sébacique	1,10-décanediamine	Huile de Ricin	PA-10,10	58,59
Acide brassylique	1,13-tridécane-diamine	Huile de Colza	PA-13,13	66
Acide sébacique	Diaminoisoide	Isohexides	PA-4,10	7173
Acide sébacique	1,4-butanediamine	Putrescine	PA-4,10	71-73
Acide sébacique	1,5-pentanediamine	Cadavérine	PA-5,10	60
Acides nonadécan-1,19-dioïque ou acide tricosan-1,23-dioïque	1,19-nonadécane diamine ou 1,23-tricosane diamine	Huile de colza	PA-19,19, PA-19,23, PA-23,19 et PA-23,23	69
Diester du limonène ou autres diesters	Diamine du limonène (R) et (S)	Limonène (R) et (S)	PA cycloaliphatique	70
Acide maléique	L-Lysine	Acide α-aminé	PA fonctionnel	74
Chlorures d'acyle	Diphénylamino-isosorbide	Isosorbide	PA aromatiques	75,76

Le Tableau I-3 liste les diacides et diamines existant à l'heure actuelle ainsi que les différents polyamides correspondants. A travers ce récapitulatif, nous pouvons constater qu'il existe un nombre très limité de monomères d'origine renouvelable disponibles pour la synthèse de polyamides biosourcés. Ceci est particulièrement vrai pour les diamines et il est à noter, qu'à l'heure actuelle, aucune étude n'a proposé la synthèse de diamines insaturées biosourcées.

Conclusion

Le souci de protéger l'environnement et de réduire les émissions de composés organiques volatils contribue actuellement fortement à la poursuite du développement croissant des revêtements poudre. L'apparition de la technologie de durcissement sous UV a renforcé cet intérêt en proposant des poudres photoréticulables à basse température pouvant répondre aux besoins du marché et diversifiant les domaines d'application.

Les revêtements poudre UV sont généralement élaborés à base de résine époxy, de résines (méth)acryliques et de polyesters insaturés. Les polyamides, quant à eux, sont à l'heure actuelle très utilisés comme revêtement poudre thermique mais sont totalement absents du marché des revêtements poudre UV. Cette absence s'explique par leurs températures de fusion très élevées (180 à 220°C) qui limitent leur application par un procédé basse température. Par ailleurs, nous avons pu noter un regain d'intérêt pour le développement de polyamides biosourcés au cours de ces toutes dernières années, conférant ainsi aux produits synthétisés un aspect « vert ».

Dans le cadre de ce travail, et dans la continuité d'une étude réalisée précédemment au laboratoire, nous envisageons de développer de nouveaux polyamides biosourcés de faible température de fusion et photoréticulables en vue d'une application comme revêtement poudre UV. Pour ce faire, nous proposons de synthétiser de nouveaux monomères biosourcés, ramifiés et insaturés de type aminoacide et diamine. Cette étude va faire l'objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques

- 1 Busato F., Powder and waterborne coatings 2000-2010- is past growth sustainable? New technological developments and the impact on future markets, a world overview, *Macromol. Symp.*, **187** (2002), 17-21.
- 2 Szalkowski G., Revêtements Plastiques par Poudres, Techniques de l'ingénieur, 1974.
- 3 Site internet [http://www.usagers.umontreal.ca/beginnd/phase1/Hestar_\(1989\).htm](http://www.usagers.umontreal.ca/beginnd/phase1/Hestar_(1989).htm) Les revêtements en poudre, consulté le 03 septembre 2013.
- 4 Plastics, International Organization for Standardization, ISO 1988, p 148.
- 5 Liberto N., The Powder Coating Institute, "Powder Coating. The Complete Finisher's Handbook", 3rd edition, Alexandria (2004).
- 6 Jeffrey K and Falcon M., Powder coatings process with electrostatically charged fluidised Bed., EP 1392451 (2002).
- 7 Boncza-Tomaszewski Z., Penczek P., Tribo charging powder coatings, *Macromol. Symp.*, **187** (2002) 417-425.
- 8 Huraux K., Durand J.C., Poudre à base de polyamide et procédé de revêtement d'objet par fusion de la dite poudre, EP2531568 A1 (2012).
- 9 Hammerton D., Powder coatings on wood – Current and future practices, Powder Coating On Wood, 39th annual wood composite Symposium (2005).
- 10 Biller H., MacFadden B.A., Radiation curing of powder coatings on wood, US 369471 (1998).
- 11 Walton A., Sustainable, Safe and High Quality UV-Cure Powder Coating for Wood Substrates, 5th Wood coatings and substrates conference (2012) 20 –21.
- 12 Baudour M., Hoebek J.M., Loutz J.M., Maetens D., Compositions thermodurcissables en poudre pour la préparation de revêtements mats, EP0551064 B1(1998).
- 13 Bocchi G.J., Powder coatings: a global overview, *Eur. Coat. J.*, **10** (1993) 85-96.
- 14 Adrianus J., Arnold J., Konning A.J., Thermosetting composition, US4948821 (1990).
- 15 Site internet:<http://Chemsv1.uwsp.edu/fire/fireCD/macrog/mpm/coating/efcs/powder.htm> Environmentally friendly coatings, consulté le 12 octobre 2013.
- 16 Mercier D.M., Johnson J.R., Interior automotive laminate with thermoplastic low glosscoating, WO 1997046377 A1 (1997).
- 17 Koriseva J., Vainio T., Thermoplastic-coated roll, method for manufacture of the roll, and method of calendaring by means of a thermoplastic-coated roll in accordance with the invention, EP 1047831 B1(2005).

- 18 Loosen P., Loutz M.J., Maetens D., Moens L., Van K.M., compositions en poudre à base de polyesters cristallins contenant des groupes méthacryloyle terminaux, EP0739922 B1 (2001).
- 19 Site internet, <http://www.peinturesjad.ca/revetements.html>, consulté le 01 octobre 2013.
- 20 Site internet : <http://www.technologies-propres.com> , Technologies propres et sobres, numéro 1, septembre 1995.
- 21 Bolm H., Kaellvik A.M., Stid M., UV powder coating composition for coating surface of heat-sensitive substrates, US 0115665 (2006).
- 22 Oldring P.K.T., Chemistry and technology of UV and EB formulation for coatings, Inks and paints, SITA Techn. Ed., London, (1991) 165.
- 23 Gilet D., Les encres offset de labeur, CERIG (2001).
- 24 Speckhard T.A., Hwang K.K.S., Lin S.B., Tsay S.Y., Koshiba M., Ding Y.S., Cooper S.L, Properties of UV-curable polyurethane acrylates: Effect of reactive diluent, *J. App. Polym. Sci.*, **30** (1985) 647-666.
- 25 Clöckner P., Jung T., Struck S., Studer K, Radiation Curing Coatings and printing Inks: technical basics, application and trouble shooting, Hannover : Vincentz Network (2008).
- 26 Lu W.H., Xu W.J., Wu Y.M., Zhou X., Lu Y.B., Xiong Y.Q., Synthesis of dendritic pol(urethane acrylate) used for UV-curable coatings, *Prog. Org. Coat*, **56** (2006) 252-255.
- 27 Maurin V., Croutxé-Barghorn C., Allonas X., Photopolymerization process of UV powders. Characterization of coating properties, *Prog. Org. Coat.*, **73** (2012) 250-256.
- 28 Maurin V., Bessieres J., Croutxé-Barghorn C., Allonas X., Merlin A, Masson E., Wood Coating by UV Powders, *Cellulose Chem. Technol.*, **46** (2012) 471-476.
- 29 Bardonnnet P., Techniques de l'ingénieur, Résines époxydes (EP) et résines diallylphtalates (DAP) élaboration et propriétés, Plastiques et Composites (1992).
- 30 Blyakhman Y., Compositions des résines époxy durcissables, WO 1996011237 A1 (1996).
- 31 Kitagawa K., Akutagawa I., Ono K., Epoxy Resin based Powder Coatings Composition, US 4966928 (1990).
- 32 Dvorchak M.J., UV Curing of Pigmented High-Build Wood Coatings Based on Non-Air-Inhibited Unsaturated Polyesters, *J. Coat. Technol.*, **67** (1995) 49-54.

- 33 Cheng X., Huang Z., Liu J., Shi W., Synthesis and properties of semi-cristalline hyperbranched poly(ester-amide) grafted with long alkyl chains used for UV-curable powder coatings, *Prog. Org. Coat.*, **59** (2007) 284-290.
- 34 Rilsan® : un revêtement durable pour des produits durables, brochure Rilsan®, Arkema.
- 35 Guérin B., Polyamide, Techniques de l'ingénieur, matières thermoplastique, A3360 (1994) 1-19.
- 36 Dutheil J.Y., Perraud E., Procédé pour revêtir des substrats métalliques à l'aide d'un primaire en poudre et d'un revêtement superficiel appliqué par trempage et matériaux composites obtenus, CA2002109 C (1989).
- 37 Audenaert M., Poudre autoadhérente haute performance à base de polyamide sans promoteur d'adhésion, WO 029070A1 (2008).
- 38 Lescaut P.L., Poudre pour Revêtement à base de polyamide et substrat portant un tel revêtement, CA 1308504 C, (1992).
- 39 Lescaut P., Polyamide Coating Powders and Substrate covered by these coating powders, EP 0293292 B1 (1991).
- 40 Perraud E., Tedoldi A., Sage J.M., Composition en poudre à base de polyamide pour le revêtement de substrats métalliques. CA 2166307 C (2004).
- 41 Olivier J., Michael W., Composition en poudre à base de polyamide pour le revêtement de substrats métalliques, EP 0800557 B1 (1997).
- 42 Lapeyre A., Gancet C., Poudre à base de polyamide et son utilisation pour obtenir un revêtement antibactérien, EP1541650 B1 (2005).
- 43 N'Negue Minsta M., Lecamp L., Bunel C., A new UV-curable powder coating based on α,ω -unsaturated copolyamide 6/11/12, *Eur. Polym. J.*, **45** (2009) 2043-2052.
- 44 Guérin B., Polyamides, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites., A3360 (1994) 1-19.
- 45 Huraux K., Durand. J.C., Poudre à base de polyamide et procédé de revêtement d'objet par fusion de ladite poudre, EP2531568 A1 (2012).
- 46 Persyn O., Miri V., Lefèvre J.M., Depecker C., Gors C., Stroeks A., Structural Organization and Drawability in Polyamide Blends, *Polym. Eng .Sci*, **44** (2004) 261-271.
- 47 Zimmerman J., *Polyamides*, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, **11** (1990) 315-380.

- 48 Bernier J.C., Jacques R.A., Nylon, Rilsan et Kevlar : la grande aventure des polyamides, Culture science chimie (2012).
- 49 Mark F.H, Bikales N.M., Overberge G.C., Menges G, Encyclopedia of polymer science and engineering, polyamide, Vol 11 , p.370, second edition.
- 50 Meier M.A.R., Metzger J.O., Schubert US., Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science, *Chem. Soc. Rev.*, **36** (2007) 1788-1802.
- 51 Ayorinde F., Nana E., Nicely P., Woods A., Price E., Nwaonicha C., Syntheses of 12-aminododecanoic and 11-aminoundecanoic acids from vernolic acid, *JAOCS*, **74** (1997) 531-538.
- 52 Miao X., Malacea R., Fischmeister C., Bruneau C., Dixneuf H.P., Ruthenium-alkydene catalysed cross-metathesis of fatty acid derivatives with acrylonitrile and methyl acrylate: a key step toward long-chain bifunctional and amino acid compounds, *Green Chem.*, **13** (2011) 2911-2919.
- 53 Miao X., Fischmeister C., Dixneuf H.P., Brunneau C., Dubois J.L., Couturier J.L., Polyamide precursors from renewable 10-undecenitrile and methyl acrylate via olefin cross-metathesis, *Green Chem.*, **14** (2012) 2179-2183.
- 54 Türünc O., Firdaus M., Klein G., Meier M.A.R., Fatty acid derived renewable polyamide via thiol-ene additions, *Green Chem.*, **14** (2012) 2577-2583.
- 55 Winkler M., Steinbiß M., Meier M.A.R, A more sustainable Wohl-Ziegler bromination: Versatile derivatization of unsaturated FAMES, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **116** (2014) 44-51.
- 56 Latieule S., Arkema, biopolymère, le magazine des matières premières et des ingrédients Renouvelables, www.formuleverte.com (2013).
- 57 Site internet : www.evonik.com, Vestamid® home, consulté le 16 octobre 2013.
- 58 Vasishtha A.K., Trivedi R.K., Das G., Sebacic acid and 2-octanol from castor oil., *JAOCS*, **67** (1990) 333-337.
- 59 Lallier J.P., Mantsi F., Gillet J.P., Hildago M., Use of diamine microcapsules for thermal energy storage, WO2013088013 A1 (2013).
- 60 Site internet : <http://www.cathaybiotech.com>, consulté le 24 juin 2014.
- 61 Ackmani R.G., Reston M.E., Gallaya L.R and Vandenheuvel F.A., Ozonolysis of unsaturated fatty acids, *Can. J. Chem.*, **39** (1961) 1956-1961.

- 62 Wolf O., Crank M., Patel M., Marscheider-Weidmann F., Schleich J., Hüsing B., Angerer G., Techno-Economic Feasibility of Large-Scale Production of Bio-based Polymers in Europe, *Technical report EUR 22103*, 2005, 105-106.
- 63 Greene J.L., Huffman E.L., Burks R.E., Scheehan W.C., Nylon 1313: synthesis and polymerization of monomers, *J. Polym. Sci*, **5** (1967) 391-394.
- 64 Wang Y., Liu M., Wang Z., Li X., Zhao Q., Fu P.F., Kinetics of isothermal and nonisothermal crystallization of nylon 1313, *J. App. Polym. Sci.*, **104** (2007) 1415-1422.
- 65 Nieschlag H.J., Rothfus J.A., Sohns V.E., Perkins R.B., Nylon 13,13 from Brassylic acid, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16** (1977) 101-107.
- 66 Samenta S., He J., Selvakumar S., Lattimer J., Ulven C., Sibi M., Bahr J., Chisolm B.J., Polyamides based on the renewable monomer, 1,13-tridecane diamine II: Synthesis and characterization of nylon 13,6, *Polymer*, **54** (2013) 1141-1149.
- 67 Mutlu H., Meier M.A.R, Unsaturated PA X,20 from renewable resources via metathesis and catalytic amidation, *Macromol. Chem. Phys.*, **210** (2009) 1019-1025.
- 68 Pardal F., Salhi S., Rousseau B., Tessier M., Claude S., Fradet A., Unsaturated Polyamides from Bio-Based Z-octadec-9-enedioic Acid, *Macromol. Chem. Phys.*, **209** (008) 64–74.
- 69 Stempfle F, Quinzler D, Heckler, Mecking Stefan, Long-Chain Linear C19 and C23 Monomers and Polycondensates from Unsaturated Fatty Acid Esters, *Macromolecules*, **44** (2011) 4159-4166.
- 70 Maulidan F., Meier M.A.R., Renewable Polyamide and Polyurethanes derived from Limonene, *Green Chem*, **15** (2013) 370-380.
- 71 Thiyagarajan S., Gootjes L., Vogelzang W., Wu J., Haveren J., Van E.D., Chiral Building Bloks from Biomass, 2,5-diamino-2,5-dideoxy-1,4-3,6 dianhydroiditol, *Tetrahedron*, **67** (2010) 383-389.
- 72 Jasinska-Walk L., Villani M., Wu J., Es D.V., Klop E., Rastogi S., and R.M., Koning E.C., Novel, Fully Biobased Semicrystalline Polyamide, *Macromolecules*, **44** (2011) 3458-3466.
- 73 Jasinska-Walk L., Villani M., Dudenko D., Van A.O., Klop E., Rastogi S., Hansen R.M., Koning E.C., Local Conformation and Cocrystallization Phenomena in Renewable Diaminoisoidide-Based Polyamide Studied by FT-IR, Solid State NMR, and WAXD, *Macromolecules*, **45** (2012) 2796-2808.

- ⁷⁴ Majó A.M., Alla A., Bou J., Herranz C., Muñoz-Guerra S., Synthesis and Characterization of Polyamides obtained from Tartric acid and L-Lysine, *Eur. Polym. J.*, **40** (2004) 2699-2708.
- ⁷⁵ Fenouillot F., Rousseau A., Colomines G., Saint-Loup R., Pascault J.P., Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide), *Prog. Polym. Sci.*, **35** (2010) 578-622.
- ⁷⁶ Caouthar A.A., Loupy A., Bartolussi M., Blais J.C., Dubreucq L., Meddour L., Synthesis and characterization of new polyamides based on diphenylaminoisorbide, *J. Polym. Sci.*, **43** (2005) 2480-2491.

CHAPITRE 2

Synthèse, caractérisation et
étude de la réactivité de
nouveaux monomères
biosourcés

Introduction

Afin d'élargir la gamme de monomères biosourcés porteurs de fonctions amine en vue de leur utilisation dans la synthèse de polyamides, nous avons tout d'abord entrepris la synthèse de nouveaux monomères originaux de type diamine et aminoacide.

L'objectif de ce chapitre est de présenter et d'étudier ces nouveaux monomères biosourcés. Après une présentation de la matière première utilisée, la première partie de ce chapitre sera consacrée à la description des voies de synthèse utilisées et à la caractérisation structurale des molécules obtenues par RMN, IR-FT et spectrométrie de masse. Puis dans une seconde partie, nous nous intéresserons à la réactivité de ces monomères à travers une étude cinétique de leur polycondensation.

I. Les huiles végétales et leurs dérivés

I.1. Structure chimique, composition et modifications possibles

Les huiles végétales contiennent plusieurs centres réactifs dans leurs structures chimiques. On distingue la réactivité des insaturations, des groupements hydroxyle et/ou époxyde, du groupement ester, et du carbone en α de celui-ci.¹ La majorité des réactions chimiques est réalisée sur la fonction ester et environ 10% sur les doubles liaisons.² Il est par ailleurs à noter, comme l'a démontré notre étude bibliographique, que les monomères précurseurs de polyamides biosourcés sont essentiellement dérivés d'huiles végétales.

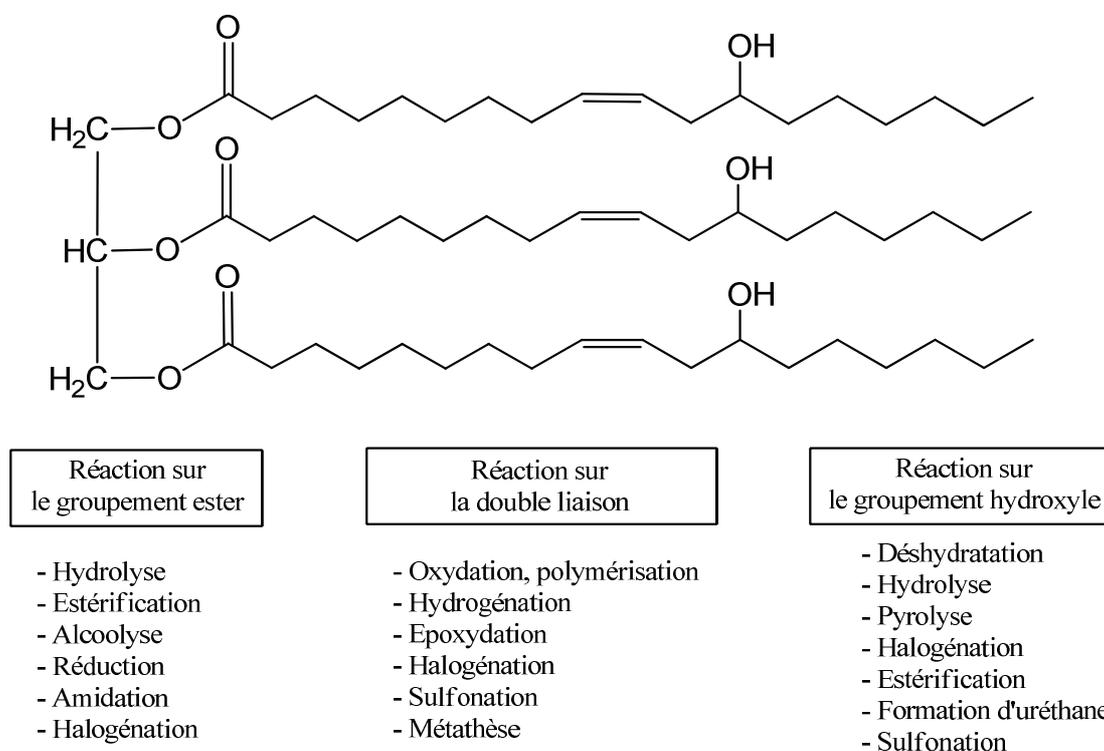
Dans le cadre de cette thèse, notre choix s'est porté sur l'huile de ricin, huile produite essentiellement au Brésil et en Chine, car elle a la particularité d'être composée en majorité d'acide ricinoléique et donc de comporter, dans sa structure chimique, des groupements hydroxyles (-OH) permettant d'envisager différentes voies de modification chimique. Par ailleurs, quel que soit son pays d'origine ou la saison pendant laquelle elle a été cultivée, sa composition chimique reste relativement constante (Tableau II-1).³

Cette agroressource a déjà fait l'objet de nombreuses études^{4,5} et est à l'heure actuelle majoritairement utilisée, après transformation, comme biocarburant.⁶⁻⁸ La littérature fait par ailleurs état de plusieurs types de transformation chimique possibles pour l'huile de ricin,

selon le groupement fonctionnel modifié : ester, double liaison et groupement hydroxyle (Figure II-1).⁹

Tableau II-1 : Composition de l'huile de ricin.

Acide Gras	Formule moléculaire	Pourcentage (%)
Palmitique	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,8 - 1,1
Stéarique	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,7 - 1
Oléique	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	2,2 - 3,3
Linoléique	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	4,1 - 4,7
Linolénique	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	0,5 - 0,7
Ricinéique	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	87,7 - 90,4



*Figure II-1 : Réactions de transformation possibles sur l'huile de ricin.*⁴

I.2. Le ricinoléate de méthyle en tant que précurseur de nouveaux monomères pour les polyamides

Afin de s'affranchir de l'étape de saponification de l'huile de ricin et de séparation des différents acides gras, nous avons choisi de travailler directement sur le ricinoléate de méthyle, dérivé de l'huile de ricin, qui présente donc un groupement hydroxyle et une insaturation de type éthylénique potentiellement intéressante ultérieurement lors de la

photoréticulation. Ce produit commercial a tout d'abord été purifié par une double distillation et caractérisé par RMN ^1H et RMN ^{13}C dans le CDCl_3 (Figures II-2 et II-3), IRTF, GC-MS et EI-MS (Annexe).

Après purification, l'analyse par RMN ^1H (Figure II-2) confirme bien la structure du ricinoléate de méthyle par la présence des protons en α de la fonction alcool vers 3,5 ppm et des protons en α et β de la fonction ester vers 2,2 et 1,53 ppm, respectivement. Ce spectre montre également la présence des pics caractéristiques de l'insaturation à 5,33 et 5,57 ppm.

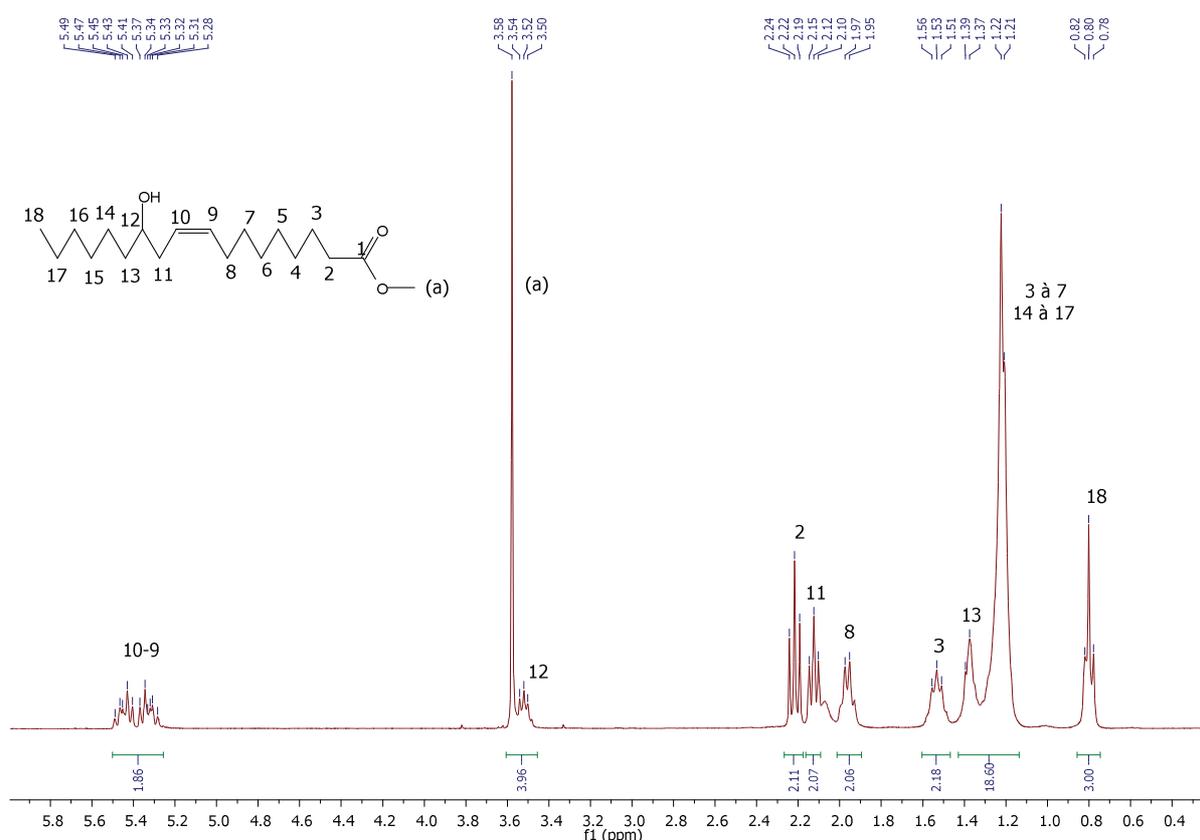


Figure II-2 : Spectre RMN ^1H du ricinoléate de méthyle.

L'analyse par RMN ^{13}C (Figure II-3) montre la présence des pics à 33 et 24,7 ppm correspondant, respectivement, aux carbones des CH_2 en α et β de la fonction ester, et du pic à 70 ppm correspondant au carbone du CH en α de la fonction alcool secondaire. On observe également la présence du pic représentatif du carbone de la fonction ester à 173,5 ppm et les pics à 124 et 131 ppm caractéristiques de l'insaturation.

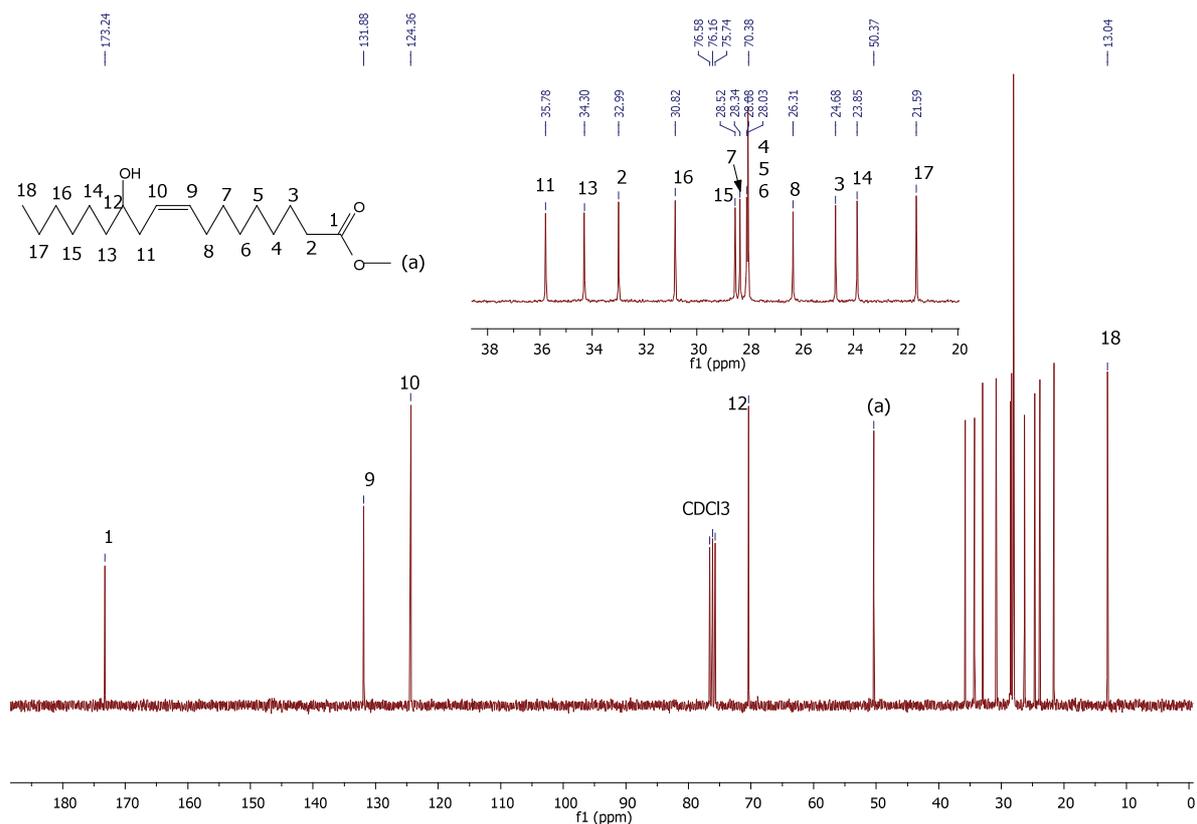


Figure II-3 : Spectre RMN ^{13}C du ricinoléate de méthyle.

II. Synthèse et caractérisation de monomères biosourcés originaux

II.1. Synthèse et caractérisation d'une diamine insaturée et ramifiée

Les réactions de modifications chimiques retenues pour accéder à la diamine recherchée s'articulent en quatre étapes (Figure II-4) :

- ❖ 1^{ère} étape : réduction de la fonction acide ou ester en alcool ;
- ❖ 2^{ème} étape : activation des fonctions alcool (OH) par le chlorure de mésyle pour les rendre nucléofuges (bons groupements partants) ;
- ❖ 3^{ème} étape : déplacement des nucléofuges par des fonctions azoture (N_3) ;
- ❖ 4^{ème} étape : réduction des azotures (N_3).

Le mode opératoire de la synthèse de la diamine est décrit dans l'annexe. Tous les produits ont été caractérisés en RMN, IRTF, GC-MS et EI-MS (Annexe).

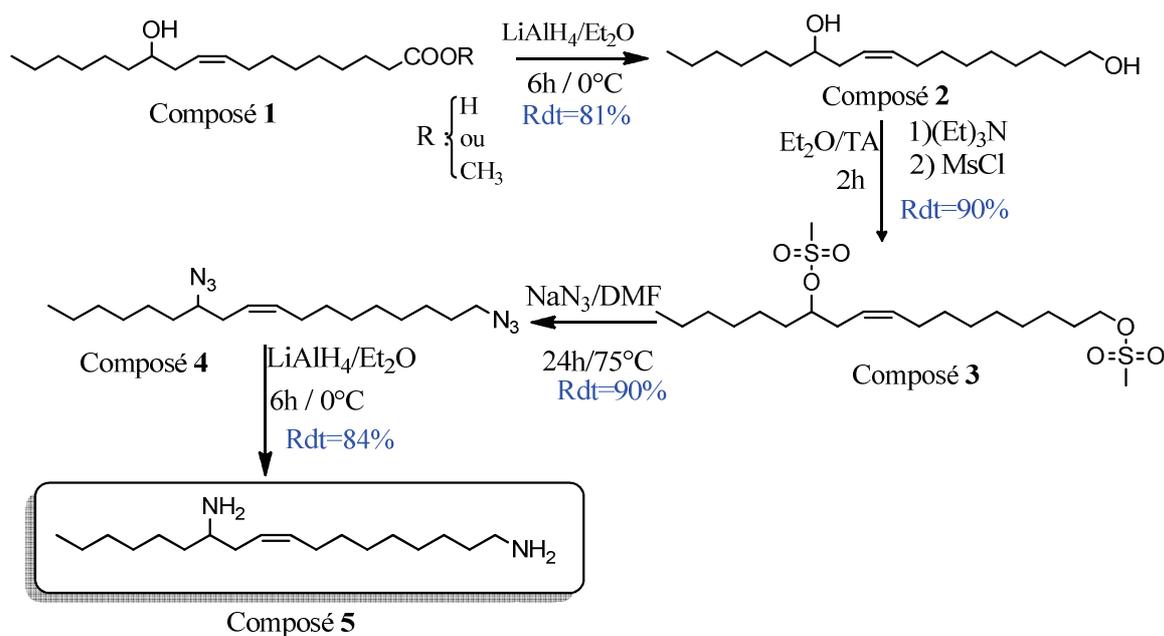


Figure II-4 : Synthèse de l'octadéc-9-èn-1,12-diamine (composé 5) à partir du ricinoléate de méthyle.

II.1.1. 1^{ère} étape : réduction de la fonction ester

La réduction de la fonction ester du ricinoléate de méthyle a été réalisée par l'action du LiAlH_4 à 0°C sous atmosphère inerte pendant 6h. Cette réaction donne accès à un diol insaturé (composé 2) avec un rendement de 81%.

Le spectre RMN ^1H (Figure II-5) montre la disparition totale du singulet caractéristique du groupement méthyle de la fonction ester à 3,6 ppm. Il révèle également l'apparition d'un triplet à 3,59 ppm superposé à un multiplet, correspondant aux protons des CH_2 et CH en α des fonctions alcool. En outre, les pics caractéristiques de l'insaturation entre 5,33 et 5,57 ppm restent inchangés.

L'analyse par RMN ^{13}C (Figure II-6) révèle l'apparition de pics à 62 et 71,5 ppm correspondant, respectivement, aux carbones des groupements CH_2 et CH en α des fonctions alcool. On observe également la disparition du pic représentatif du carbone de la fonction ester à 173,5 ppm.

L'analyse par IRTF (Annexe) met en évidence la réduction de la fonction ester en alcool par la disparition de la bande d'élongation de la fonction ester vers 1720 cm^{-1} et l'apparition d'une bande large vers 3400 cm^{-1} , caractéristique de la fonction hydroxyle.

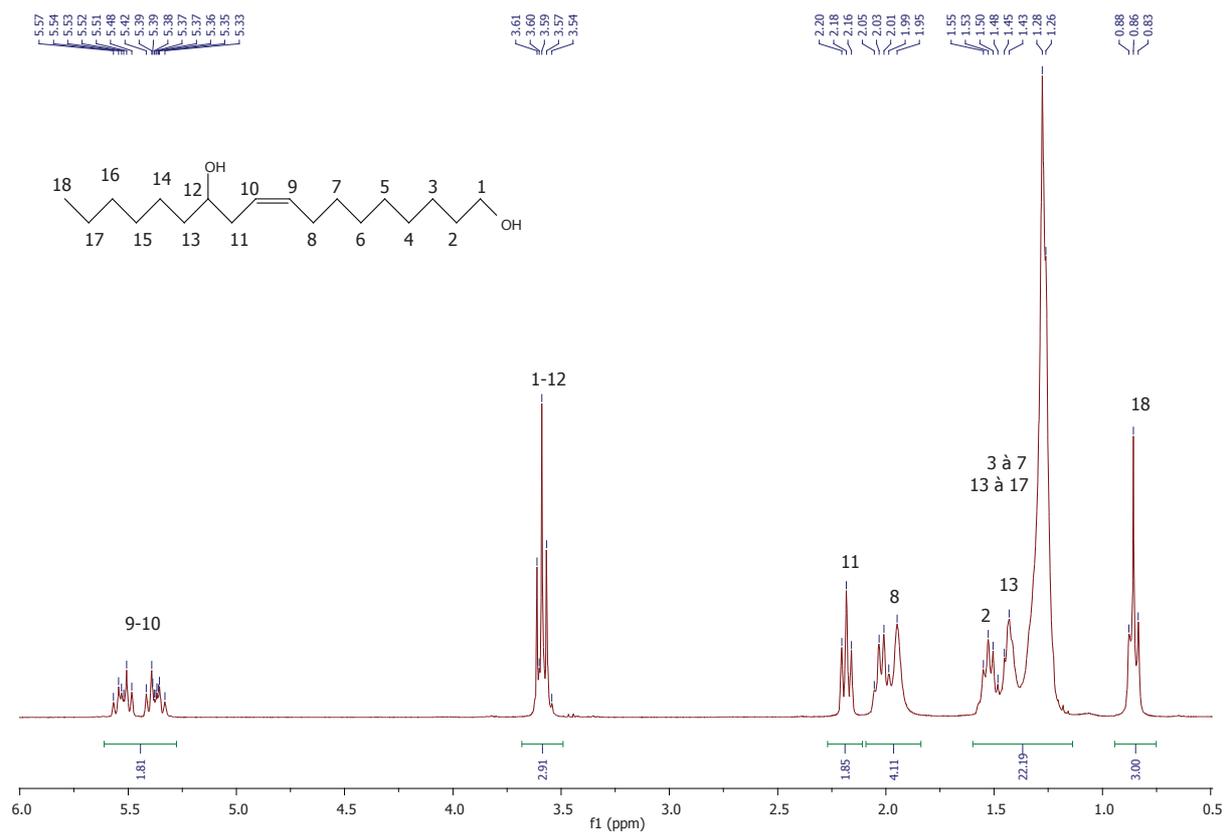


Figure II-5 : Spectre RMN 1H du composé 2.

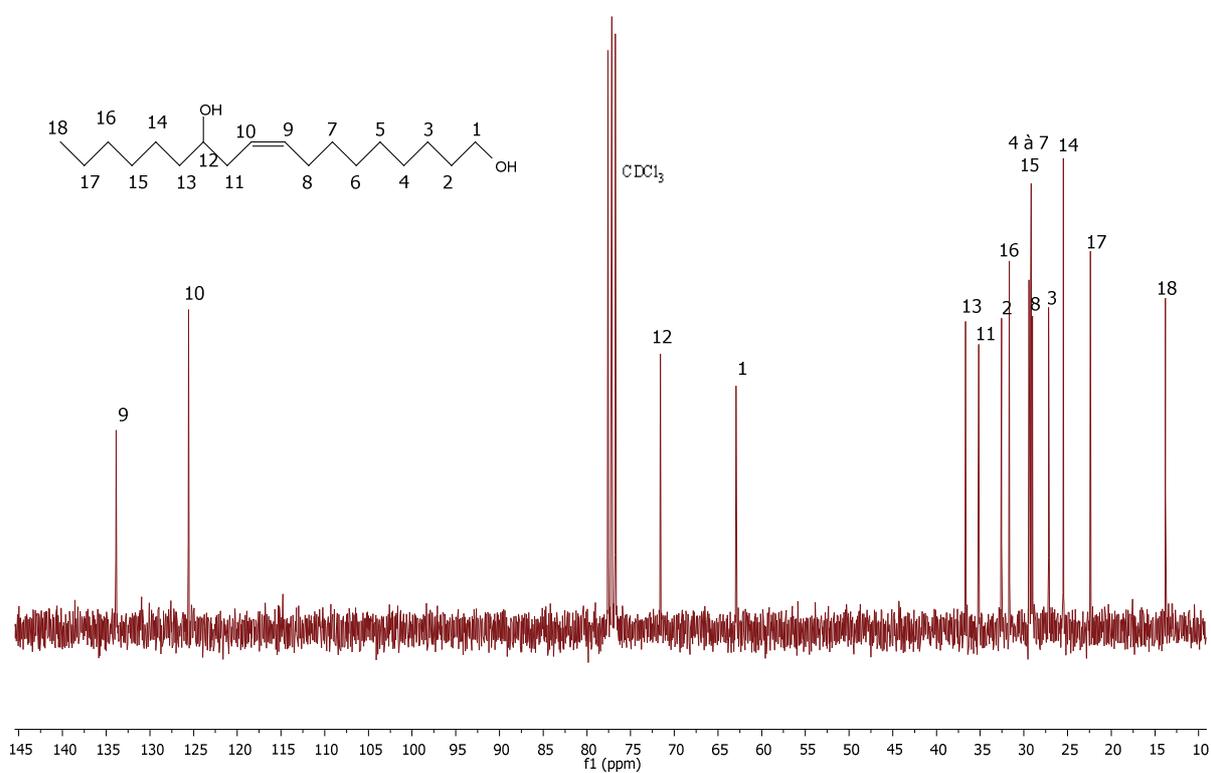


Figure II-6 : Spectre RMN ^{13}C du composé 2.

II.1.2. 2^{ème} étape : méthylation

Les réactions d'activation de la fonction alcool ont été conduites dans le diéthyléther à température ambiante. Le chlorure de méthyle a été utilisé en large excès (2,5 équivalents) en présence de la triéthylamine. Cette réaction permet de transformer la fonction alcool en un groupement méthyle (composé **3**) avec un rendement de 90%. Les produits ont été isolés après 2h de réaction à température ambiante et analysés par RMN ^1H , RMN ^{13}C et IRTF.

Le spectre RMN ^1H du composé **3** (Figure II-7) confirme bien la structure escomptée à travers, notamment, les signaux des protons des groupements CH_2 et CH en α des fonctions méthyle à 4,6 et 4,2 ppm, respectivement. De plus, ce spectre révèle une disparition totale du signal à 3,56 ppm des protons en α des fonctions alcool, ce qui signifie que la conversion est totale à la précision de la RMN près.

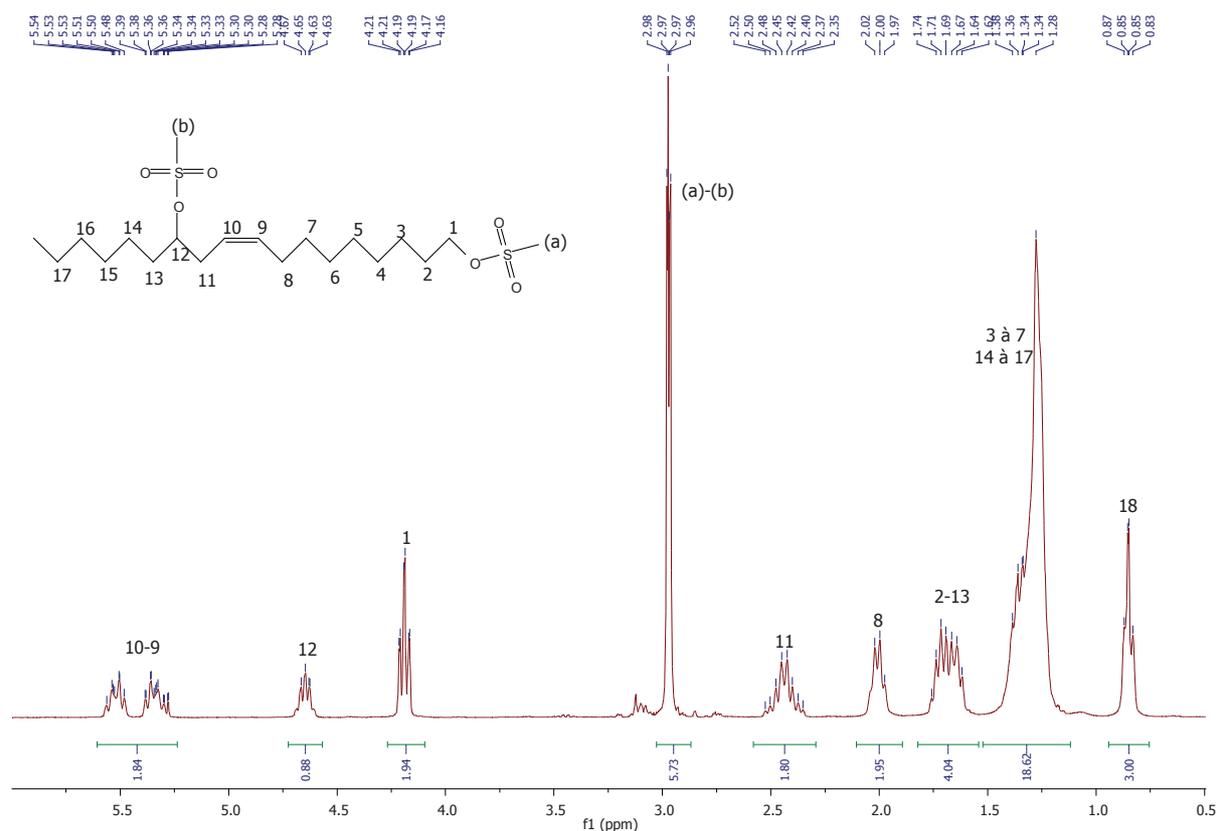


Figure II-7 : Spectre RMN ^1H du composé **3**.

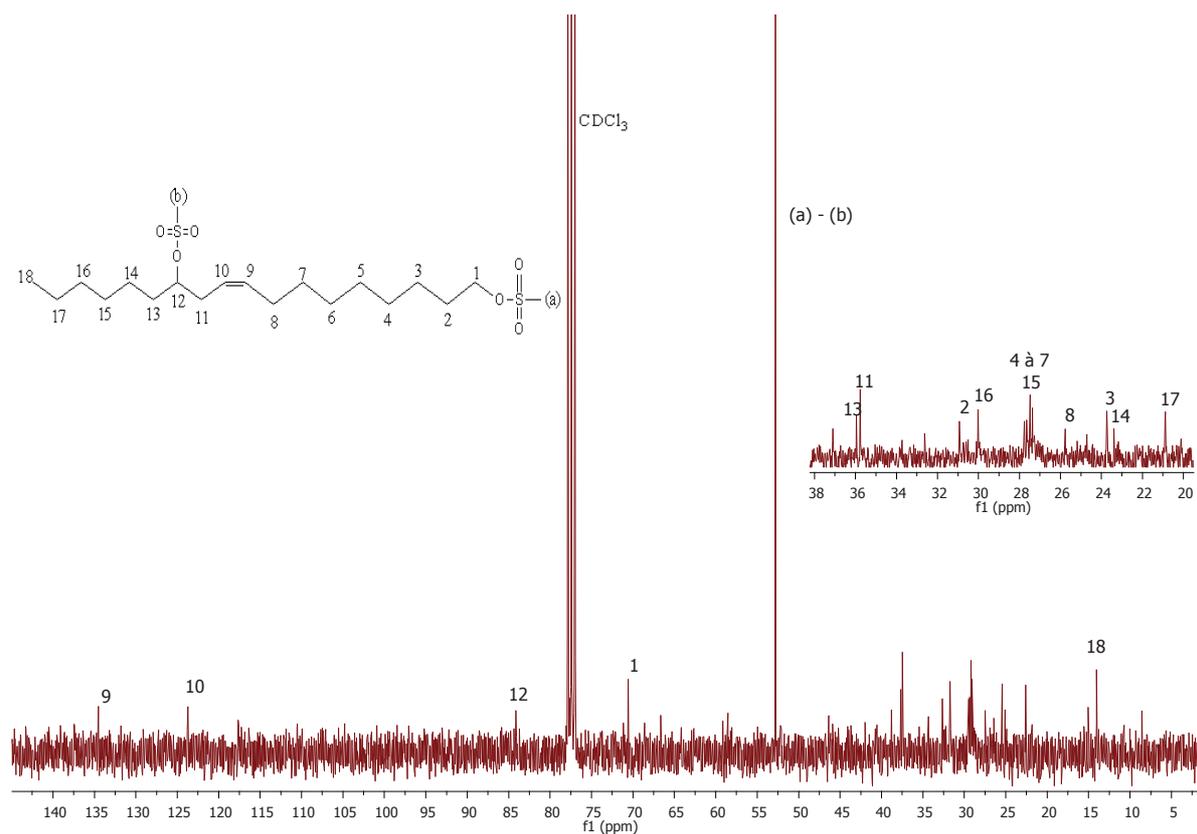


Figure II-8 : Spectre RMN ^{13}C du composé 3.

L'analyse RMN ^{13}C (Figure II-8) montre, d'une part, la disparition des pics à 62 et 71,5 ppm correspondant, respectivement, aux carbones des CH_2 et CH en α des fonctions alcool et, d'autre part, l'apparition de nouveaux pics à 70,3 et 83,6 ppm correspondant aux carbones des CH_2 et CH en α des fonctions mésylate.

L'analyse par IRTF (Annexe) met enfin en évidence l'activation des groupements alcool par la disparition de la bande d'élongation caractéristique de la fonction alcool vers 3380 cm^{-1} et l'apparition d'une bande intense caractéristique de l'élongation de la liaison $\text{S}=\text{O}$ vers 1171 cm^{-1} .

II.1.3. 3^{ème} étape : substitution des fonctions mésylate

La réaction du composé **3** avec l'azoture de sodium (NaN_3) permet de transformer le groupe mésylate en fonction azoture par une réaction de substitution nucléophile. Cette réaction est effectuée sous atmosphère inerte à 75°C pendant 24h pour donner accès au composé **4** avec un rendement de 90%.

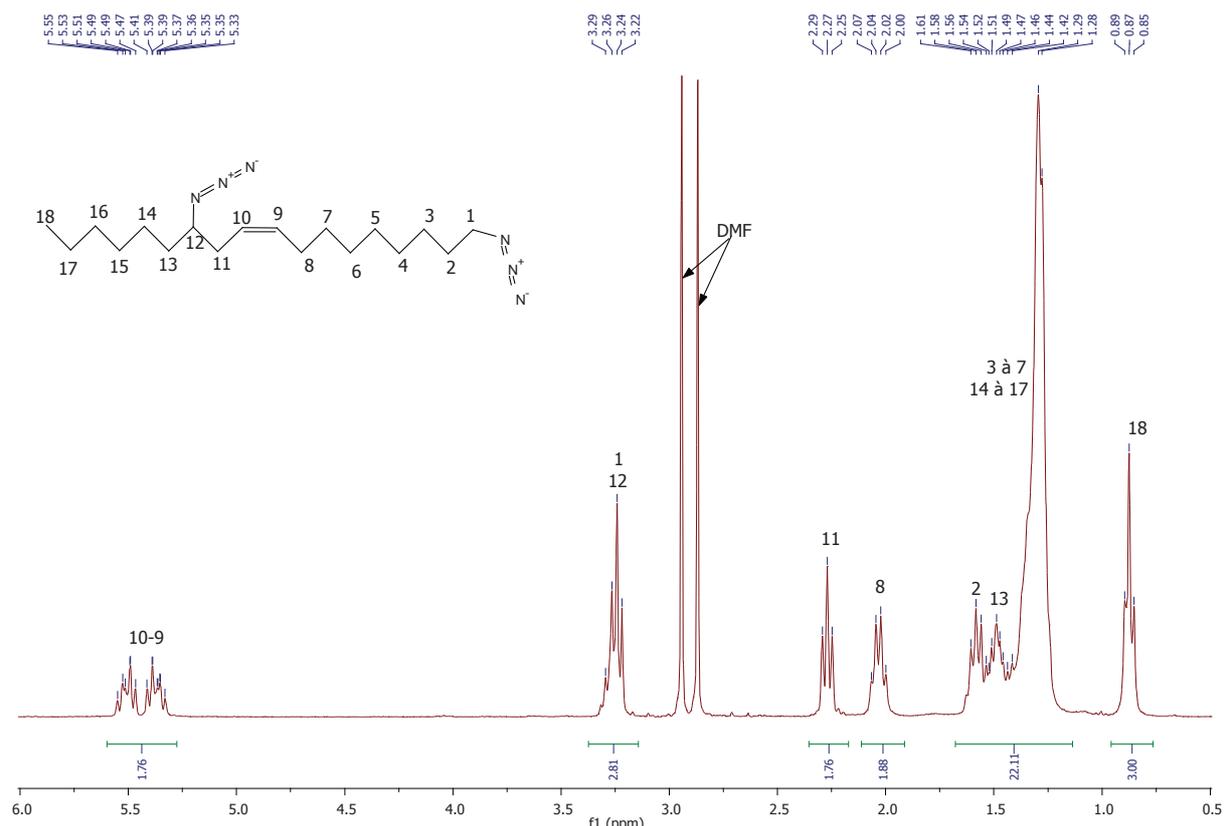


Figure II-9 : Spectre RMN ^1H du composé 4.

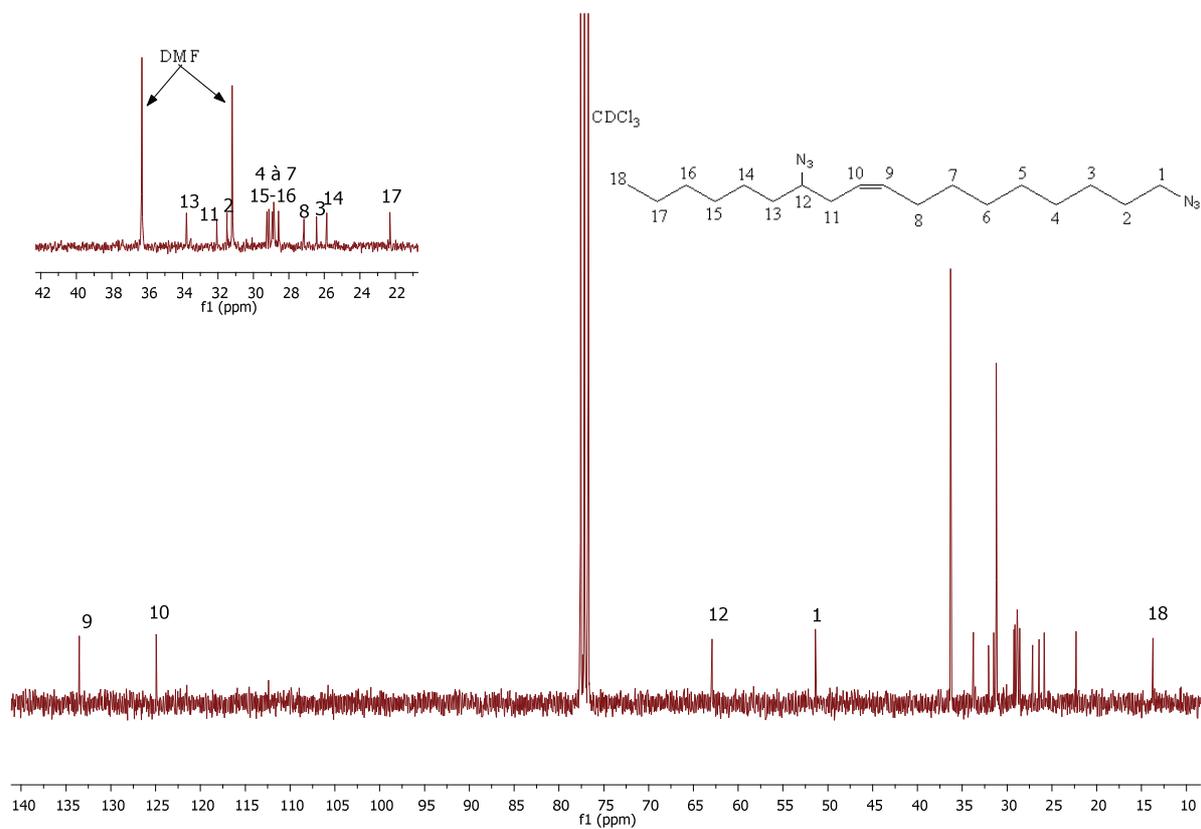


Figure II-10 : Spectre RMN ^{13}C du composé 4.

L'identification par RMN ^1H (Figure II-9) révèle la disparition totale des pics relatifs aux protons des carbones en α et β de la fonction mésylate et l'apparition de nouveaux signaux correspondant aux protons des groupements CH_2 et CH en α des fonctions azoture à 2,2 et 3,2 ppm, respectivement. Cependant, on remarque la présence de DMF résiduel dans notre produit, solvant très difficile à évaporer.

L'analyse par RMN ^{13}C du composé **4** (Figure II-10) met en évidence la présence de pics vers 51,5 et 63 ppm correspondant, respectivement, aux carbones des groupements CH_2 et CH en α des fonctions azoture.

Le spectre IRTF (Annexe) révèle la disparition totale de la bande d'élongation $\text{S}=\text{O}$ vers 1170 cm^{-1} et l'apparition d'un nouveau pic intense vers 2091 cm^{-1} caractéristique de la fonction azoture.

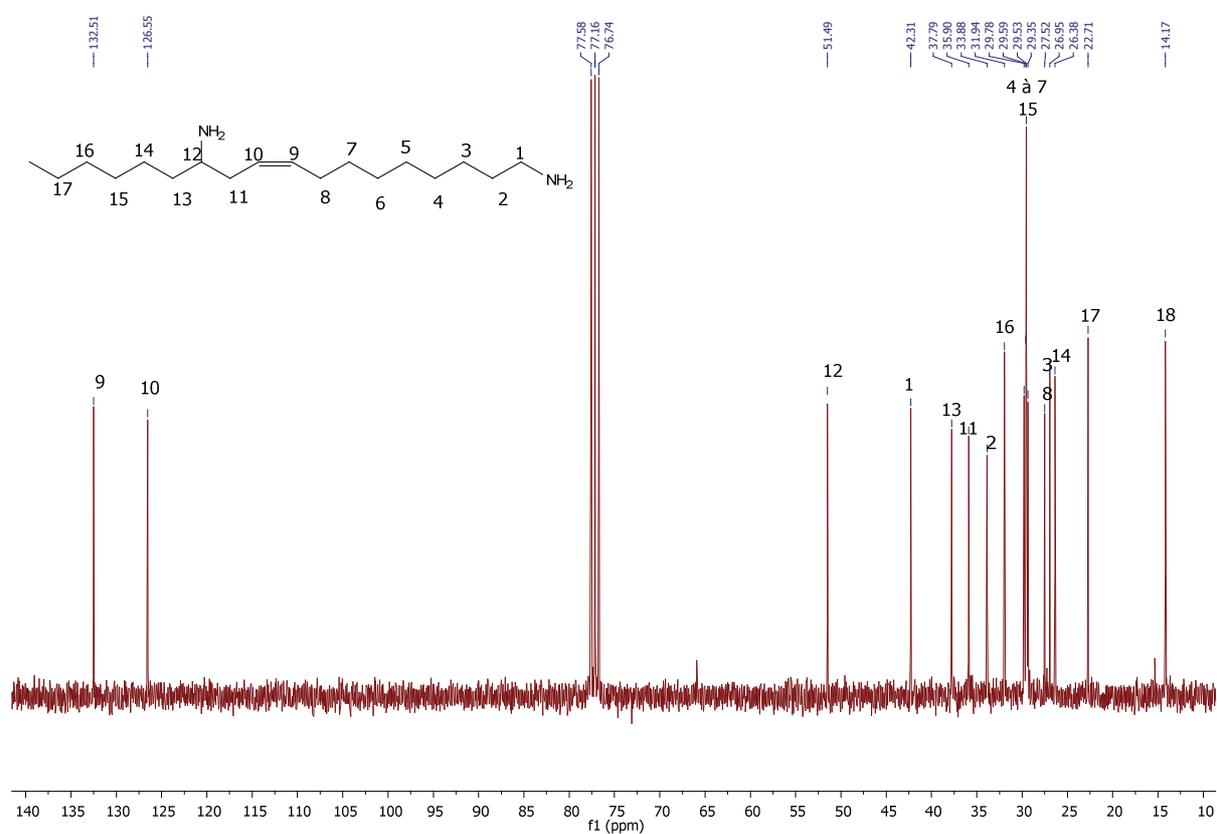
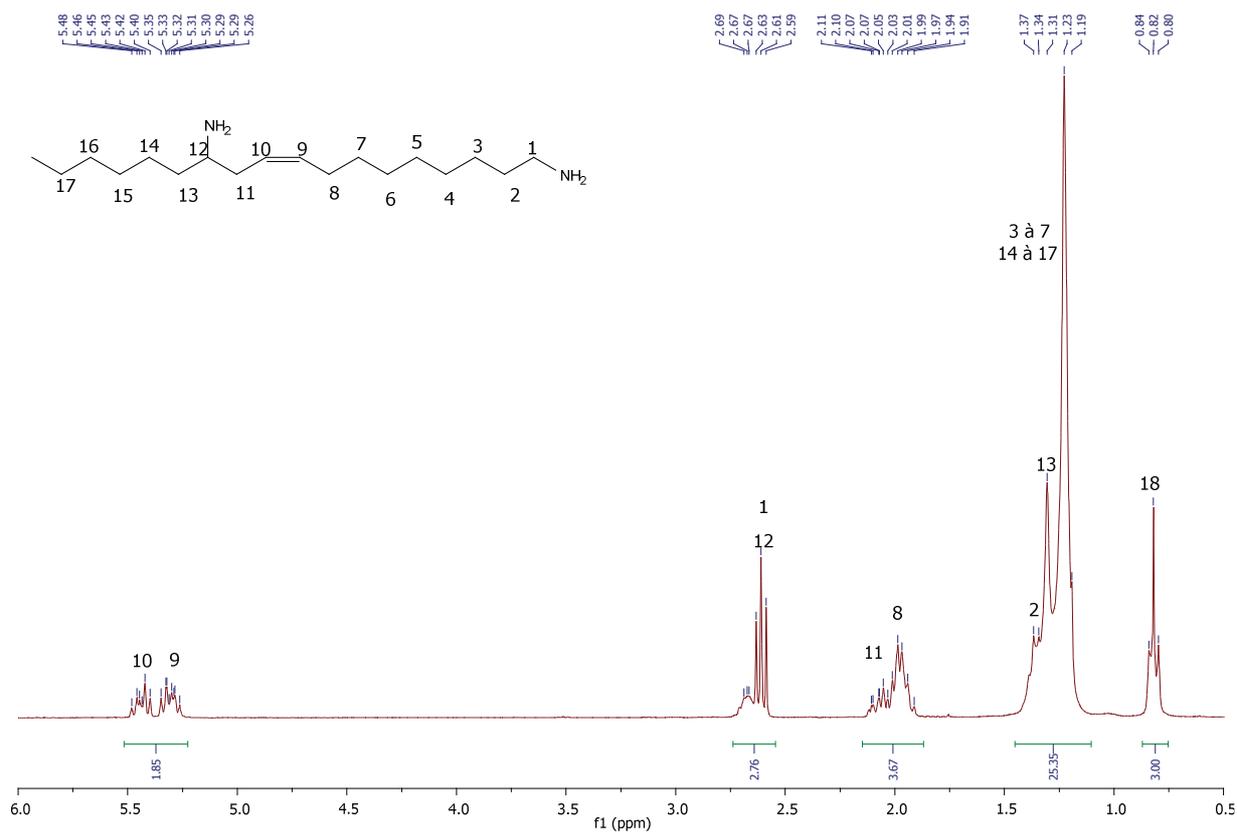
II.1.4. 4^{ème} étape : réduction des fonctions azoture

Enfin, les fonctions azoture ont été converties en fonctions amine par l'action de LiAlH_4 dans le diéthyléther à 0°C . Après 6h d'agitation, la diamine (composé **5**) est obtenue avec un rendement de 84%.

Le spectre RMN ^1H (Figure II-11) du composé **5** révèle la disparition des signaux des protons en α des fonctions azoture et l'apparition des signaux relatifs aux protons en α des fonctions amine primaire et secondaire à 2,61 et 2,69 ppm, respectivement. Ceci montre que la réaction est bien totale (conversion 100%).

L'analyse par RMN ^{13}C (Figure II-12) révèle une disparition totale des signaux correspondant aux carbones des groupements CH et CH_2 en α de la fonction azoture et l'apparition de nouveaux pics à 42,3 et 51,5 ppm correspondant, respectivement, aux carbones des groupements CH_2 et CH en α de la fonction amine.

Le spectre d'IRTF (Annexe) révèle la disparition totale de la bande caractéristique d'élongation des azotures et l'apparition de la bande caractéristique d'élongation des amines primaires vers 3327 cm^{-1} .



II.2. Synthèse et caractérisation d'un aminoester insaturé et ramifié

Les réactions de modifications chimiques conduisant à l'obtention de l'ainoester recherché s'articulent en trois étapes (Figure II-13) :

- ❖ 1^{ère} étape : activation de la fonction alcool (OH) par le chlorure de mésyle ;
- ❖ 2^{ème} étape : déplacement du mésylate formé par l'azoture (N₃) ;
- ❖ 3^{ème} étape : hydrogénation chimique de la fonction azoture (N₃).

Les modes opératoires sont décrits dans l'annexe. Tous les produits ont été caractérisés en RMN et IRTF ainsi qu'en GC-MS et EI-MS (Annexe).

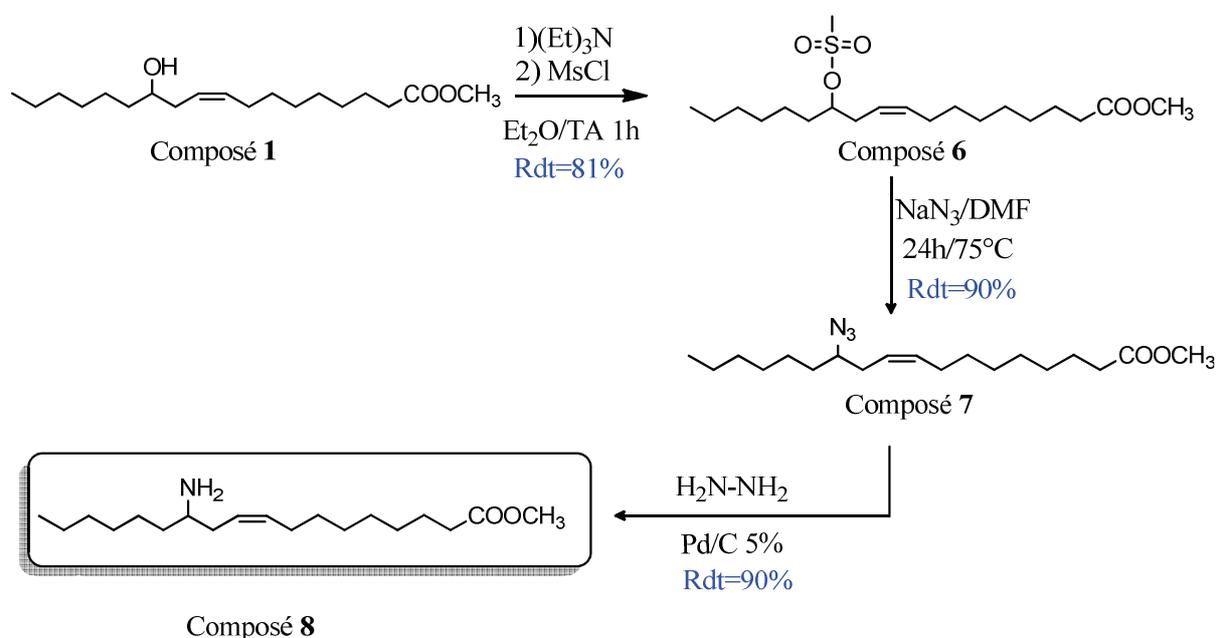


Figure II-13 : Synthèse du 12-amino-octadéc-9-énoate de méthyle (composé 8) à partir du ricinoléate de méthyle.

II.2.1. 1^{ère} étape : mésylation

La première étape conduisant au composé 6 a été réalisée dans les mêmes conditions que l'étape 2 de synthèse de la diamine (composé 5). Le composé 6 a été obtenu avec un rendement de 81%.

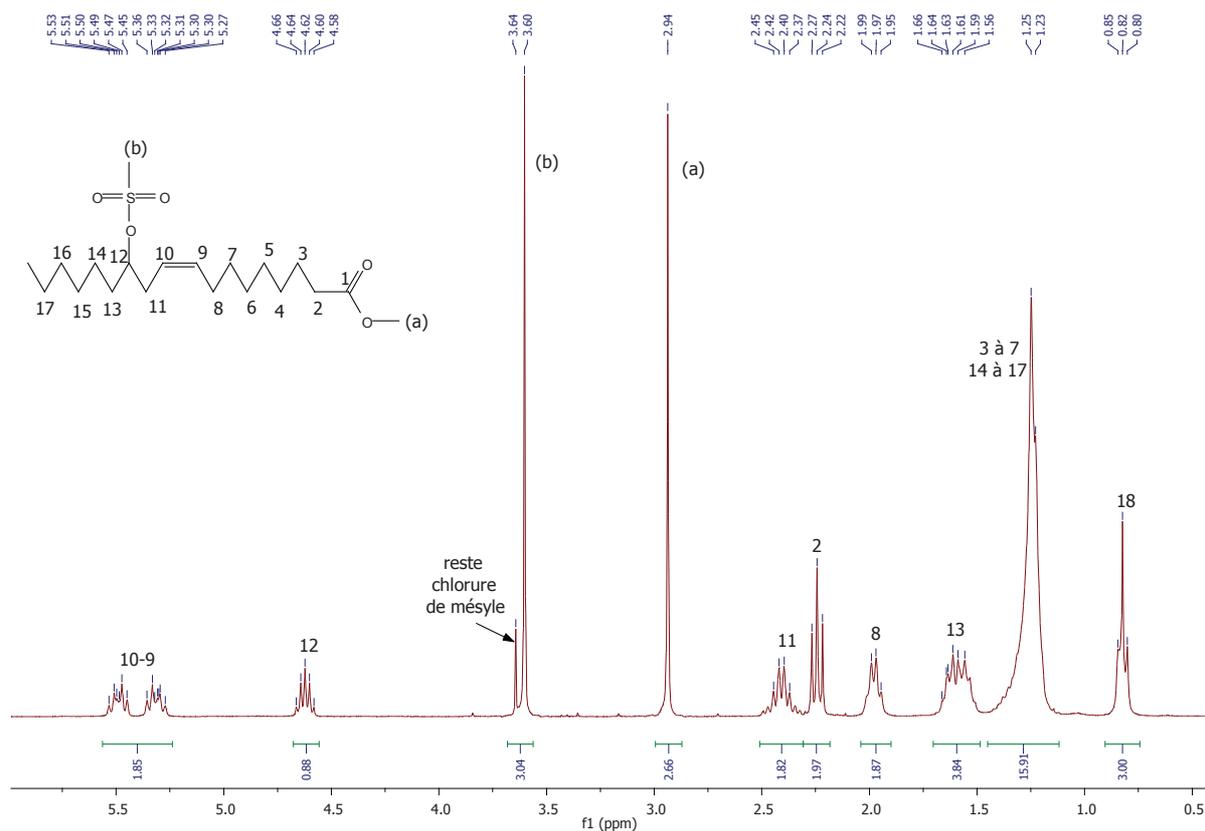


Figure II-14 : Spectre RMN ^1H du ricinoléate de méthyle mésylé (composé 6).

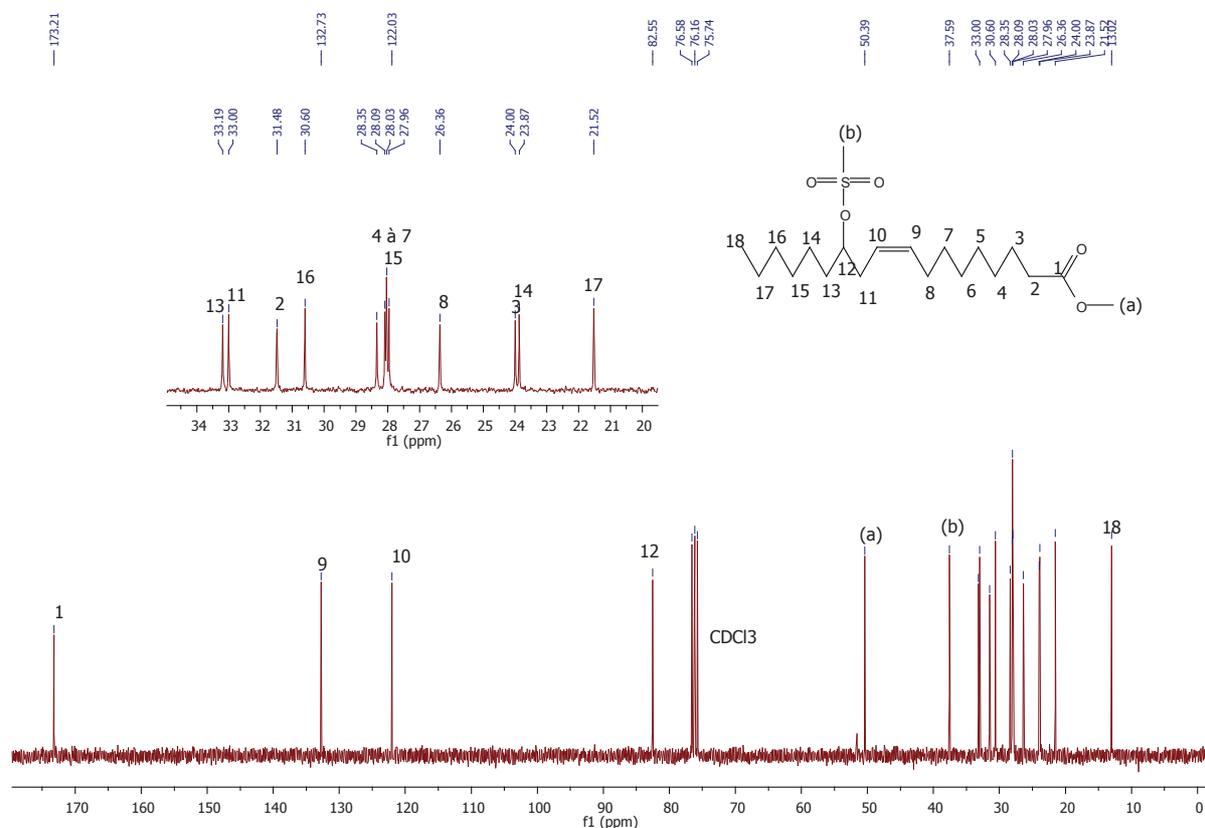


Figure II-15 : Spectre RMN ^{13}C du ricinoléate de méthyle mésylé (composé 6).

L'analyse par RMN ^1H (Figure II-14) a permis de confirmer la structure souhaitée via la présence d'un pic à 4,6 ppm correspondant au proton en α de la fonction mésylate et de deux autres pics à 1,6 et 2,4 ppm correspondant aux protons en β de la fonction mésylate. On observe également que les pics vers 5,3 et 5,5 ppm, correspondant aux protons de la double liaison carbone-carbone, restent inchangés.

L'identification du composé **6** par RMN ^{13}C (Figure II-15) montre l'apparition de nouveaux pics à 82,6 ppm et 37,6 ppm correspondant, respectivement, aux carbones des groupements CH en α de la fonction mésylate et CH_3 de la fonction mésylate, ainsi qu'un nouveau pic à 31,5 ppm correspondant aux groupements CH_2 en β de la fonction mésylate.

L'analyse par IRTF (Annexe) confirme la structure désirée par la disparition de la bande d'élongation de la fonction alcool et l'apparition d'une nouvelle bande d'élongation de la liaison S=O de la fonction mésylate vers 1170 cm^{-1} .

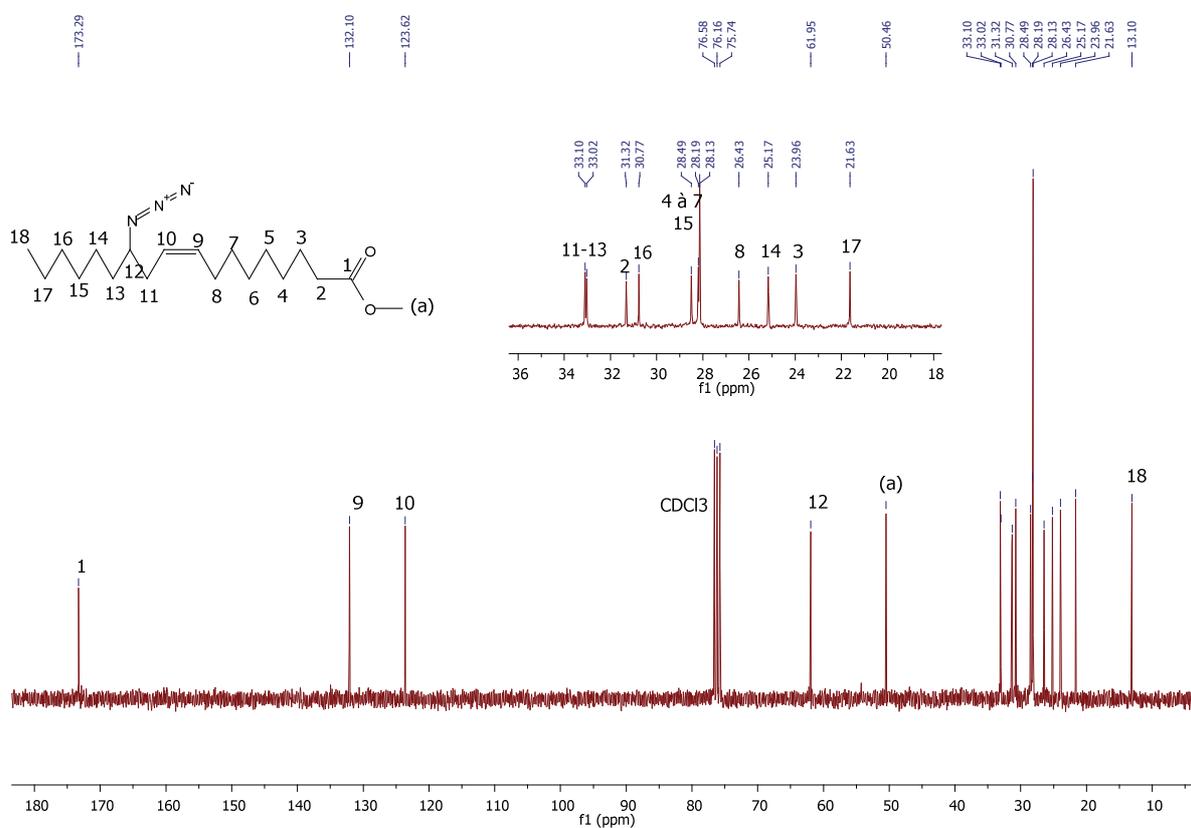
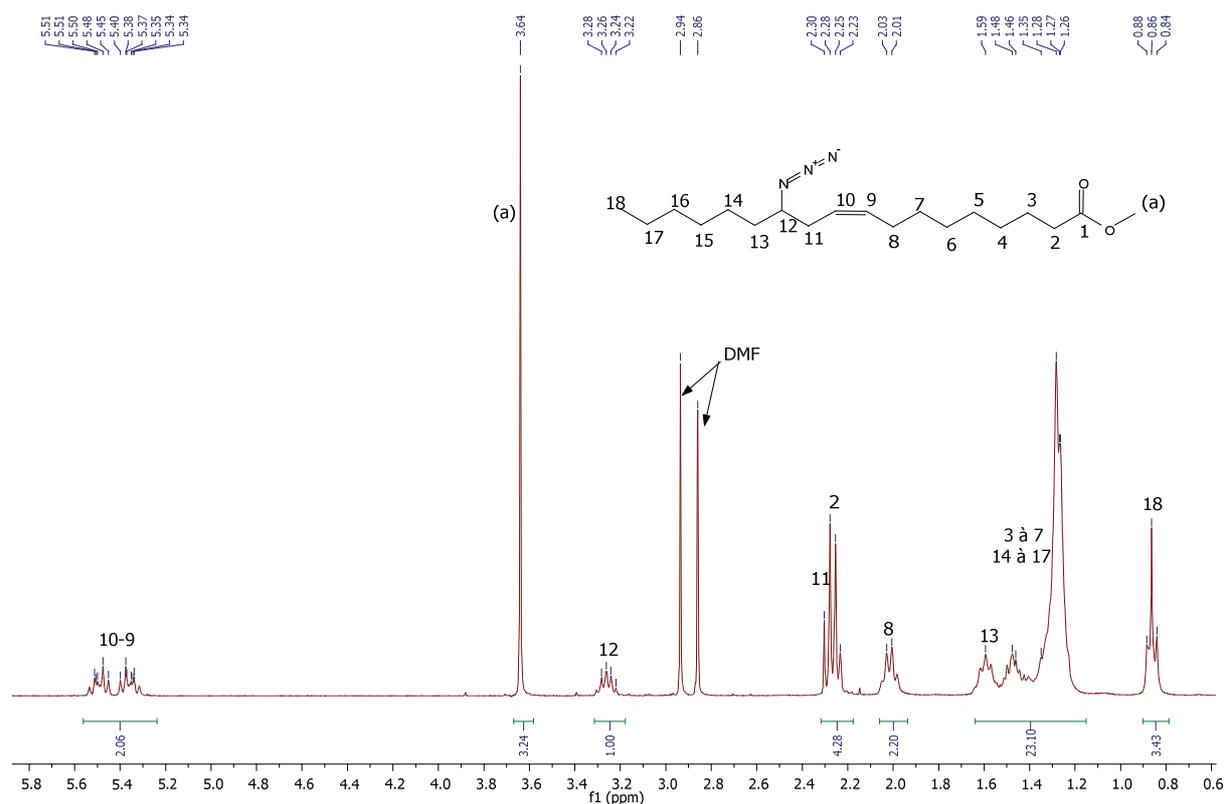
II.2.2. 2^{ème} étape : substitution des fonctions mésylate

La deuxième étape conduisant au composé **7**, via le déplacement de la fonction mésylate par l'azoture de sodium dans le DMF à 75°C , a été effectuée dans les mêmes conditions que l'étape 3 de synthèse de la diamine (composé **5**). Après 24 heures de réaction, le composé **7** a été obtenu avec un rendement de 90%.

L'analyse par RMN ^1H (Figure II-16) montre l'apparition d'un nouveau pic caractéristique du proton en α de la fonction azoture vers 3,2 ppm et la disparition totale du pic caractéristique des protons en α et en β de la fonction mésylate.

Le spectre RMN ^{13}C (Figure II-17) montre la disparition du pic caractéristique du carbone en α de la fonction mésylate et l'apparition d'un nouveau pic à 61,95 ppm correspondant au carbone en α de la fonction azoture. Les pics à 123 et 132 ppm caractéristiques de la double liaison carbone-carbone restent inchangés.

Le spectre IRTF (Annexe) du composé **7** montre la présence d'une bande intense vers 2091 cm^{-1} correspondant au groupement azoture N_3 et la disparition de la bande d'élongation de la liaison S=O de la fonction mésylate vers 1160 cm^{-1} .



II.2.3. 3^{ème} étape : réduction de la fonction azoture

La réduction du groupement azoture du composé **7** est réalisée par hydrogénation chimique ou catalytique par transfert d'hydrogène nécessitant la présence de l'hydrazine. Ce type d'hydrogénation préserve la double liaison contrairement à une hydrogénation classique. Le composé **8** a été obtenu avec un rendement de 90%.

L'analyse par RMN ^1H du composé **8** (Figure II-18) révèle l'apparition d'un nouveau pic à 2,7 ppm correspondant aux protons en α de la fonction amine et la disparition du pic à 3,2 ppm caractéristique des protons en α de la fonction azoture. Le spectre RMN ^{13}C (Figure II-19) révèle essentiellement le pic caractéristique du carbone en α de la fonction amine à 50,3 ppm.

Le spectre IRTF (Annexe) du composé **8** montre la disparition de la bande intense de la fonction azoture N_3 vers 2091 cm^{-1} et l'apparition d'une bande d'élongation du NH_2 vers 3200 cm^{-1} , ce qui confirme la structure escomptée.

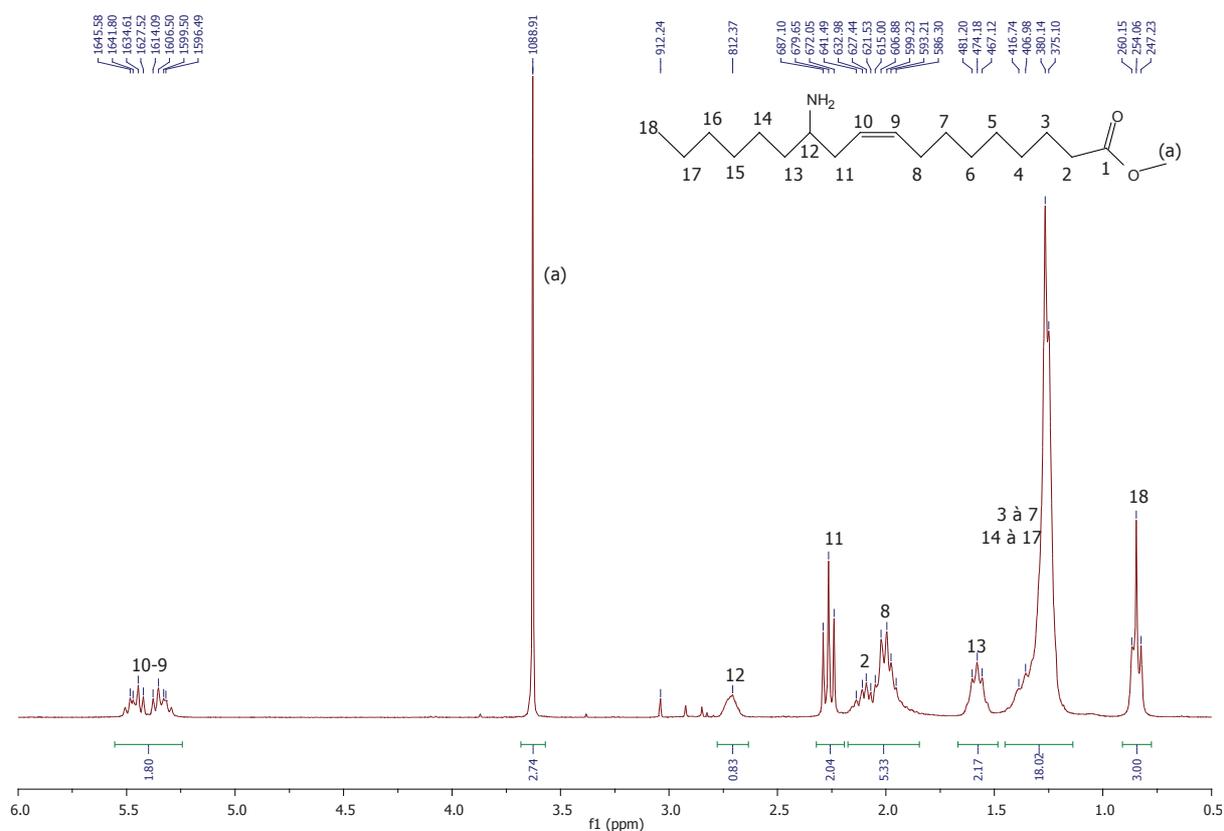


Figure II-18 : Spectre RMN ^1H du composé **8**.

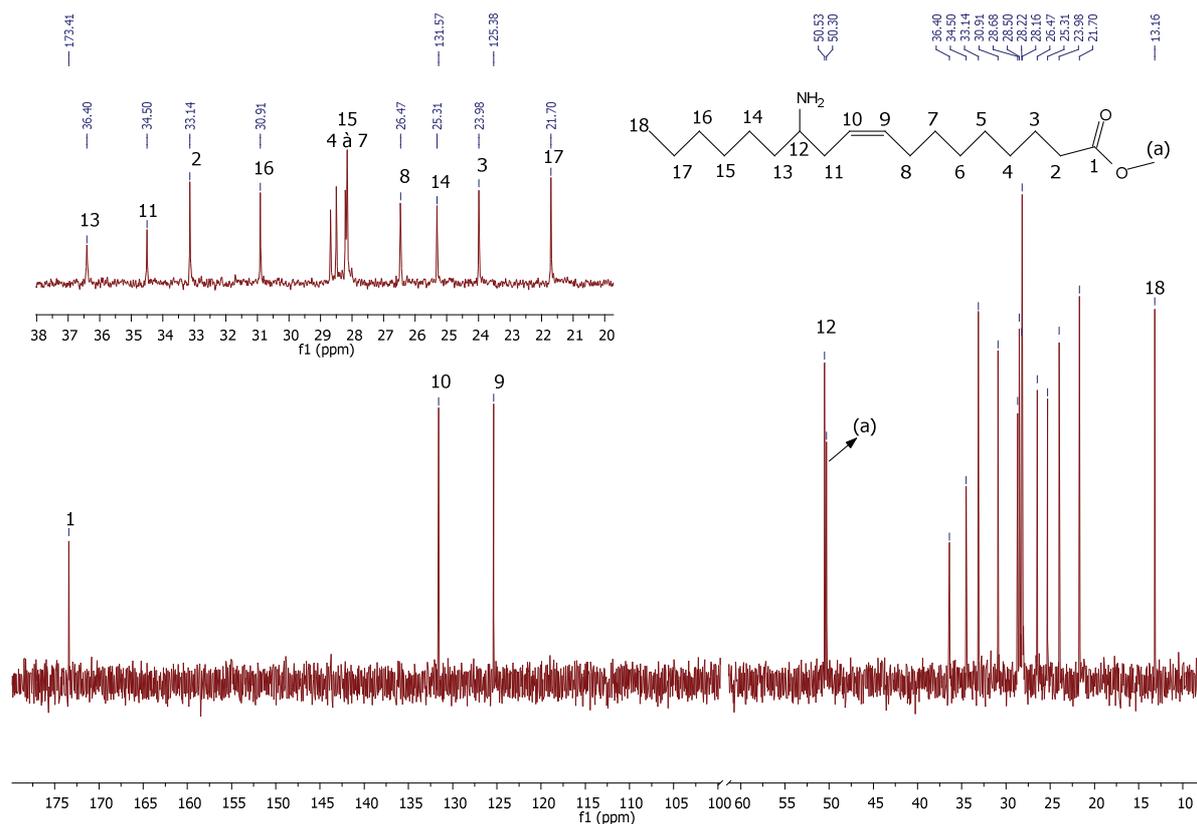


Figure II-19 : Spectre RMN ^{13}C du composé **8**.

III. Etude de la réactivité des monomères biosourcés en polycondensation

III.1. Principe

Afin d'étudier la réactivité des nouveaux monomères synthésés à partir du ricinoléate de méthyle, des suivis cinétiques de l'homopolycondensation de l'aminoester ramifié (composé **8** ou AB12r,i) et de la polycondensation de la diamine ramifiée (composé **5** ou AA12r,i) avec un diacide commercial biosourcé et insaturé (l'octadéc-9-ène-1,18-dioïque ou BB18i) ont été réalisés en masse à 220°C (Figures II-20 et II-21).

Dans le but d'une étude comparative, la cinétique de polycondensation de l'acide 11-aminoundécanoïque (AB11) a été suivie dans les mêmes conditions. Dans tous les cas, l'acide undécénoïque (AU) a été utilisé en tant que limiteur de chaîne pour atteindre des masses molaires moyennes en nombre de l'ordre de 3500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les modes opératoires des différentes expériences sont décrits dans l'annexe.

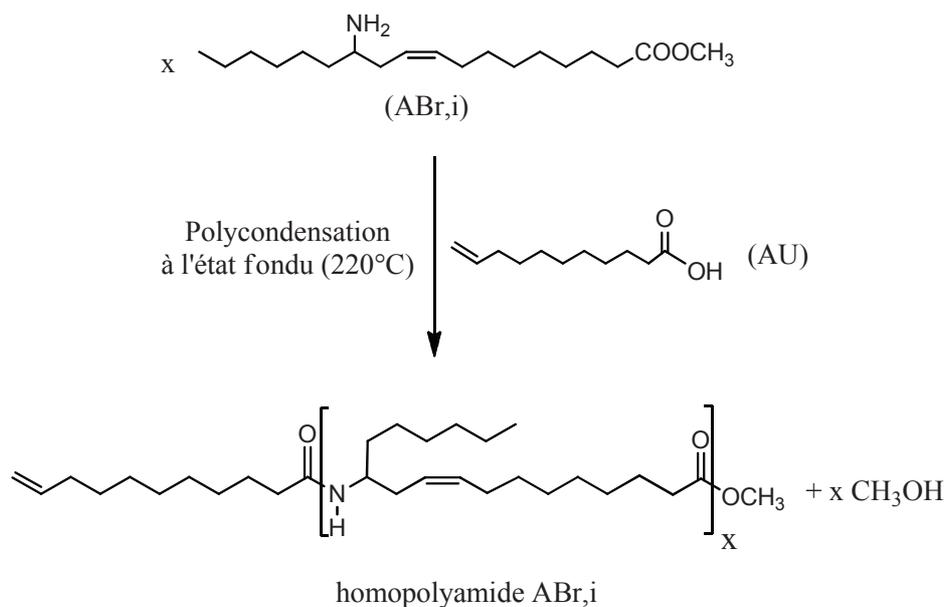


Figure II-20 : Réaction d'homopolymérisation du monomère ABr,i en présence de AU.

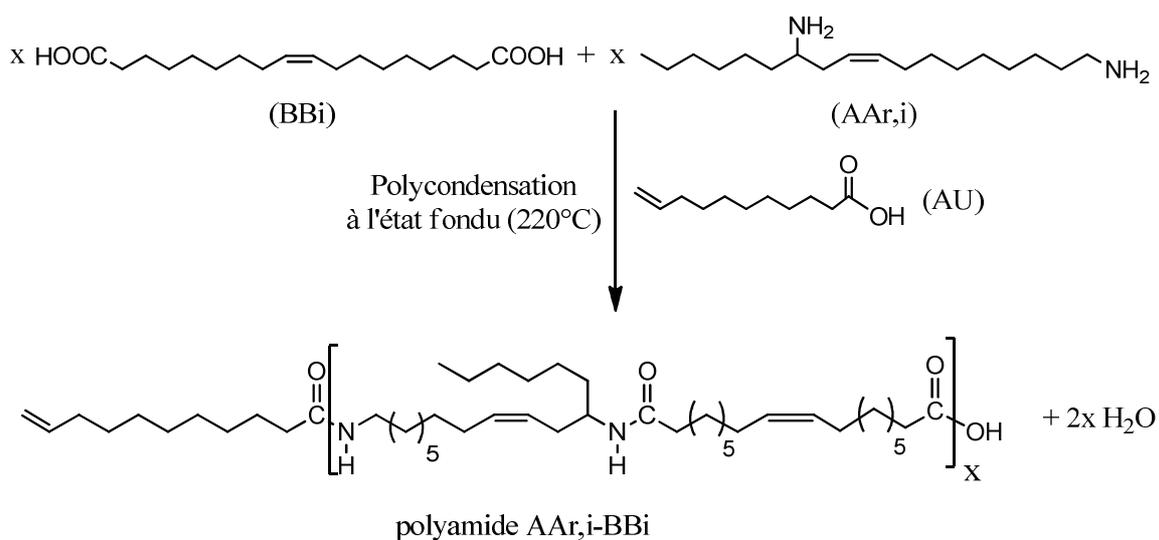


Figure II-21 : Réaction de polycondensation de la diamine AAr,i avec le diacide BBi en présence de AU.

III.2. Caractérisation du diacide BB18i

Outre son caractère biosourcé, l'acide octadéc-9-ène-1,18-dioïque a été choisi pour son insaturation éthylénique en vue de l'étape de réticulation sous UV. Ce diacide en C₁₈ monoinsaturé est commercialisé sous le nom d'Arlatone Dioic DCA[®] et a été gracieusement fourni par la société Uniqema. Il est obtenu par réaction de métathèse de l'acide oléique¹⁰ (Figure II-22).

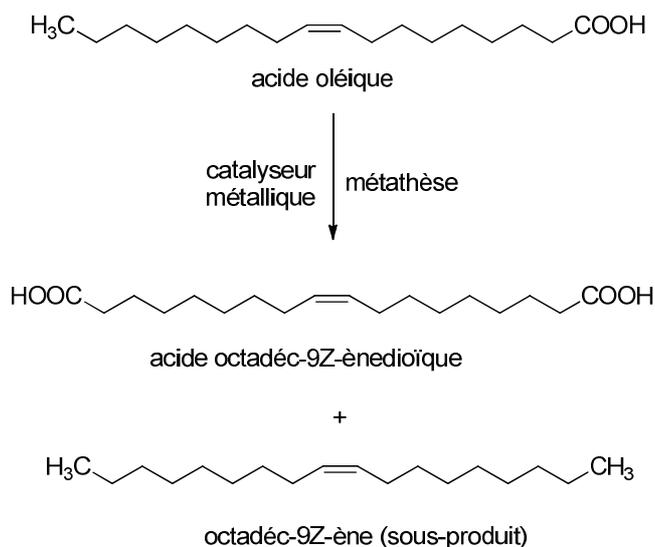


Figure II-22 : Synthèse de l'acide octadéc-9-ène-1,18-dioïque par métathèse.

Ce produit étant très peu connu, nous avons procédé à plusieurs caractérisations (RMN, IRTF, spectrométrie de masse et GC-MS) afin de déterminer sa composition exacte et son degré de pureté.

III.2.1. Analyse par RMN ¹H

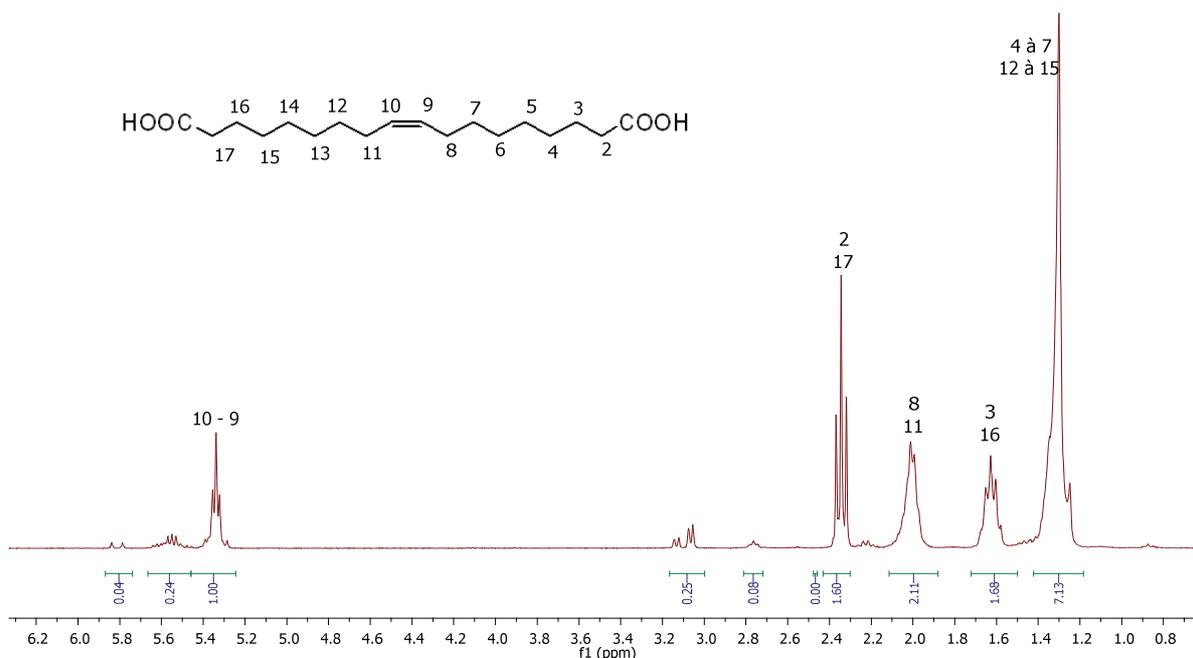


Figure II-23 : Spectre RMN ¹H de l'Arlatone Dioic DCA[®].

L'analyse par RMN ^1H (Figure II-23) révèle la présence des protons des carbones en α et β de la fonction acide carboxylique, respectivement à 2,34 et 1,62 ppm, ainsi que la présence des protons caractéristiques d'une double liaison sur une chaîne carbonée à 5,35 ppm. Cependant, ce spectre montre également la présence de protons de type méthylique à 0,87 ppm laissant supposer la présence d'autres molécules à extrémités méthyle et un massif à 2,76 ppm correspondant à la présence des CH_2 entre deux doubles liaisons, ce qui laisse penser à la présence de molécules diinsaturées.

Afin de déterminer de façon plus précise la nature des différents constituants de ce produit commercial, celui-ci a été analysé en spectrométrie de masse.

III.2.2. Analyse par spectrométrie de masse

III.2.2.1. Analyse par ESI-MS

L'Arlatone Dioic DCA[®] a été analysé après ionisation electrospray en mode négatif après solubilisation dans l'acétonitrile (Annexe). Avec cette technique, seules les molécules contenant une fonction acide sont ionisées en ions carboxylate et peuvent donc être détectées (Tableau II-2). En supposant un facteur de réponse ionique identique pour toutes les espèces détectées, nous pouvons déterminer le pourcentage d'espèces acides présentes dans le produit commercial.

Tableau II-2 : Pourcentage et nature des acides présents dans l'Arlatone Dioic DCA[®].

Ions (m/z)	Proportion (%)	Espèce correspondante
281	2,0	acide oléique
309	21,9	diacide en C_{18} diinsaturé
311	76,1	diacide en C_{18} monoinsaturé

Dans le but d'identifier les autres molécules ne renfermant pas de fonction acide, nous avons procédé à l'analyse par GC-MS.

III.2.2.2. Analyse par GC-MS

L'Arlatone Dioic DCA[®] a été analysé par GC-MS après méthylation par BF_3 dans le méthanol (Annexe) pour éviter la rétention des acides carboxyliques sur la colonne chromatographique. Le chromatogramme montre un nombre important d'espèces pour différents temps de rétention (Figure II-24).

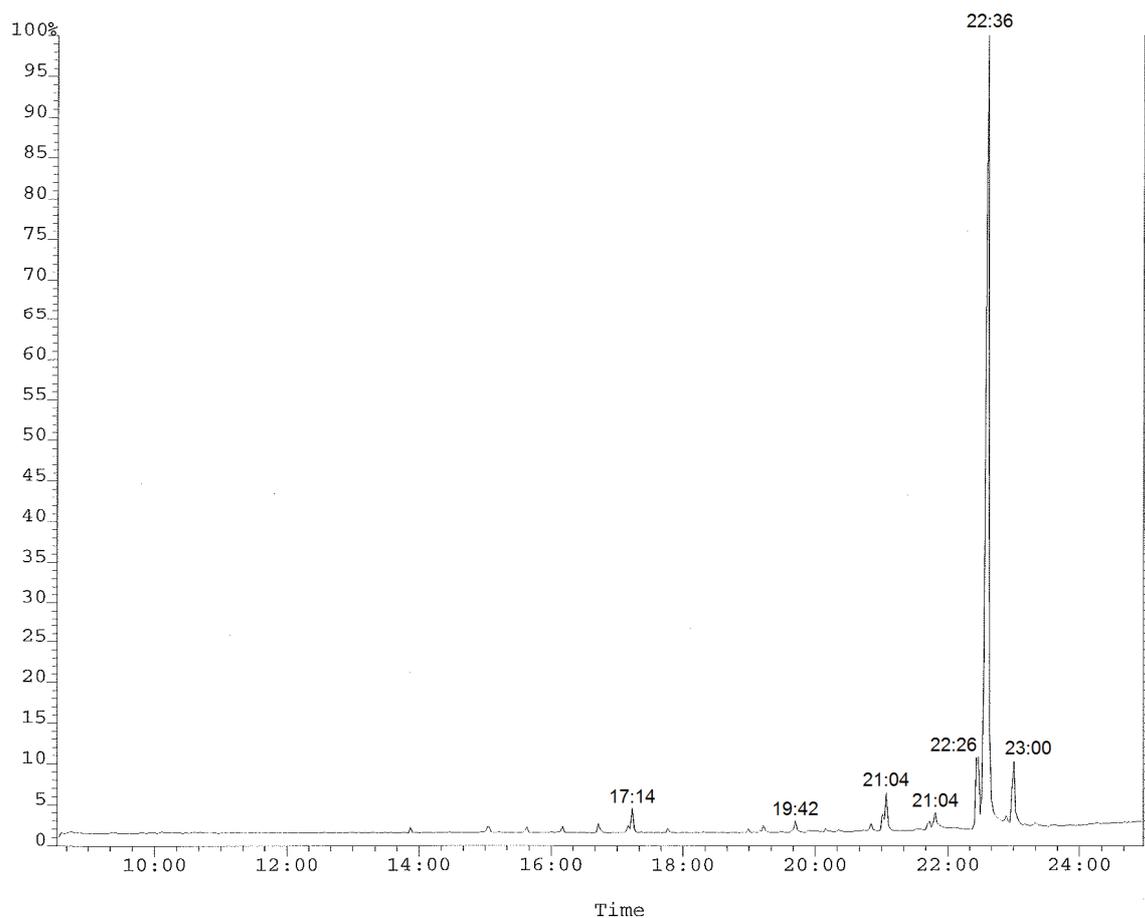


Figure II-24 : Chromatogramme issu de l'analyse GC-MS de l'Arlatone Dioic DCA[®].

L'analyse en spectrométrie de masse sous ionisation électronique (EI-MS) réalisée sur chaque espèce a permis d'identifier chacune de ces espèces et l'intégration des signaux de GC a permis de calculer la proportion relative de chacune d'entre elles en supposant un facteur de réponse ionique identique pour toutes les espèces détectées (Tableau II-3).

Les résultats montrent que l'Arlatone Dioic DCA[®] n'est pas pur. Toutefois, la présence dans ces impuretés, majoritairement de type diacide, pourrait contribuer à la désorganisation de la structure des chaînes polyamide à base d'Arlatone Dioic DCA[®], provoquant une diminution de la température de fusion.

Tableau II-3 : Résultats de GC-MS après estérification de l'Arlatone Dioic DCA®.

Temps de rétention	m/z	Proportion (%)	Nature
13 min 52 s	216	0,5	nonanedioate de méthyle
15 min 02 s	230	0,6	décanedioate de méthyle
16 min 01 s	244	0,6	undécanedioate de méthyle
17 min 14 s	258	2,4	dodécanedioate de méthyle
19 min 14 s	286	0,7	tétradécanedioate de méthyle
19 min 42 s	296	1,0	oléate de méthyle
20 min 50 s	312	0,7	hexadécènedioate de méthyle
21 min 01 s	312 + 252 (coélution)	1,8	hexadécènedioate de méthyle + hexadécadiène
21 min 04 s	314	3,5	hexadécanedioate de méthyle
22 min 26 s	338	6,7	octadécadiènedioate de méthyle
22 min 35 s	340	75,6	octadécènedioate de méthyle
23 min 00 s	338	5,9	octadécadiènedioate de méthyle isomère du 22 min 26 s

III.3. Calcul de la quantité de limiteur de chaîne

La quantité de limiteur de chaîne (AU) a été calculée de façon à obtenir des polyamides de $\overline{Mn}_{théo}$ de l'ordre de 3500 g.mol⁻¹ avec un degré d'avancement égal à 1, selon la relation suivante :

$$n_{AU} = \text{nombre de chaînes de polymère} = \frac{\text{masse de polymère sans AU}}{\overline{Mn} - M_{AU}}$$

Pour les polymères de type AA, BB :

$$n_{AU} = \frac{n_{AA,BB} \cdot M_{AA,BB}}{\overline{Mn}_{théo} - M_{AU}}$$

Pour les polymères de type AB :

$$n_{AU} = \frac{n_{AB} \cdot M_{AB}}{\overline{Mn}_{théo} - M_{AU}}$$

avec n_{AU} = nombre de moles de AU

n_{AB} = nombre de moles de motifs de type AB = nombre de moles du monomère de type AB

$n_{AA,BB}$ = nombre de moles de motifs de type AA, BB = nombre de moles du monomère de type AA = nombre de moles du monomère de type BB

M_{AU} = masse molaire de AU

M_{AB} = masse molaire du motif AB

$M_{AA,BB}$ = masse molaire du motif AA, BB

$\overline{Mn}_{théo}$ = masse théorique visée de l'ordre de $3500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III.4. Méthodes de suivi des cinétiques de polycondensation

III.4.1. Détermination des \overline{Mn} par RMN ^1H

Les polyamides ne sont pas solubles dans les solvants usuels. De ce fait, pour l'analyse RMN ^1H , nous avons procédé à une dérivation chimique. Le principe de la modification des polyamides consiste à rompre les liaisons hydrogène interchaînes en faisant réagir les fonctions amide de la chaîne avec de l'anhydride trifluoroacétique (ATFA) (Figure II-25). Pelisson¹¹ préconise une quantité importante d'ATFA afin d'obtenir un taux de modification quantitatif.

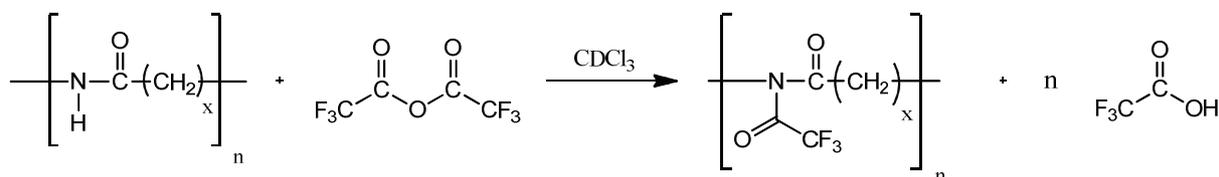


Figure II-25 : Réaction de trifluoroacétylation d'un polyamide en vue d'une analyse RMN.

La modification chimique a été réalisée directement dans le tube RMN, l'ATFA et l'acide trifluoroacétique formé ne perturbant pas le spectre.

Pour une même synthèse, nous avons analysé trois échantillons différents afin de vérifier l'homogénéité du produit. Dans chaque tube RMN, on a introduit environ 10 mg du polymère auxquels on a ajouté 0,2 mL d'anhydride trifluoroacétique et 0,7 mL de chloroforme deutéré CDCl_3 . Après avoir laissé le mélange 24h à température ambiante, les échantillons ont été analysés par RMN ^1H avec un temps de relaxation de 10 s. (Annexe). Des exemples de spectres RMN ^1H de polyamides de type AA/BB et AB sont reportés Figures II-26, II-27 et II-28.

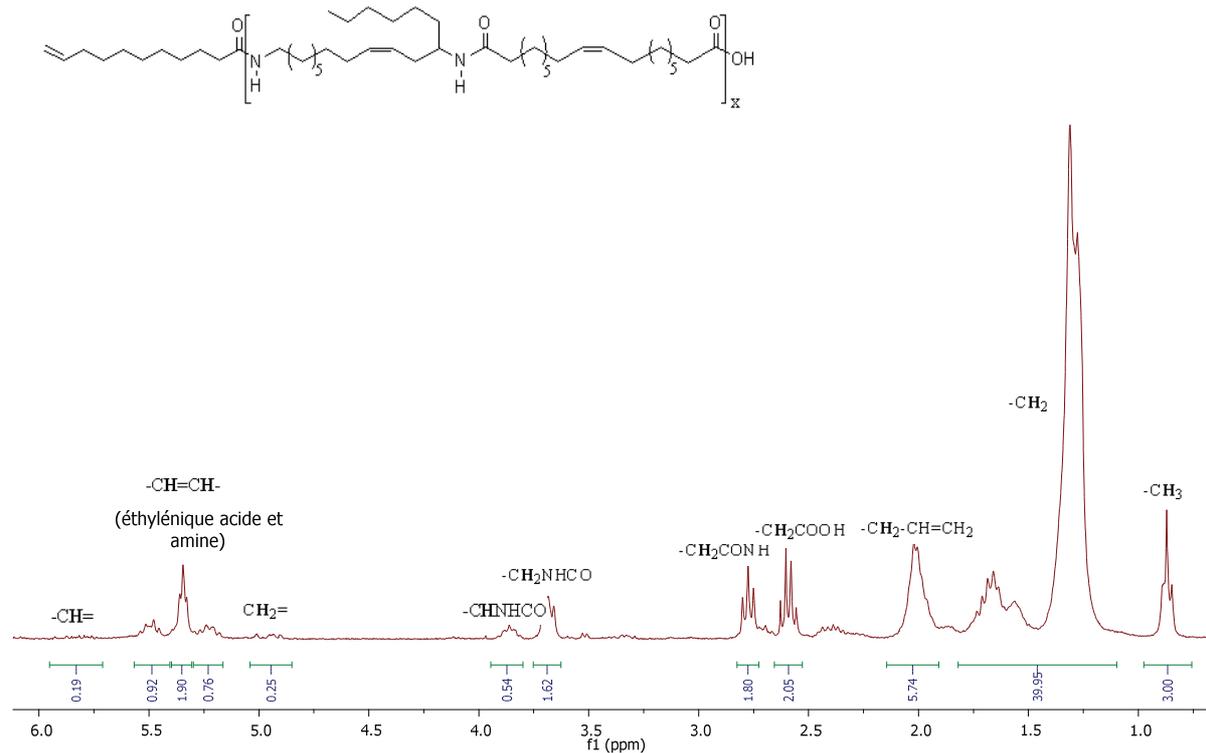


Figure II-26 : Spectre RMN ¹H du prépolyamide à base des monomères AA12r,i et BB18i à t = 150 min.

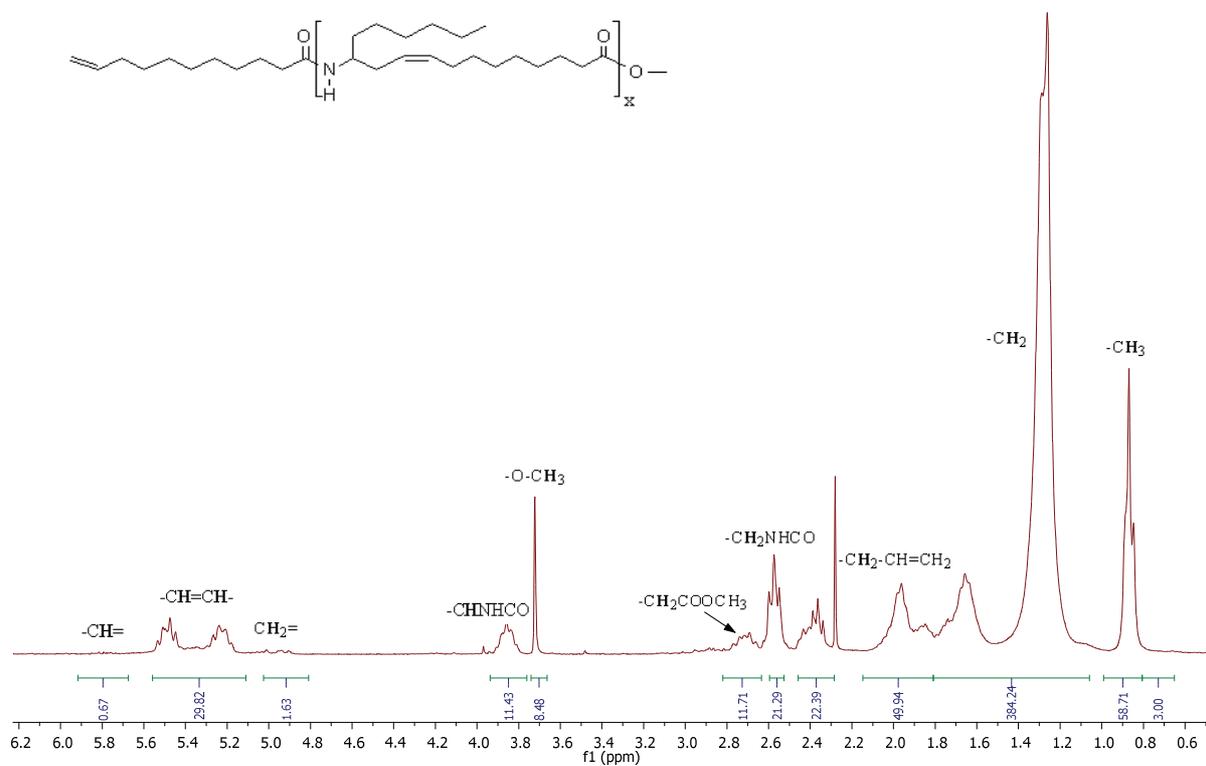


Figure II-27 : Spectre RMN ¹H du prépolyamide à base du monomère AB12r,i à t = 240 min.

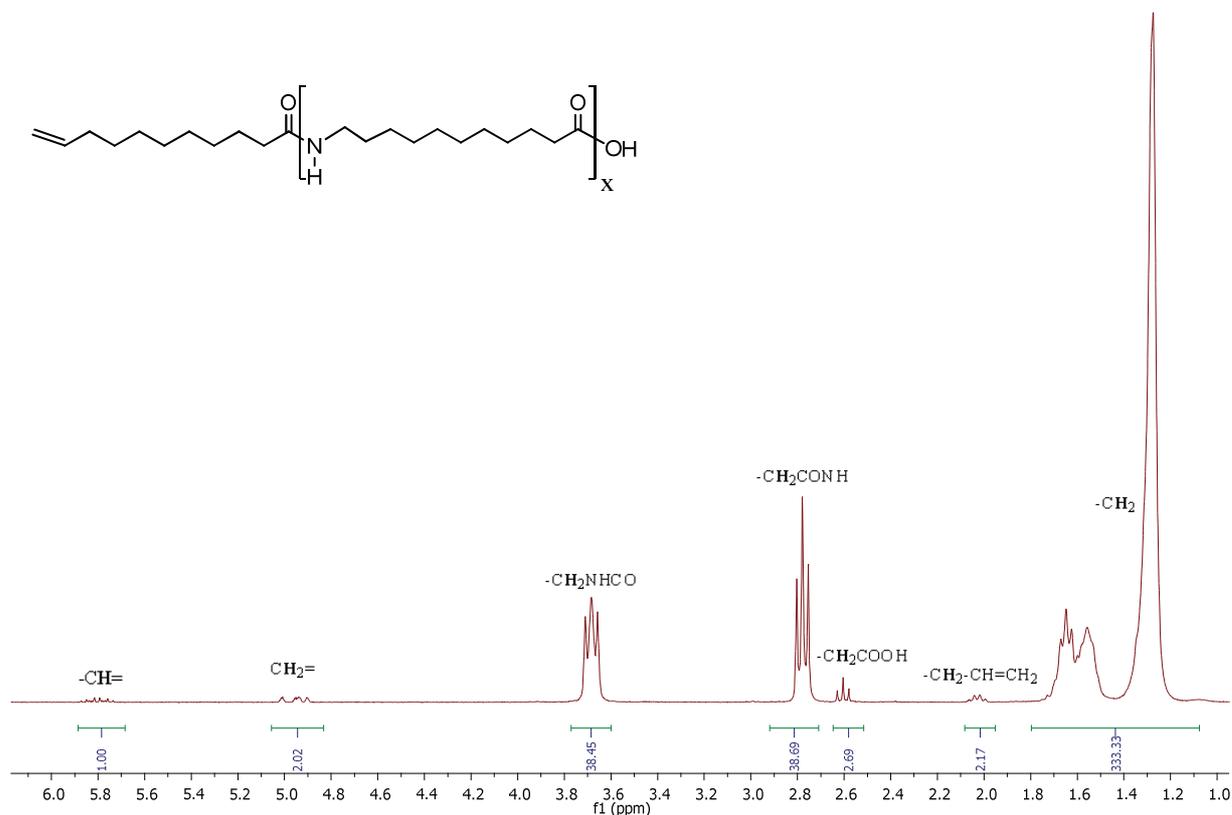


Figure II-28 : Spectre RMN ^1H du prépolyamide à base du monomère AB11 à $t = 150$ min.

Pour le polyamide de type AA, BB et le polyamide de type AB à base de l'acide 11-aminoundécanoïque, la masse molaire moyenne a été déterminée à partir des intégrations des différents groupements présents dans le polymère selon la formule générale suivante :

$$\overline{M_n} = \frac{\text{Masse totale}}{\text{Nombre de chaînes}} = \frac{\sum \frac{\text{Int}_i}{\text{Nombre de H de } i} \times M_i}{\frac{1}{2} (\text{Nombre d'extrémités de chaînes du polymère})}$$

où i correspond au groupement considéré ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{NHCO}-$, $-\text{CH}_2\text{CONH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) ;

Int_i est l'intégration du pic RMN ^1H du groupement i considéré ;

M_i est la masse molaire du groupement i considéré.

Ainsi, pour le polyamide de type AA, BB, la formule devient :

$$\overline{Mn} = \frac{\frac{\text{Int}_{\text{CH}_2=\text{CHCH}_2} \times 14 + \text{Int}_{\text{CH}_2=} \times 14}{2} + \text{Int}_{\text{CH}=} \times 13 + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2} \times 14}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2\text{COOH}} \times 59}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2 \text{ en } \alpha \text{ de CONH}} \times 14 + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{NHCO}} \times 57}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2\text{NH}_2} \times 30}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}=\text{CH}} \times 26}{2} + \text{Int}_{\text{CH } \alpha \text{ en de NHCO}} \times 13}{\frac{1}{2} \left(\frac{\text{Int}_{\text{CH}_2=} + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{COOH}} + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{NH}_2}}{2} \right)}$$

tandis que pour le polyamide de type AB à base de l'acide 11-aminoundécanoïque, la formule précise est :

$$\overline{Mn} = \frac{\frac{\text{Int}_{\text{CH}_2=\text{CHCH}_2} \times 14 + \text{Int}_{\text{CH}_2=} \times 14}{2} + \text{Int}_{\text{CH}=} \times 13 + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2} \times 14}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2\text{COOH}} \times 59}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2 \text{ en } \alpha \text{ de CONH}} \times 14 + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{NHCO}} \times 57}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2\text{NH}_2} \times 30}{2}}{\frac{1}{2} \left(\frac{\text{Int}_{\text{CH}_2=} + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{COOH}} + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{NH}_2}}{2} \right)}$$

Dans le cas du polyamide de type AB à base de l'aminoester ramifié (AB12r,i), la \overline{Mn} a également été déterminée à partir des intégrations des différents groupements présents dans le polymère selon la formule suivante :

$$\overline{Mn} = \left(\frac{\text{Int}_{\text{CH}_3}}{\text{Int}_{\text{OCH}_3}} \times M_{\text{motif}} \right) + M_{\text{OCH}_3} + (M_{\text{AU}} - M_{\text{OH}})$$

où Int_i est l'intégration du pic RMN ^1H du groupement i considéré ;

M_{motif} est la masse molaire du motif AB ;

M_i est la masse molaire du groupement i considéré.

Les résultats de ces calculs sont représentés dans les Tableaux II-4, II-5 et II-6.

III.4.2. Dosage des fonctions acide et amine résiduelles

Les fonctions acide résiduelles présentes en extrémités de chaîne des polyamides ont été dosées à chaud dans l'alcool benzylique par une solution de potasse alcoolique (Annexe). Le nombre de fonctions acide par gramme de polymère a été déterminé selon la formule suivante :

$$N_{\text{COOH résiduel}} = \frac{C_{\text{KOH}} \times (V_{\text{éq}} - V_{\text{blanc}})}{m_{\text{polymère}}} = X \text{ (éq.g}^{-1}\text{)}$$

avec $V_{\text{éq}}$ = volume équivalent

V_{blanc} = volume du dosage de l'alcool benzylique seul

C_{KOH} = concentration de la solution titrante de KOH

$m_{\text{polymère}}$ = masse de polymère dosé.

Les fonctions amine résiduelles ont été dosées par l'acide perchlorique (HClO_4) après solubilisation à chaud dans un mélange phénol / méthanol (Annexe). Le nombre de fonctions amine par gramme de polymère a été déterminé selon la formule suivante :

$$N_{\text{NH}_2 \text{ résiduelle}} = \frac{C_{\text{HClO}_4} \times (V_{\text{éq}} - V_{\text{blanc}})}{m_{\text{polymère}}} = Y \text{ (éq.g}^{-1}\text{)}$$

avec $V_{\text{éq}}$ = volume équivalent

V_{blanc} = volume du dosage du mélange phénol / méthanol seul

C_{HClO_4} = concentration de la solution titrante de HClO_4

$m_{\text{polymère}}$ = masse de polymère dosé.

Les \overline{Mn} des polyamides de type AA-BB à base de la diamine AA12r,i et du diacide BB18i ainsi que ceux des homopolyamides à base de AB11 ont également été déterminées à partir des résultats des dosages. Ainsi, la \overline{Mn} a été calculée par les formules suivantes :

$$\overline{Mn} = \frac{1}{X+Y} \text{ (g.mol}^{-1}\text{)} \text{ pour les polyamides de type AA,BB}$$

$$\overline{Mn} = \frac{1}{X} \text{ (g.mol}^{-1}\text{)} \text{ pour les polyamides à base de type AB}$$

Les polyamides de type AB à base de l'aminoester AB12r,i ne présentant que des extrémités ester et éventuellement des extrémités amine (conversion partielle), leur \overline{Mn} par la technique du dosage n'a pas pu être déterminée.

Les résultats de ces calculs sont représentés dans les Tableaux II-4 et II-6.

III.4.3. Détermination des \overline{Mn} par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

Les polyamides n'étant pas solubles dans les solvants usuels de la CES, une dérivatisation par ajout de 0,7 mL d'anhydride trifluoroacétique (ATFA), dans le dichlorométhane a été nécessaire. La réaction est conduite pendant une nuit à température ambiante. Ensuite, l'excès d'ATFA et l'acide trifluoroacétique formé à l'issue de la réaction sont évaporés avec le solvant. Enfin, les polyamides dérivatisés sont solubilisés dans le dichlorométhane puis analysés par CES (Annexe). Les résultats de ces analyses sont représentés dans les Tableaux II-4, II-5 et II-6.

III.5. Evolution des \overline{Mn} et des fonctions résiduelles en fonction du temps de réaction

Pour les trois réactions de polycondensation étudiées, l'évolution dans le temps des \overline{Mn} , déterminées par les différentes techniques évoquées précédemment, ainsi que l'évolution des pourcentages des fonctions acide et amine résiduelles sont reportées dans les Tableaux II-4, II-5 et II-6 et dans la Figure II-29.

Tableau II-4 : Suivi cinétique de la polycondensation de la diamine AA12r,i avec le diacide BB18i en présence de AU : évolutions en fonction du temps des pourcentages des fonctions amine et acide résiduelles et des Mn déterminées par différentes techniques.

Temps (min)	% amine résiduelle	% acide résiduel	Mn (g.mol ⁻¹)			Ip
			RMN ¹ H	Dosage	CES	
0	100	100	780	190	665	1,1
30	37,5	24,7	850	800	3160	1,8
60	14,1	24,1	940	820	3630	1,9
90	5,8	21,6	1150	910	4760	1,9
120	5,2	14,8	1340	1360	4720	2,0
180	6,3	9,5	1530	2180	4750	1,9
240	2,4	8,1	2340	2550	5150	2,1
360	2,3	7,9	2420	2610	4980	2,2

Tableau II-5 : Suivi cinétique de la polycondensation du monomère AB12r,i en présence de AU : évolutions en fonction du temps du pourcentage de fonctions amine résiduelles et des Mn déterminées par différentes techniques

Temps (min)	% amine résiduelle	Mn (g.mol ⁻¹)		Ip
		RMN ¹ H	CES	
0	100	610	640	1,3
30	/	1190	780	1,7
60	13,5	1200	860	1,7
90	9,4	920	1160	1,7
120	20,0	1170	1330	1,9
150	13,1	1390	1480	1,9
180	12,5	1870	1660	2,1
240	12,0	2130	1740	2,0
360	9,6	2040	1760	1,8

Tableau II-6 : Suivi cinétique de la polycondensation du monomère AB11 en présence de AU : évolutions en fonction du temps des pourcentages des fonctions amine et acide résiduelles et des Mn déterminées par différentes techniques.

Temps (min)	% amine résiduelle	% acide résiduel	Mn (g.mol ⁻¹)			Ip
			RMN ¹ H	Dosage	CES	
0	100	100	250	160	760	1,0
5	6,1	25,7	860	/	2250	2,0
15	4,9	10,7	2110	1870	5660	1,8
30	1,4	10,3	2300	1930	6080	1,6
45	0,8	8,3	2920	2410	6380	1,7
60	0,6	7,5	3510	2660	7260	1,9
75	0,6	8,4	3290	2380	9130	1,8
90	0,6	7,4	3470	2700	/	/
105	0,6	7,5	3420	2660	10430	1,8
120	0,6	7,3	3460	2730	/	/
135	0,6	7,5	3360	2670	/	/
150	0,5	6,7	3730	2960	10790	1,8

Comme attendu, les résultats révèlent une augmentation progressive de la masse molaire au cours du temps. Du fait de l'utilisation d'une courbe d'étalonnage simple (étalons PMMA) en chromatographie d'exclusion stérique pour déterminer les masses molaires moyennes des polymères, les valeurs des \overline{Mn} obtenues ne sont pas absolues. Ces valeurs présentent un écart important avec les \overline{Mn} absolues déterminées par RMN ^1H et par dosage acido-basique des extrémités de chaîne. Par ailleurs, l'écart entre les \overline{Mn} mesurées par ces deux dernières techniques est imputable à leurs erreurs systématiques ou incertitudes sur les mesures.

On peut également observer que la masse molaire moyenne souhaitée, d'environ 3500 g.mol^{-1} , n'a été atteinte que pour le polyamide à base d'AB11 après 2 heures de réaction. En effet, des plateaux à 2100 g.mol^{-1} et 2400 g.mol^{-1} ont été obtenus pour le polyamide à base d'AB12r,i et le polyamide à base de AA12r,i et BB18i, respectivement. Ce manque de réactivité peut s'expliquer par la présence d'une chaîne hexyle en α de la fonction amine dans le cas de l'aminoester (AB12r,i) et de la diamine (AA12r,i). En effet, en raison de l'encombrement stérique dû à la présence de ces ramifications, la polycondensation de ces monomères est plus difficile par rapport à celle de AB11.

Par ailleurs, étant donné qu'une seule fonction amine sur deux est affectée par la ramification dans le cas de la diamine AA12r,i, un rendement de polycondensation plus élevé a été obtenu par rapport au cas de l'aminoester AB12r,i, ce qui est en cohérence avec les masses aux plateaux sur les courbes de suivis cinétiques. De plus, les résultats des dosages acido-basiques des fonctions amine résiduelles révèlent qu'à la fin de la réaction, 10% des fonctions amine n'ont pas réagi dans le cas de l'aminoester ramifié (AB12r,i), contre 5% dans le cas de la diamine ramifiée (AA12r,i).

Enfin, le plateau de masse dans le cas de AA12r,i est atteint plus rapidement. Ce comportement pourrait être expliqué par une réactivité des fonctions amine plus élevée à l'égard des fonctions acide qu'à l'égard des fonctions ester.

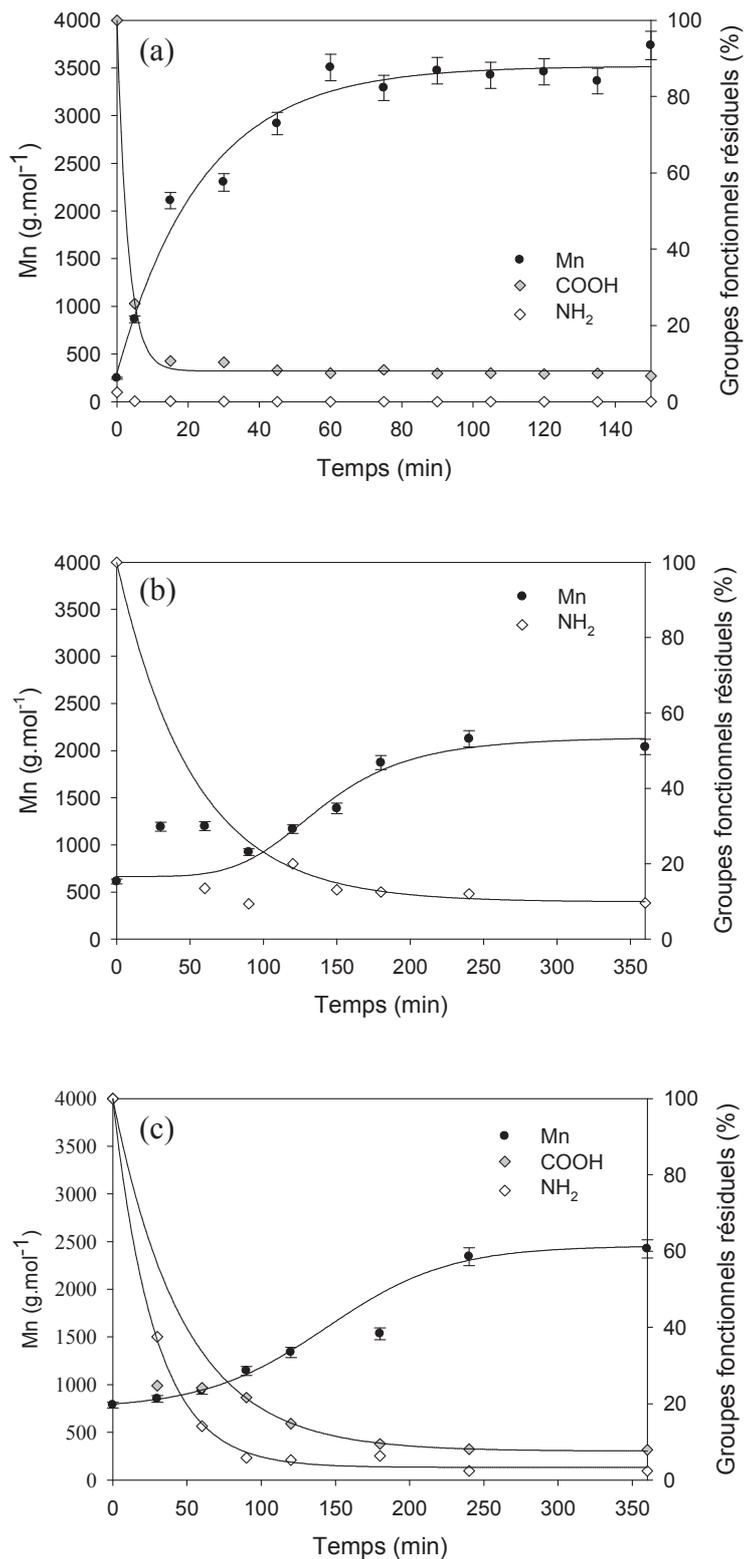


Figure II-29 : Evolution de \overline{Mn} (RMN) et des pourcentages en groupements acide et amine résiduels en fonction du temps de polycondensation, en présence de AU, de : (a) AB11 ; (b) AB12r,i ; (c) AA12r,i avec BB18i.

Conclusion

Dans le cadre de ce travail, deux nouveaux monomères biosourcés précurseurs de polyamides ont été élaborés avec succès à partir du ricinoléate de méthyle. Le premier monomère est une diamine ramifiée et insaturée, l'octadéc-9-èn-1,12-diamine, préparée en quatre étapes avec un rendement global de 55%. Le deuxième monomère est un aminoester ramifié et insaturé, le 12-amino-12-hexyl-dodéc-10-énoate de méthyle, préparé en trois étapes avec un rendement global de 66%. Ces deux monomères ont la particularité d'être porteurs d'une ramification sous la forme d'une chaîne hexyle en α d'une fonction amine et d'une double liaison éthylénique sur la chaîne principale à 12 atomes de carbone. Les structures chimiques de ces nouveaux monomères ont été mises en évidence par diverses techniques, à savoir RMN ^1H , RMN ^{13}C , IRTF, GC-MS et EI-MS.

La réactivité de ces nouveaux monomères a été étudiée en polycondensation en présence de l'acide undécénoïque (AU) comme limiteur de chaîne. Des suivis cinétiques de l'homopolycondensation de l' aminoester ramifié et de la polycondensation de la diamine ramifiée avec l'octadéc-9-ène-1,18-dioïque, un diacide commercial biosourcé, ont été réalisés en masse à 220°C. Un suivi cinétique de la polycondensation de l'acide 11-amino undécénoïque (AB11) a été réalisé dans les mêmes conditions en tant que référence. Cette étude a essentiellement démontré que l'encombrement stérique autour de la fonction amine, dû à la chaîne hexyle en α de cette fonction, limite sa réactivité. Le pourcentage de fonctions amine résiduelles à la fin de la polycondensation est de 10% dans le cas de l' aminoester ramifié et de 5% dans le cas de la diamine ramifiée.

Dans la suite de ce manuscrit, nous allons utiliser plus particulièrement la diamine ramifiée dans la synthèse de nouveaux copolyamides insaturés.

Références bibliographiques

- ¹ Eissen M., Metzger J.O., Schmidt E., Schneidewind U., 10 years after Rio-concepts on the contribution of chemistry to a sustainable development, *Chem. Int. Ed.*, **41** (2002) 414-436.
- ² Karlheinz H., Cognis Deutschland GmbH, Düsseldorf, Germany, "Fats and Oil as Oleochemical Raw Materials", *Pure Appl. Chem.*, **72** (2000) 1255-1264.
- ³ Binder R.G., Applewhite T.H., Kohler G.O., Goldblatt L.A., Chromatographic analysis of seed oils. Fatty acid composition of castor oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **39** (1962) 513-517.
- ⁴ Maisonneuve L., Lebarbé T., Grau E., Cramail H., Structure-properties of fatty acid-based thermoplastics as synthetic polymer mimics, *Polym.Chem.*, **22** (2013) 5472-5517.
- ⁵ Ogunnyi D.S., Odetoye T.E., Olatenji G.A., Castor oil: a vital industrial raw material, *Bioresource Technology*, **9** (2006) 1086-1091.
- ⁶ Encinar J.M., González J.F., Martínez G., Sánchez N., González C.G., Synthesis and characterisation of biodiesel obtained from castor oil transesterification, ICREPQ'11., Spain (2010).
- ⁷ Devaux J.F., Martino-Gauchi G., Balouin J.Y., Iafate P., Procédé de transestérification d'huiles hydroxylées, EP2344615 B1 (2013).
- ⁸ Site internet : <http://www.greenetvert.fr>, un biodiesel à base d'huile de ricin qui fonctionne même en Antarctique, consulté le 12 novembre 2013
- ⁹ Mutlu H., Meier M.A.R., Castor oil as a renewable resource for the chemical industry, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **112** (2010) 10-30.
- ¹⁰ Ngo H.L., Jones K., Foglia A.T., Metathesis of unsaturated fatty acids: synthesis of long-chain unsaturated- α,ω -dicarboxylic acids, *JAACS*, **7** (2006) 629-634.
- ¹¹ Pelisson B., Vieillissement du polyamide-11 en présence d'huiles brutes et en température, Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen, 1986.

CHAPITRE 3

Synthèse et caractérisation de
copolyamides biosourcés
photoréticulables

Introduction

Dans le cadre de ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'élaboration de poudres à base copolyamides biosourcés en vue de concurrencer les poudres thermiques à base de PA11 ou PA 12. Ces copolyamides doivent satisfaire à quatre critères :

- ils doivent être biosourcés ;
- ils doivent avoir une faible température de fusion ($T_f < 120^\circ\text{C}$) ;
- ils doivent se présenter à température ambiante sous forme de poudre ;
- ils doivent renfermer des insaturations susceptibles de réagir dans une étape photochimique ultérieure.

Pour ce faire, nous avons opté pour l'élaboration de copolyamides de type AA, BB/AB, constitués de monomères commerciaux ou de synthèse dérivés des huiles végétales, et présentant une faible masse molaire moyenne, la masse molaire d'un polymère et sa température de fusion variant dans le même sens. L'obtention de polymères sous forme de poudre impose néanmoins une masse molaire moyenne en nombre ($\overline{M_n}$) minimale de l'ordre de $7000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Nous avons, de plus, choisi d'intégrer des motifs de répétition très différents au sein de la chaîne macromoléculaire du copolyamide afin d'induire un désordre structural important. La diamine biosourcée synthétisée dans le chapitre précédent sera de ce point de vue particulièrement intéressante de par sa ramification. Ce désordre sera également accentué par l'ajout d'insaturations qui auront, pour autre avantage, de constituer des sites potentiels de réticulation sous UV lors de la mise en œuvre de ces poudres.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la stratégie de synthèse développée pour obtenir ces copolyamides de masse molaire contrôlée. La caractérisation des nouveaux polymères obtenus sera présentée dans une seconde partie.

I. Synthèse de copolyamides de faible T_f

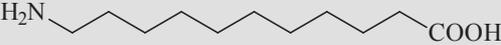
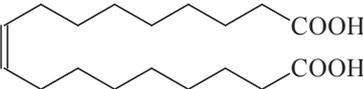
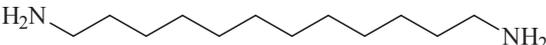
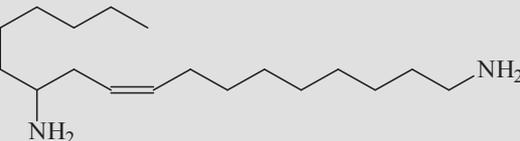
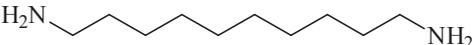
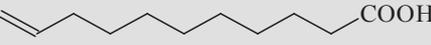
D'après la littérature, la température de fusion d'un copolyamide thermoplastique peut être baissée en augmentant les irrégularités structurales de chaque monomère, irrégularités qui

diminuent les interactions entre chaînes en limitant les liaisons hydrogène.¹ Ainsi, comparé au PA11 qui présente une structure très régulière, la distribution aléatoire des différents motifs monomères sur la chaîne macromoléculaire d'un copolyamide a pour conséquence de diminuer la cristallinité du polyamide et donc de faire baisser sa température de fusion.²

I.1. Choix des monomères

Le Tableau III-1 présente les monomères choisis pour la synthèse des copolyamides.

Tableau III-1 : Monomères choisis pour la synthèse des copolyamides de type AA,BB/AB.

Nom de la molécule	Formule semi-développée	T _f (°C)	Origine
Acide 11-amino-undécanoïque (AB11)		192	Huile de ricin
Acide octadéc-9-èn-1,18-dioïque (BB18i)		57	Huile d'olive
Acide octadéc-1,18-dioïque (BB18s)		125	Pétrole
Dodéc-1,12-diamine (AA12)		69	Pétrole
1-hexyl-dodéc-3-èn-1,12-diamine (AA12r,i)		131	Huile de ricin
Déc-1,10-diamine (AA10)		62	Huile de ricin
Acide undéc-10-énoïque (AU)		25	Huile de ricin

L'acide 11-aminoundécanoïque (AB11) est le monomère constitutif du PA. Il présente une structure linéaire et saturée, et est issu de l'huile de ricin. L'acide octadéc-9-èn-1,18-dioïque (BB18i) est un monomère commercial (Arlatone Dioic DCA[®]), dérivé de l'huile d'olive, dont la caractérisation structurale a été présentée dans le chapitre précédent. Outre son caractère biosourcé, ce monomère a été choisi pour sa longue chaîne linéaire renfermant en son centre une insaturation de type éthylénique. Son homologue saturé (BB18s) a

également été retenu afin de caractériser l'influence de l'insaturation sur les propriétés du copolyamide final. La dodécan-1,12-diamine (AA12) est d'origine fossile mais a été choisie pour sa longueur (12 atomes de C) identique à la longueur de la chaîne principale de la diamine (AA12r,i) synthétisée dans le chapitre précédent. Ces deux diamines se distinguent donc par la présence d'une ramification et d'une double liaison C=C au sein de la chaîne principale pour la diamine (AA12r,i) et la comparaison des propriétés des copolyamides dans lesquelles elles seront insérées permettra de caractériser l'effet de ces irrégularités structurales sur les propriétés des polymères obtenus. L'acide undéc-10-énoïque (AU), issu de l'huile de ricin, a été choisi pour jouer le rôle de limiteur de chaîne. Il offre en outre l'avantage d'apporter une insaturation de type allylique en extrémités des chaînes de polyamide. Enfin, la décan-1,10-diamine (AA10), dérivée de l'huile de ricin, a été retenue pour assurer le rôle d'allongeur de chaîne.

I.2. Procédé de synthèse et conditions opératoires

En s'inspirant des études de N'Negue Mintsu *et al.*,³ l'élaboration des différents copolyamides a été réalisée en deux étapes, ce qui permet un meilleur contrôle de la longueur des chaînes macromoléculaires.

La première étape repose sur la polycondensation de différents comonomères choisis en présence du limiteur de chaîne (AU) introduit en quantité telle qu'il permette de contrôler la \overline{Mn} des polyamides synthétisés et de viser, en particulier, une \overline{Mn} de 3500 g.mol⁻¹ (Figure III-1). La réaction est conduite en masse à 220°C pendant 2h30. Les comonomères utilisés sont systématiquement l'acide 11-aminoundécanoïque (AB11) et l'acide octadéc-9-ène-1,18-dioïque (BB18i). A ces deux monomères, s'ajoute soit la dodécan-1,12-diamine (AA12) conduisant à une gamme de précopolyamides de type AA,BB/AB présentant des chaînes complètement linéaires, soit la diamine ramifiée insaturée biosourcée synthétisée au laboratoire (AA12r,i) conduisant alors à une gamme de précopolyamides de type AA,BB/AB présentant des chaînes ramifiées.

comme agent de couplage. Les polyamides obtenus après cette étape ont une $\overline{Mn} = 7000$ g.mol⁻¹ et sont limités aux deux extrémités par l'acide undéc-10-énoïque comme le montre la Figure III-2.

I.3. Quantités de réactifs

Le diacide (BB18) et la diamine (AA12) ont toujours été introduits dans le milieu réactionnel en quantité stœchiométrique. Les proportions relatives en aminoester (AB11) et en diamine, diacide (AA, BB) ont été modulées de façon à faire varier le nombre de motifs de type AB et AA, BB au sein de la chaîne macromoléculaire.

La quantité de limiteur de chaîne (AU) à ajouter de façon à obtenir des précopolyamides de $\overline{Mn}_{théo}$ autour de 3500 g.mol⁻¹ avec un degré d'avancement égal à 1, est calculée selon la formule suivante :

$$n_{AU} = \text{nombre de chaînes de polymère} = \frac{\text{masse de polymères sans AU}}{\overline{Mn} - M_{AU}}$$

$$n_{AU} = \frac{n_{AA, BB} \cdot M_{AA, BB} + n_{AB} \cdot M_{AB}}{\overline{Mn}_{théo} - M_{AU}}$$

avec n_{AU} = nombre de moles de AU

n_{AB} = nombre de moles de motifs de type AB = nombre de moles du monomère de type AB

$n_{AA, BB}$ = nombre de moles de motifs de type AA, BB = nombre de moles du monomère de type AA = nombre de moles du monomère de type BB

M_{AU} = masse molaire de AU

M_{AB} = masse molaire du motif AB

$M_{AA, BB}$ = masse molaire du motif AA, BB

$\overline{Mn}_{théo}$ = masse théorique visée de l'ordre de 3500 g.mol⁻¹.

Enfin, la quantité de matière de la décan-1,10-diamine (AA10), utilisée pour la réaction de couplage, est calculée de la façon suivante :

$$n_{AA10} = \frac{n_{\text{précopolyamide}}}{2} = \frac{m_{\text{précopolyamide}}}{2 \times \overline{Mn}}$$

Remarque : pendant la réaction de polycondensation, une partie de la diamine AA10 est perdue à cause de sa volatilité. Une analyse RMN des fonctions COOH restantes dans le milieu réactionnel a permis d'estimer cette perte à 10% ; nous avons donc par la suite utilisé un excès de 10% en masse de diamine par rapport à la quantité théorique.

II. Caractérisation des précopolyamides

II.1. Détermination de la \overline{Mn} des différents précopolyamides obtenus

Les masses molaires moyennes des différents précopolyamides obtenus ont été déterminées par RMN ^1H , par dosage des fonctions amine et acide carboxylique résiduelles, et par chromatographie d'exclusion stérique (CES), dans les conditions décrites dans le chapitre précédent.

La masse molaire moyenne par RMN ^1H a été déterminée à partir des intégrations des différents groupements présents dans le polymère, en adaptant la formule générale établie dans le paragraphe III.4. du chapitre précédent aux structures chimiques des précopolyamides élaborés. Ainsi, pour les précopolyamides AA,BB/AB linéaires élaborés à partir de la dodécane-1,12-diamine, le calcul de la \overline{Mn} à partir du spectre RMN ^1H (Figure III-4) est établi selon l'équation suivante :

$$\overline{Mn} = \frac{\frac{\text{Int}_{\text{CH}_2=\text{CHCH}_2} \times 14 + \text{Int}_{\text{CH}_2=} \times 14}{2} + \text{Int}_{\text{CH}=} \times 13 + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2} \times 14}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2\text{COOH}} \times 59}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2 \text{ en } \alpha \text{ de CONH}} \times 14 + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{NHCO}} \times 57}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2\text{NH}_2} \times 30}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}=\text{CH}} \times 26}{2}}{\frac{1}{2} \left(\frac{\text{Int}_{\text{CH}_2=} + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{COOH}} + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{NH}_2}}{2} \right)}$$

Pour les précopolyamides AA,BB/AB ramifiés élaborés à partir de la diamine ramifiée (AA12r,i), le calcul de la \overline{Mn} à partir du spectre RMN ^1H (Figure III-5) est réalisé selon l'équation suivante :

$$\overline{Mn} = \frac{\frac{\text{Int}_{\text{CH}_2=\text{CHCH}_2} \times 14 + \text{Int}_{\text{CH}_2=} \times 14}{2} + \text{Int}_{\text{CH}=} \times 13 + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2} \times 14}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2\text{COOH}} \times 59}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2 \text{ en } \alpha \text{ de CONH}} \times 14 + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{NHCO}} \times 57}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2\text{NH}_2} \times 30}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}=\text{CH}} \times 26}{2} + \text{Int}_{\text{CH} \alpha \text{ en NHCO}} \times 13 + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_3} \times 15}{3}}{\frac{1}{2} \left(\frac{\text{Int}_{\text{CH}_2=} + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{COOH}} + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{NH}_2} \right)}$$

Les valeurs des masses molaires, des précopolymères linéaires et ramifiés, déterminées par les différentes techniques sont reportées dans les Tableaux III-4 et III-5, respectivement.

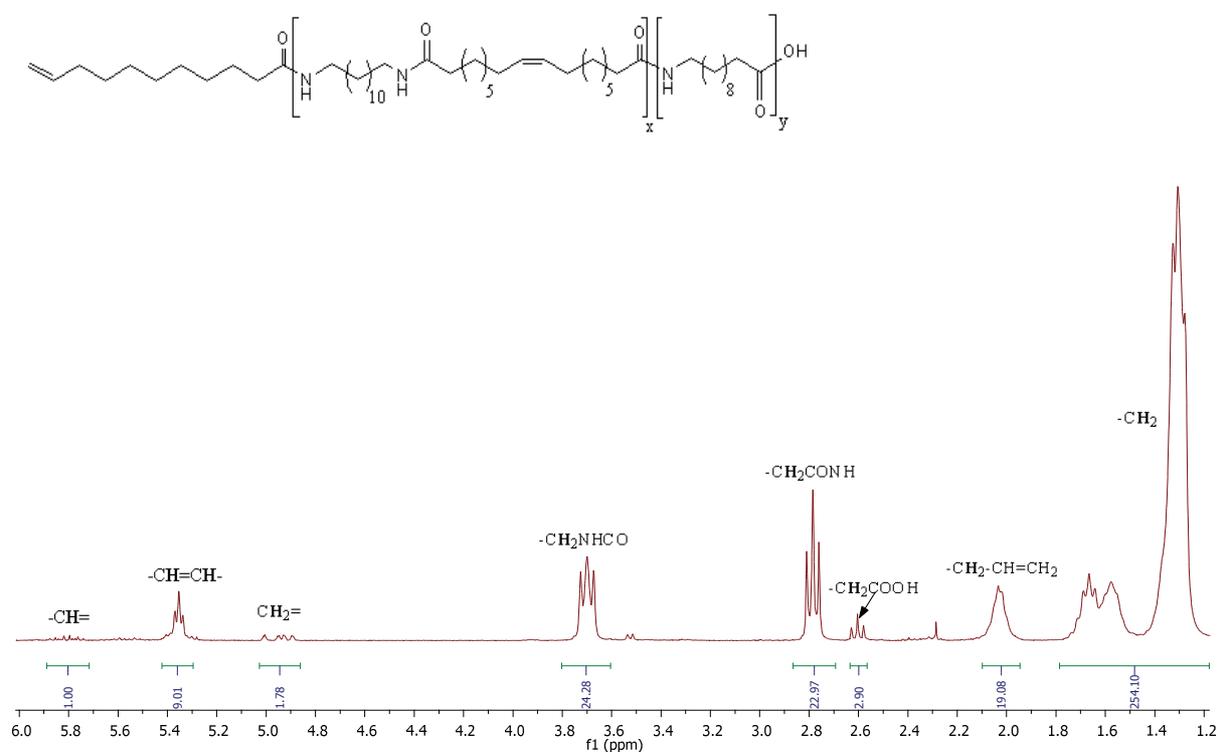


Figure III-4 : Spectre RMN ¹H du prépolyamide AA12, BB18i/AB11 avec x = y = 5.

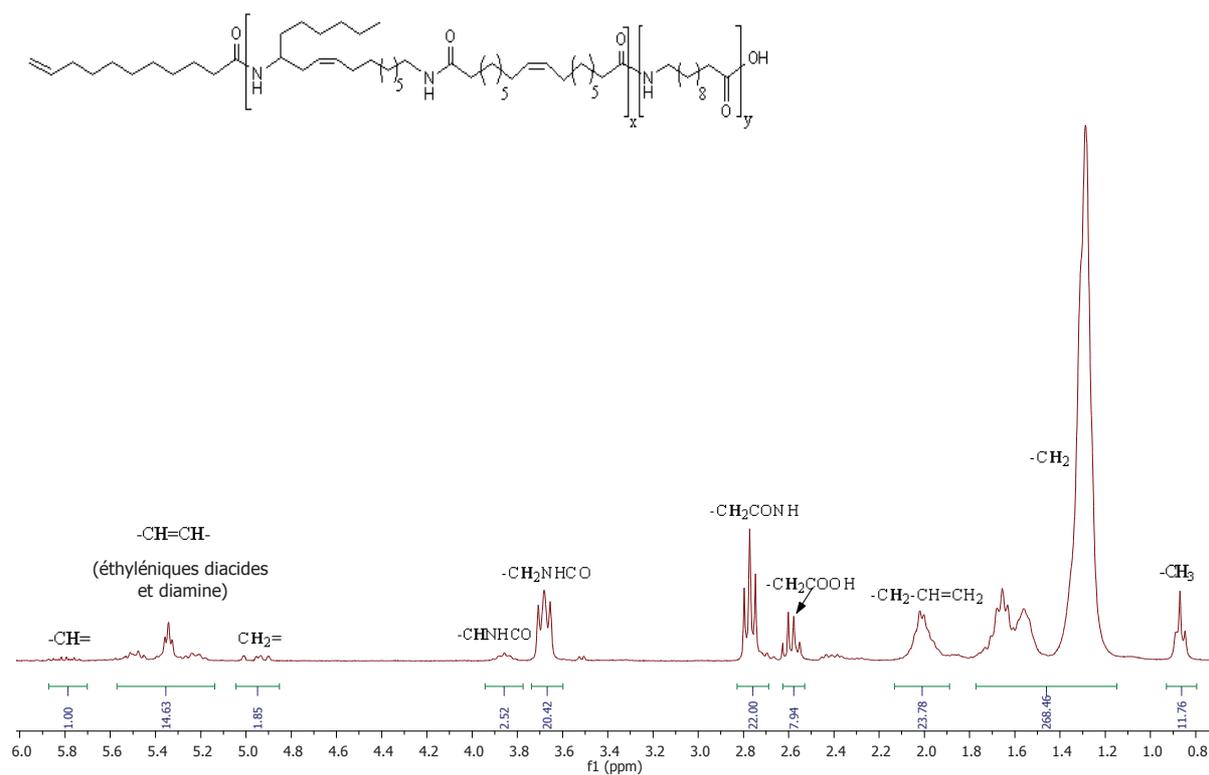


Figure III-5 : Spectre RMN ^1H du prépolyamide AA12*r,i*, BB18*i*/AB11 avec $x = 6$ et $y = 3$.

Tableau III-4 : \overline{Mn} et I_p des différents précopolyamides linéaires.

Précopolyamide n°	1 <i>l</i>	2 <i>l</i>	3 <i>l</i>	4 <i>l</i>	5 <i>l</i>	6 <i>l</i>
Nombre de motifs AA12, BB18 <i>i</i> (x)	7	6	5	4	3	0
Nombre de motifs AB11 (y)	0	3	5	7	9	18
\overline{Mn} théorique (g.mol $^{-1}$)	3300	3400	3400	3200	3300	3500
\overline{Mn} RMN ^1H (g.mol $^{-1}$)	3100	3400	3300	3100	3400	3500
\overline{Mn} dosage acide (g.mol $^{-1}$)	3000	3500	3300	3200	3400	3600
\overline{Mn} (CES) (g.mol $^{-1}$)	7000	7600	6700	6700	8000	5100
I_p	1,9	2,1	1,8	1,8	1,8	1,9

Tableau III-5 : \overline{Mn} et I_p des différents précopolyamides ramifiés.

Précopolyamide n°	1r	2r	3r	4r	5r
Nombre de motifs AA12r,i, BB18i (x)	7	6	5	4	3
Nombre de motifs AB11 (y)	0	3	5	7	9
\overline{Mn} théorique (g.mol ⁻¹)	3300	3100	3400	3600	3300
\overline{Mn} RMN ¹ H (g.mol ⁻¹)	1900	3100	3300	3200	3400
\overline{Mn} dosage acide (g.mol ⁻¹)	2000	3100	3300	3200	3100
\overline{Mn} (CES) (g.mol ⁻¹)	4700	6200	6400	6300	6900
I_p	1,9	2,1	1,8	1,8	1,8

Tout d'abord, nous pouvons constater une bonne concordance entre les \overline{Mn} déterminées par RMN ¹H et celles déterminées par dosage acido-basique. Nous pouvons également constater que les valeurs obtenues sont proches des valeurs théoriques, excepté pour le précopolyamide 1r qui, au bout de 2h30, n'a qu'une masse molaire moyenne de l'ordre de 1900 g.mol⁻¹. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que, dans ce cas, la concentration en ramification est maximale en raison de l'absence du motif AB, ce qui implique que l'influence de la ramification sur la conversion des fonctions amine en α de celle-ci, évoquée dans la partie cinétique du chapitre précédent, est maximale. De ce fait, ce précopolymère n'a pas été retenu pour la synthèse du copolyamide correspondant.

D'autre part, les masses molaires déterminées par CES en équivalent PMMA sont encore une fois plus élevées que celles déterminées par les autres méthodes. Les indices de polymolécularité (I_p) sont de l'ordre de 2, ce qui nous permet de conclure que la réaction de polycondensation est terminée au bout de 2h30 de chauffage.

II.2. Propriétés thermiques des différents précopolyamides

Les précopolyamides linéaires et leurs homologues ramifiés ont été caractérisés par DSC afin de déterminer leurs température (T_f) et enthalpie de fusion (ΔH_f), leurs température (T_c) et enthalpie de cristallisation (ΔH_c) et leur température de transition vitreuse (T_g). Les échantillons ont été soumis à la série de cycles de température suivante :

- montée de 0 à 200°C à 5°C.min⁻¹ ;
- descente de 200 à 0°C à 5°C.min⁻¹ ;
- montée de 0 à 200°C à 5°C.min⁻¹.

II.2.1. Cas des précopolyamides linéaires

Les deux cycles de montée en température donnant des thermogrammes sensiblement voisins, seuls les thermogrammes correspondant à la première montée et à la première descente en température sont présentés sur les Figures III-6 et III-7. Le Tableau III-5 regroupe par ailleurs les valeurs de T_g , T_f , ΔH_f , T_c et ΔH_c mesurées sur les thermogrammes.

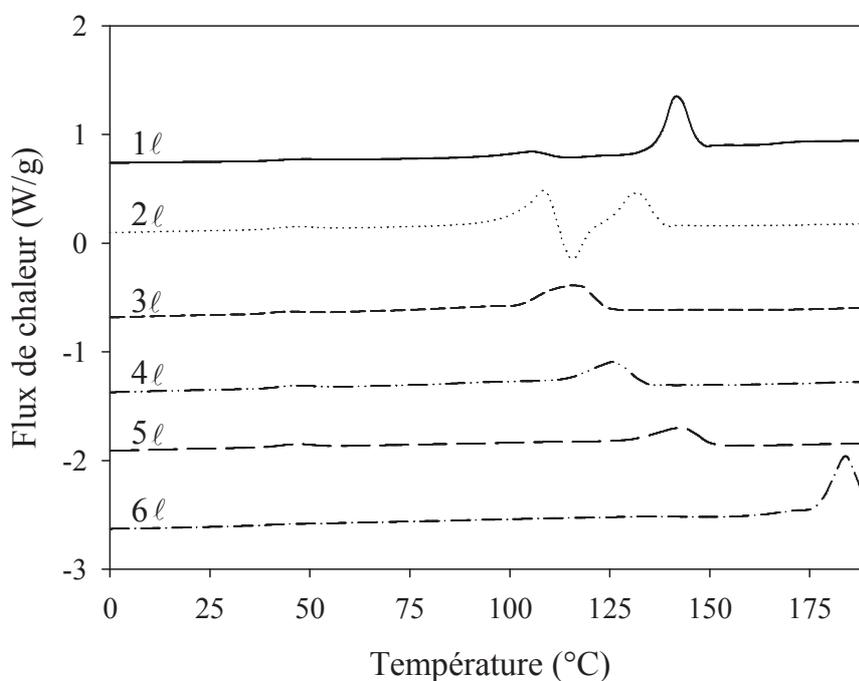


Figure III-6 : Thermogrammes DSC des différents précopolyamides linéaires obtenus lors de la première montée en température à 5°C.min⁻¹.

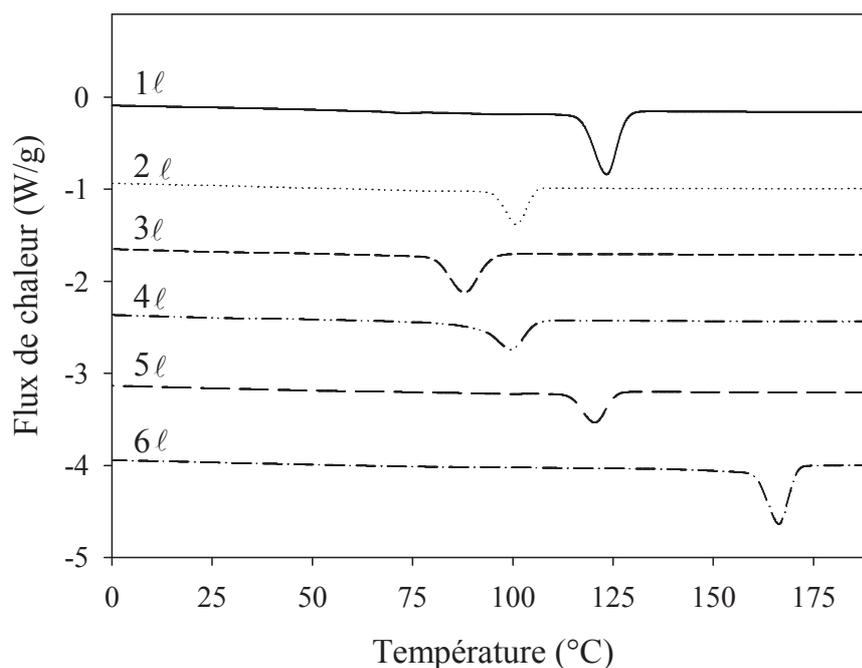


Figure III-7 : Thermogrammes DSC des différents précopolyamides linéaires obtenus lors de la première descente en température à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tableau III-5 : Propriétés thermiques des différents précopolyamides linéaires.

Précopo n°	1 l	2 l	2 l'	3 l	4 l	5 l	6 l
Nbre motifs AA, BB (x)	7	6	6	5	4	3	0
Nbre motifs AB (y)	0	3	3	5	7	9	18
T_f (°C)	141(104)*	132(106)*	154*	115(105)*	129*	142*	185*
	140**	130(106)**	154**	113(104)**	125**	141**	184**
ΔH_f (J.g ⁻¹)	62(11)*	48(32)*	51*	37*	24*	31*	54*
	58**	45(31)**	49**	36**	30**	28**	50**
T_c (°C)	126	101	134	92	95	119	166
ΔH_c (J.g ⁻¹)	69	33	62	40	43	32	63
T_g (°C)	40	-10	20	-10	-9	6	43
Cristallinité (%)	28	24	/	15	12	16	29

* valeurs mesurées lors du premier cycle de montée en température ;

** valeurs mesurées lors du second cycle de montée en température ;
valeurs entre parenthèses correspondant au premier endotherme.

Comme escompté, on peut tout d'abord remarquer l'effet de la diversification des motifs de répétition sur la température de fusion. En effet, si la T_f , mesurée au maximum du pic de fusion, est maximale dans le cas des deux homopolyamides AA, BB (précopolyamide 1 ℓ où $x = 7$ et $y = 0$) et AB (précopolyamide 6 ℓ où $x = 0$ et $y = 18$), celle-ci diminue lorsque x augmente et y diminue ou lorsque y augmente et x diminue. Ceci peut s'expliquer par une diminution de la concentration des liaisons hydrogène établies entre les ponts amides. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés dans la littérature.⁴

Le déplacement de l'endotherme de fusion vers les basses températures lorsque la quantité de motifs AA, BB ou AB varie s'accompagne également d'une modification de l'allure de l'endotherme. En effet, celui-ci a tendance à présenter 2 maxima lorsque la quantité de motifs AA, BB devient supérieure ou égale à celle des motifs AB (précopolyamides 1 ℓ à 3 ℓ) et ces deux maxima sont de plus en plus éloignés l'un de l'autre au fur et à mesure que la quantité de motifs AA, BB augmente jusqu'à devenir l'unique motif de répétition de la chaîne (précopolyamide 1 ℓ). On peut en outre remarquer, entre les deux endothermes de fusion, la présence d'un pic de cristallisation dans le cas du précopolyamide 2 ℓ composé de trois motifs AA, BB ($x = 3$) et 6 motifs AB11 ($y = 6$). Selon la littérature,⁵ ces deux endothermes de fusion correspondraient à la rupture :

- des liaisons de Van der Waals entre les groupements méthylènes pour le premier endotherme ;

- des liaisons hydrogène entre les ponts amides pour le second endotherme.

Il est à noter en revanche que la recristallisation des précopolyamides se traduit par un exotherme monomodal (Figure III-7).

Un zoom sur les thermogrammes permet enfin de détecter la T_g des prépolymères même si le ΔC_p mesuré lors de cette transition est très faible. On constate alors que la T_g suit la même évolution que la T_f et est donc maximale dans le cas de prépolyamides 1 ℓ et 6 ℓ qui ne présentent qu'un seul type de motif de répétition et diminue quand le nombre x de motifs AA, BB augmente de 0 à 4 ou le nombre y de motifs AB diminue de 18 à 7. Cette variation de la T_g peut également être expliquée par la variation du nombre de liaisons hydrogènes inter-chaînes impliquant une variation du volume libre et donc de la mobilité des chaînes.

Afin de mieux caractériser l'influence de l'insaturation du diacide BB18i sur les propriétés physicochimiques des prépolyamides, un homologue du précopolyamide 2 ℓ ($x = 6$ et $y = 3$), noté précopolyamide 2 ℓ' dans le tableau III-5, a été synthétisé en remplaçant le diacide insaturé (BB18i) par son homologue saturé (BB18s). La comparaison des propriétés thermiques de ces deux précopolyamides 2 ℓ et 2 ℓ' montre très clairement que la présence d'insaturations au sein de la chaîne macromoléculaire se traduit par une diminution de la température de fusion d'une vingtaine de degrés tandis que la température de transition vitreuse diminue elle de 30°C. Ce résultat est imputable à une diminution de la flexibilité de la chaîne macromoléculaire en présence de la double liaison.

II.2.2. Cas des précopolyamides ramifiés

Les premiers cycles de montée et descente en température suivis par DSC pour les différents précopolyamides ramifiés sont présentés sur les Figures III-8 et III-9. Les valeurs de T_g , T_f , ΔH_f , T_c et ΔH_c mesurées sont, quant à elles, reportées dans le Tableau III-6.

Les mêmes conclusions que pour les précopolyamides linéaires peuvent être tirées dans le cas des précopolyamides ramifiés quant à l'effet de la diversification des motifs de répétition.

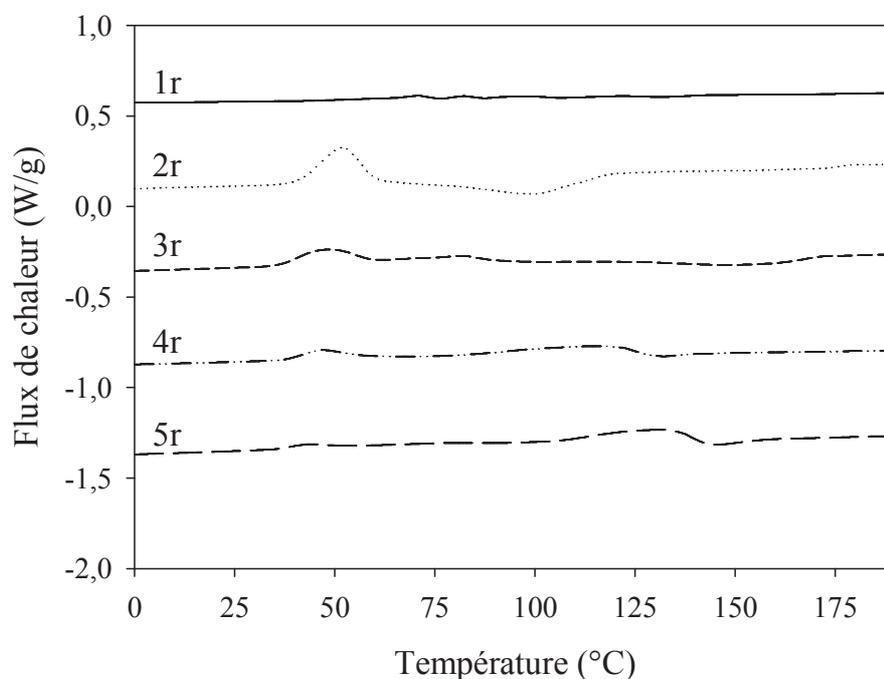


Figure III-8 : Thermogrammes DSC des différents précopolyamides ramifiés obtenus lors de la première montée en température à 5°C.min⁻¹.

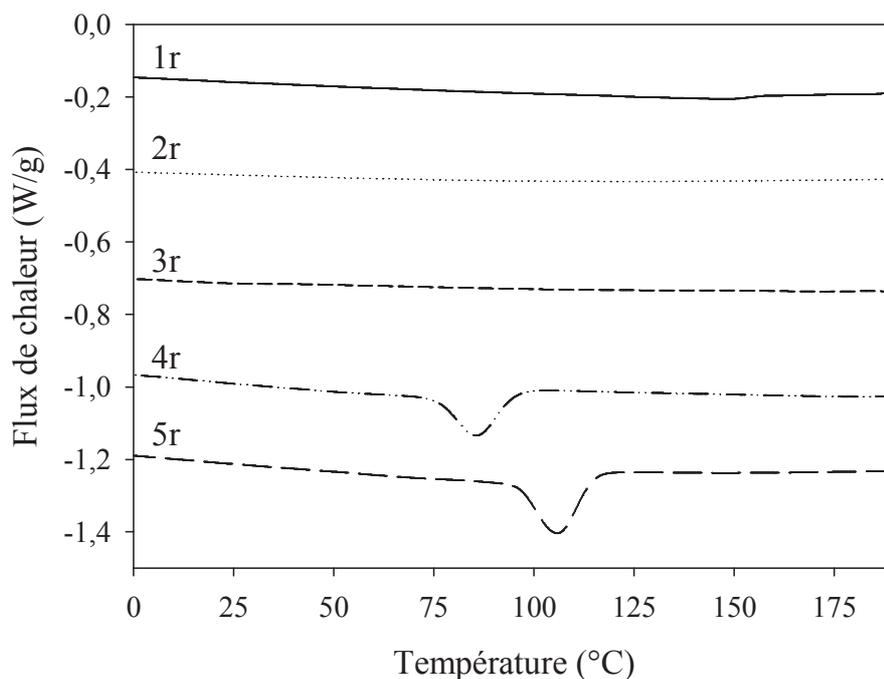


Figure III-9 : Thermogrammes DSC des différents précopolyamides ramifiés obtenus lors de la première descente en température à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tableau III-6 : Propriétés thermiques des différents précopolyamides ramifiés.

Précopo n°	1r	2r	3r	4r	5r
Nbre motifs AA, BB (x)	7	6	5	4	3
Nbre motifs AB (y)	0	3	5	7	9
T_f (°C)	/	/	81*	114*	133*
			/	111**	128**
ΔH_f (J.g ⁻¹)	/	/	5*	21*	24*
			/	11**	19**
T_c (°C)	/	/	/	86	106
ΔH_c (J.g ⁻¹)	/	/	/	/	/
T_g (°C)	-45	-20	-33	-25	43

* valeurs mesurées lors du premier cycle de montée en température ;

** valeurs mesurées lors du second cycle de montée en température.

En revanche, les résultats obtenus montrent que la ramification a un fort impact sur la T_f et la T_g des précopolyamides. En jouant le rôle de plastifiant interne chimiquement lié aux chaînes de polyamide, elle empêche l'établissement de liaisons hydrogène entre les chaînes. Cette gêne est d'autant plus marquée que la quantité de diamine ramifiée présente dans la chaîne est grande, et va jusqu'à empêcher totalement la cristallisation du polymère en sortie de réacteur dans le cas des précopolyamides 1r et 2r. Ces deux précopolymères sont donc complètement amorphes et présentent des valeurs de T_g négatives (-45 et -20°C respectivement). Les précopolymères 3r et 4r présentent également des valeurs de T_g négatives (-33 et -25°C respectivement) mais sont semi-cristallins avec une T_f relativement basse (81 et 111°C respectivement) et de faibles enthalpies de fusion (5 et 11 J.g⁻¹ respectivement). Le précopolymère 5r, qui est le moins riche en ramifications, possède une T_g de l'ordre de 43°C, analogue à celles des polyamides classiques tels que le PA11. En revanche, sa T_f de 128°C et son enthalpie de fusion de l'ordre de 19 J.g⁻¹ sont nettement plus faibles.

Par ailleurs, il est important de noter que lors du cycle de refroidissement effectué durant l'analyse par DSC, le précopolymère 3r initialement semi-cristallin ne recristallise pas, et ce même à une vitesse de 0,5°C.min⁻¹. On peut alors supposer que la vitesse de refroidissement à l'air subie par le précopolyamide à l'issue de la synthèse est inférieure à 0,5°C.min⁻¹.

II.3. Détermination du taux de cristallinité des précopolyamides

La cristallinité des différents précopolyamides synthétisés a été étudiée par diffraction des rayons X sur un diffractomètre Siemens D500 (Annexe). Seuls les échantillons sous forme de poudre et présentant une endotherme de fusion par DSC ont été analysés. Malheureusement, l'analyse par DRX des précopolyamides ramifiés n'a pas été concluante en raison de leur taux de cristallinité trop faible. Par conséquent, seuls les diffractogrammes des précopolyamides linéaires sont présentés sur la Figure III-10.

Pour la majeure partie des échantillons, ces diffractogrammes présentent deux bandes intenses à $2\theta = 24$ et 27° caractéristiques de la cristallinité des précopolyamides et qui varient considérablement d'intensité en fonction du nombre de motifs des réactifs. Le traitement de ces diffractogrammes par les logiciels XCH Exchange et Peak-Feat a permis d'estimer les taux de cristallinité des prépolyamides dont les valeurs sont données dans le Tableau III-5.

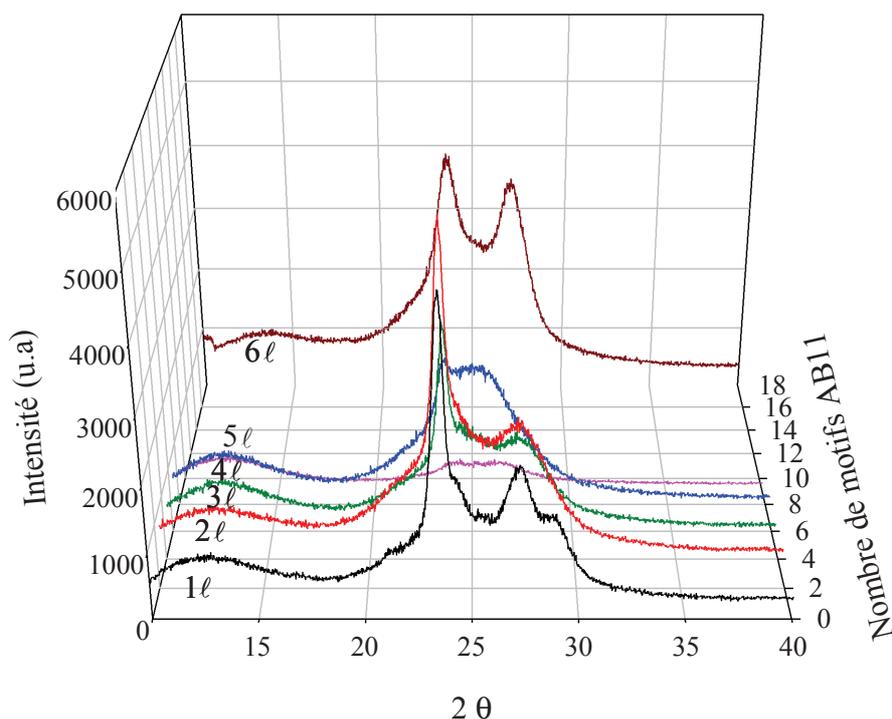


Figure III-10 : Diffractogrammes des différents précopolyamides linéaires.

Les résultats montrent que les précopolyamides possédant des chaînes macromoléculaires régulières (précopolyamides 1 *l* et 6 *l*) présentent un taux de cristallinité élevé en accord avec la valeur élevée de T_f (Tableau III-5). Le précopolyamide 6 *l* possède le taux de cristallinité le plus élevé, de l'ordre de 29%, valeur proche de celle décrite dans la littérature pour le PA11.⁶ Comme attendu, la présence d'irrégularités structurales dans la chaîne macromoléculaire (précopolyamides 2 *l* à 5 *l*), via l'introduction d'un autre motif de répétition, induit la diminution du taux de cristallinité en lien avec celle de T_f .

III. Caractérisation des copolyamides

Les copolyamides ont été caractérisés de la même façon que les précopolyamides.

III.1. Détermination de la \overline{Mn} des différents copolyamides obtenus

La masse molaire moyenne en nombre théorique des copolyamides obtenus à l'issue de la deuxième étape de synthèse se calcule de la façon suivante :

$$\overline{Mn}_{\text{théor}} = \overline{Mn}_{\text{exp.prépo}} \times 2 + M_{\text{AA10}} - 2M_{\text{H}_2\text{O}}$$

avec $\overline{Mn}_{\text{exp,prépo}}$ = masse molaire moyenne expérimentale du prépolymère correspondant ;

M_{AA10} = masse molaire de la décan-1,10-diamine ;

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ = masse molaire de l'eau.

Le calcul de la masse molaire moyenne des différents copolyamides synthétisés par RMN ^1H a été réalisé à partir des intégrations des différents groupements chimiques, en adaptant la formule générale établie dans le paragraphe III.4. du chapitre précédent aux nouvelles structures. Un exemple de spectre RMN ^1H est donné Figure III-11.

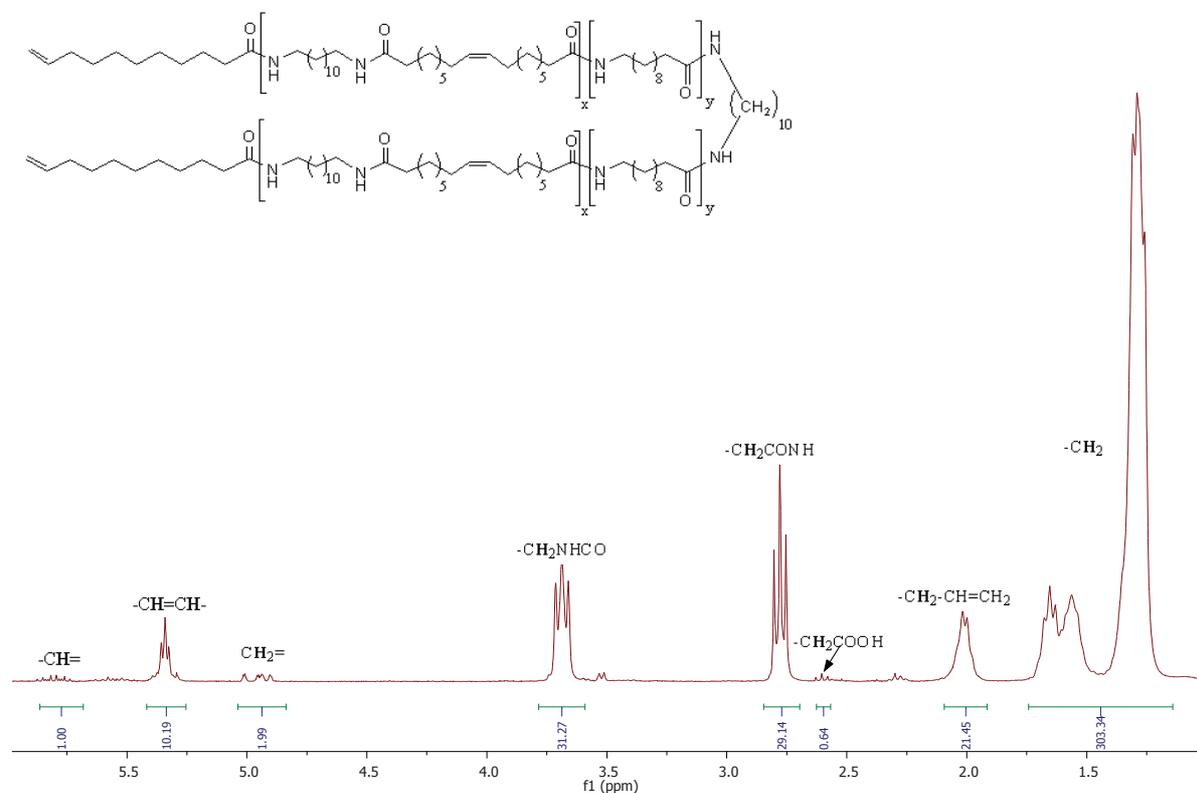


Figure III-11 : Spectre RMN ^1H du copolyamide AA12, BB18i/AB11 avec $x = y = 5$.

Les \overline{Mn} des copolymères linéaires ont ainsi été calculées en utilisant la formule suivante :

$$\overline{Mn} = \frac{\frac{\text{Int}_{\text{CH}_2=\text{CHCH}_2} \times 14 + \text{Int}_{\text{CH}_2=} \times 14}{2} + \text{Int}_{\text{CH}=} \times 13 + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2} \times 14}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2\text{COOH}} \times 59}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2 \text{ en } \alpha \text{ de CONH}} \times 14 + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{NHCO}} \times 57}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2\text{NH}_2} \times 30}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}=\text{CH}} \times 26}{2}}{\frac{1}{2} \left(\frac{\text{Int}_{\text{CH}_2=} + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{COOH}}}{2} \right)}$$

tandis que celles des copolymères ramifiés ont été calculées en utilisant la formule suivante :

$$\overline{Mn} = \frac{\frac{\text{Int}_{\text{CH}_2=\text{CHCH}_2} \times 14 + \text{Int}_{\text{CH}_2=} \times 14}{2} + \text{Int}_{\text{CH}=} \times 13 + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2} \times 14}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2\text{COOH}} \times 59}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2 \text{ en } \alpha \text{ de CONH}} \times 14 + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{NHCO}} \times 57}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_2\text{NH}_2} \times 30}{2} + \frac{\text{Int}_{\text{CH}=\text{CH}} \times 26}{2} + \text{Int}_{\text{CH} \alpha \text{ en NHCO}} \times 13 + \frac{\text{Int}_{\text{CH}_3} \times 15}{3}}{\frac{1}{2} \left(\frac{\text{Int}_{\text{CH}_2=} + \text{Int}_{\text{CH}_2\text{COOH}}}{2} \right)}$$

La Figure III-12 montre une superposition de chromatogrammes obtenus par CES d'un copolymère avec son précopolymère, illustrant l'extension de chaîne.

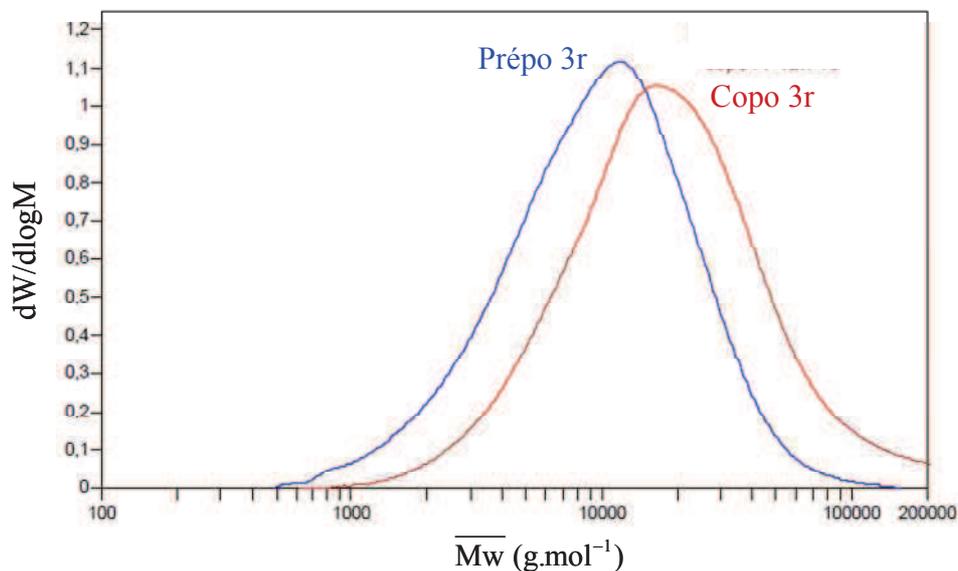


Figure III-12 : Distributions en masse mesurées par CES du copolyamide AA12r,i, BB18i/AB11 et son précopolymère pour $x = y = 5$.

Les Tableaux III-7 et III-8 présentent les $\overline{Mn}_{\text{théor}}$ ainsi que les différents résultats obtenus par RMN ^1H et par CES.

Tableau III-7 : \overline{Mn} et I_p des différents copolyamides linéaires.

Copolyamide n°	1 <i>l</i>	2 <i>l</i>	3 <i>l</i>	4 <i>l</i>	5 <i>l</i>	6 <i>l</i>
Nombre de motifs AA12, BB18 (x)	14	12	10	8	6	0
Nombre de motifs AB11 (y)	0	6	10	14	18	36
% carbone biosourcé	63	69	73	78	82	100
\overline{Mn} théorique (g.mol ⁻¹)	6100	6700	6500	6100	6700	6800
\overline{Mn} RMN ¹ H (g.mol ⁻¹)	6500	6700	6600	6900	6700	6900
\overline{Mn} (CES) (g.mol ⁻¹)	8500	11400	10800	11200	10600	11900
I_p	1,9	1,8	2,1	2,1	1,9	1,8

 Tableau III-8 : \overline{Mn} et I_p des différents copolyamides ramifiés.

Copolyamide n°	1r	2r	3r	4r	5r
Nombre de motifs AA12, BB18 (x)	14	12	10	8	6
Nombre de motifs AB11 (y)	0	6	10	14	18
% carbone biosourcé	100	100	100	100	100
\overline{Mn} théorique (g.mol ⁻¹)	/	6100	6500	6500	6300
\overline{Mn} RMN ¹ H (g.mol ⁻¹)	/	6400	6600	6800	6900
\overline{Mn} (CES) (g.mol ⁻¹)	/	9500	11800	10700	10600
I_p	/	1,8	2,1	2,2	1,8

Le pourcentage de carbone biosourcé présent dans le copolyamide final a été également été précisé après calcul selon la formule :

$$\% \text{ carbone biosourcé} = \frac{\text{nombre d'atomes de carbone d'origine biosourcée}}{\text{nombre total d'atomes de carbone}} \times 100$$

Tout d'abord, nous pouvons constater une bonne concordance entre les \overline{Mn} déterminées par RMN ^1H et les \overline{Mn} théoriques qui varient entre 6100 et 6800 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. D'autre part, les masses molaires déterminées par CES en équivalent PMMA sont encore une fois plus élevées que celles déterminées par RMN ^1H . Les indices de polymolécularité (I_p) sont de l'ordre de 2, ce qui nous permet de conclure que la réaction de couplage est bien terminée au bout de 2h30.

III.2. Propriétés thermiques des différents copolyamides

III.2.1. Analyses DSC

Les différents copolyamides ont également été analysés par DSC selon la même programmation en température que les précopolyamides afin de déterminer leurs températures de fusion T_f et de cristallisation T_c , leurs enthalpies de fusion ΔH_f et de cristallisation ΔH_c , ainsi que leur température de transition vitreuse T_g (Tableaux III-9 et III-10). Les premiers cycles des thermogrammes obtenus par DSC sont présentés sur les Figures III-13 et III-14 pour les différents copolyamides linéaires et sur les Figures III-15 et III-16 pour les copolyamides ramifiés.

Les thermogrammes des copolyamides présentent les mêmes allures que ceux de leurs homologues précopolyamides. Les mêmes tendances relatives à l'évolution des T_f , T_c , ΔH_f et ΔH_c sont également observées en comparant les propriétés thermiques des précopolyamides et des copolyamides.

Les propriétés thermiques des homopolyamides 1 et 6, linéaires et ramifié, sont très peu, voire pas du tout, affectées par l'allongement de chaîne. D'autre part, les copolyamides présentent des T_g et des T_f inférieures à celles de leurs homologues précopolyamides. De plus, à l'exception du copolyamide 3r, l'écart est plus visible sur les T_g (de 3 à 11°C) que sur les T_f (de 1 à 4°C). Enfin, l'analyse par diffraction des rayons X des copolyamides linéaires montre que l'allongement de chaîne a très peu d'influence sur leur cristallinité.

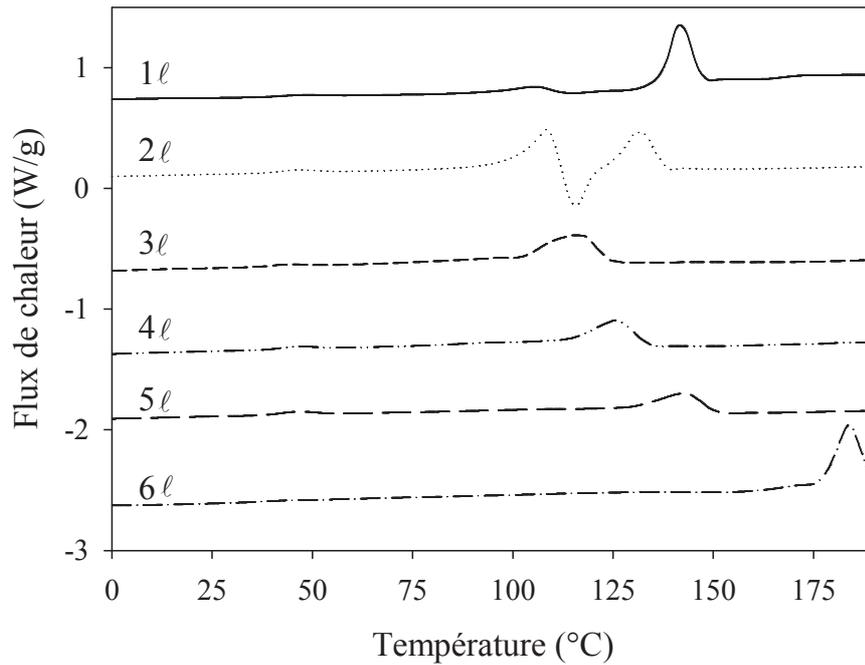


Figure III-13 : Thermogrammes DSC des différents copolyamides linéaires obtenus lors de la première montée en température à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

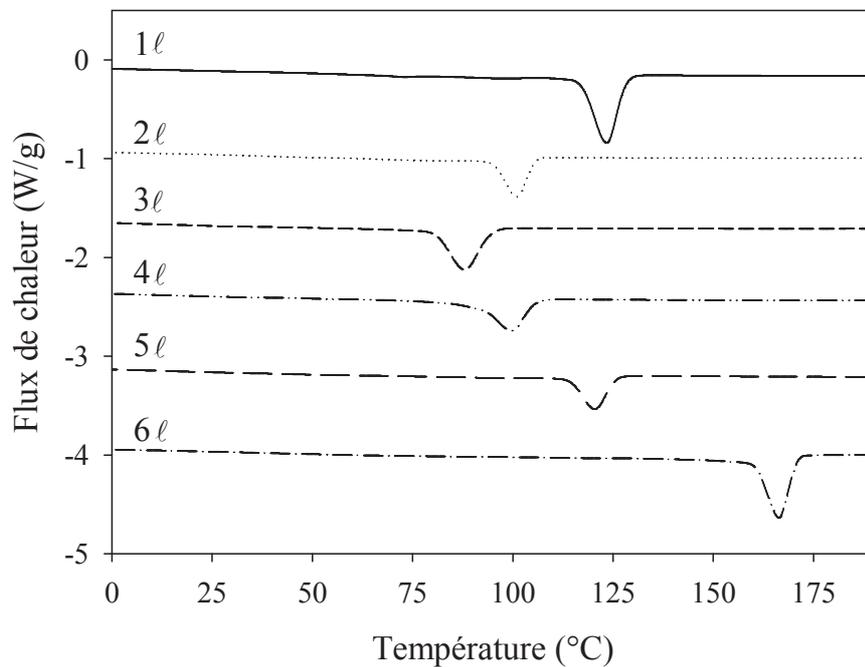


Figure III-14 : Thermogrammes DSC des différents copolyamides linéaires obtenus lors de la première descente en température à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

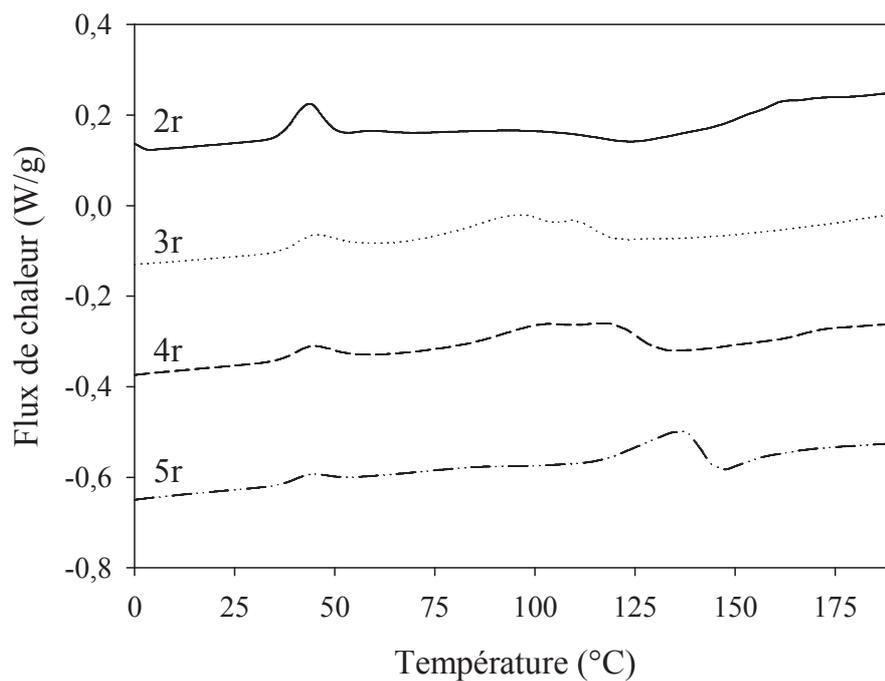


Figure III-15 : Thermogrammes DSC des différents copolyamides ramifiés obtenus lors de la première montée en température à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

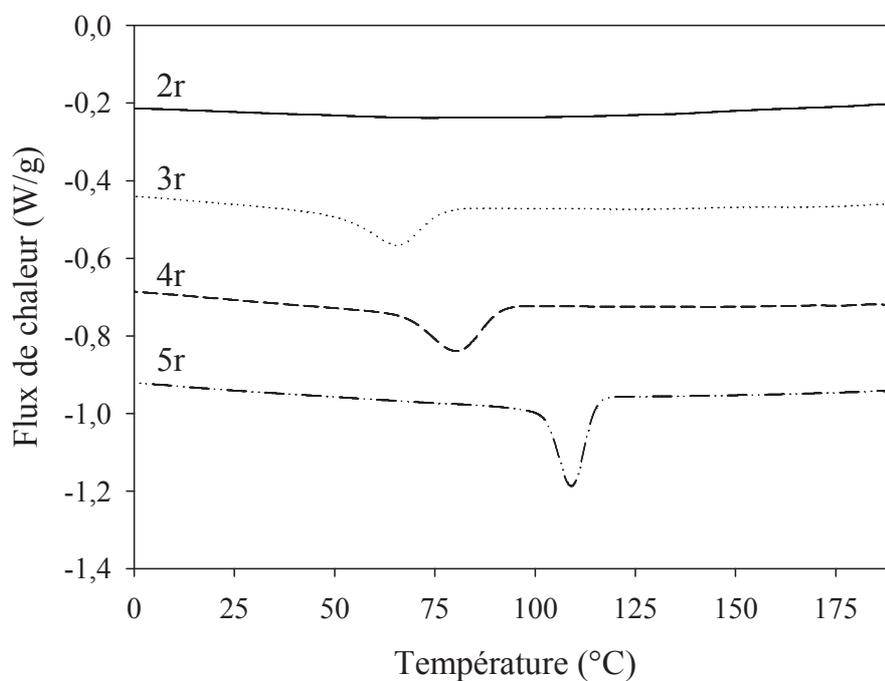


Figure III-16 : Thermogrammes DSC des différents copolyamides ramifiés obtenus lors de la première descente en température à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tableau III-9 : Propriétés thermiques des différents copolyamides linéaires.

Copo n°	1 ℓ	2 ℓ	3 ℓ	4 ℓ	5 ℓ	6 ℓ
Nbre motifs AA, BB (x)	14	12	10	8	6	0
Nbre motifs AB (y)	0	6	10	14	18	36
T _f (°C)	142*	131(108)*	116*	126*	143*	184*
	140**	130(108)**	114**	125**	138**	184**
ΔH_f (J.g ⁻¹)	41*	33(35)*	35*	31*	21*	43*
	47**	30(41)**	42**	32**	22**	46**
T _c (°C)	123	101	88	100	120	166
ΔH_c (J.g ⁻¹)	58	30	43	46	30	58
T _g (°C)	42	-5	-6	-4	3	39
T _d (°C) à 2%	326	350	364	360	335	331
Cristallinité (%)	28	24	15	12	16	29

* valeurs mesurées lors du premier cycle de montée en température ;

** valeurs mesurées lors du second cycle de montée en température ;
valeurs entre parenthèses correspondant au premier endotherme.

Tableau III-10 : Propriétés thermiques des différents copolyamides ramifiés.

Copo n°	2r	3r	4r	5r
Nbre motifs AA, BB (x)	12	10	8	6
Nbre motifs AB (y)	6	10	14	18
T _f (°C)	60(43)*	109(97)*	117(29)*	137*
	/	109(97)**	118(108)**	133**
ΔH_f (J.g ⁻¹)	9*	21*	29*	19*
	/	16**	15**	17**
T _c (°C)	/	66	80	109
ΔH_c (J.g ⁻¹)	/	20	26	26
T _g (°C)	-31	-6	-4	3
T _d (°C) à 2%	336	335	332	359

* valeurs mesurées lors du premier cycle de montée en température ;

** valeurs mesurées lors du second cycle de montée en température ;
valeurs entre parenthèses correspondant au premier endotherme.

Il ressort donc de ces analyses que, dans le cas des copolyamides linéaires, seul le copolyamide 3 *l* répond à notre cahier des charges initial puisqu'il présente une température de fusion inférieure à 120°C. Dans le cas des copolyamides ramifiés, les copolyamides 3r et 4r ont une température de fusion inférieure à 120°C, alors que le copolyamide 2r est totalement amorphe.

III.2.2. Analyses ATG

La température de dégradation des différents copolyamides a été déterminée par TGA à 2% de perte en masse (Tableaux III-9 et III-10). Les résultats obtenus montrent que les copolyamides synthétisés sont stables jusqu'à environ 300°C et que les copolyamides linéaires sont en général légèrement plus stables que leurs homologues ramifiés. La Figure III-17 montre un exemple où l'on compare les thermogrammes du copolyamide 3 *l* et son homologue ramifié 3r.

En outre, nous pouvons constater que dans le cas des copolyamides linéaires, le désordre structural a un léger effet bénéfique sur la stabilité thermique, comme on peut le voir sur l'exemple de la Figure III-18 où on compare les homopolyamides 1 *l* et 6 *l* au copolyamide 3 *l*.

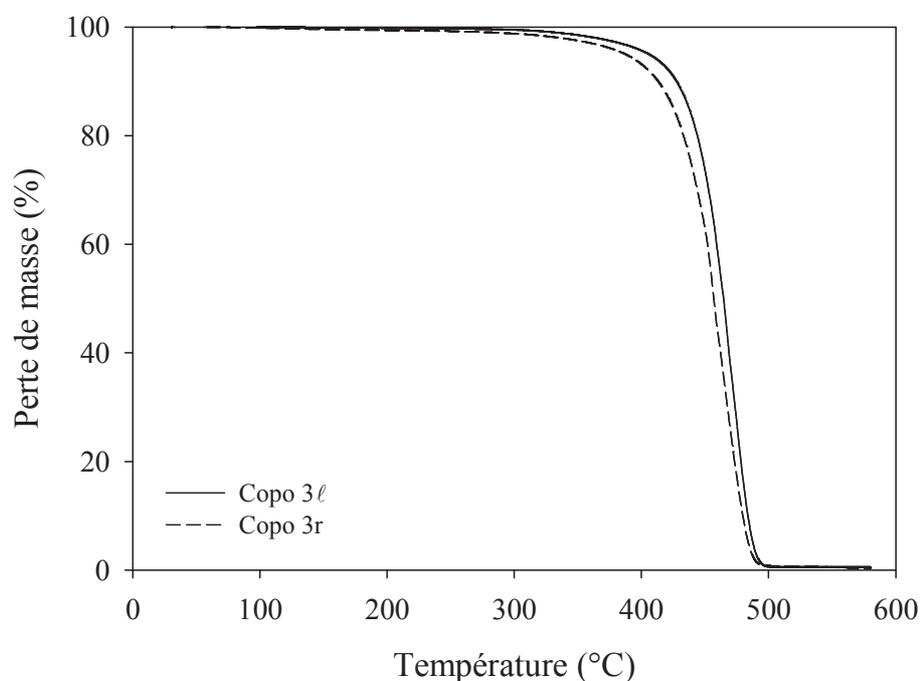


Figure III-17 : Courbes de dégradation thermogravimétriques sous azote du copolyamide 3 *l* et de son homologue 3r ; vitesse de montée en température de 10°C.min⁻¹.

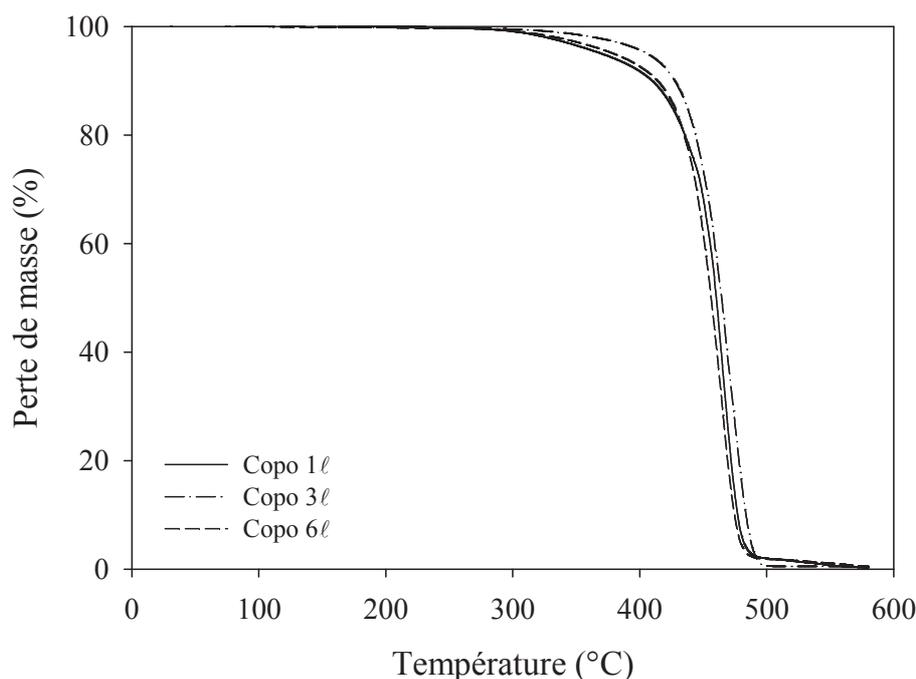


Figure III-18 : Courbes de dégradation thermogravimétriques sous azote des copolyamides 1l, 3l et 6l ; vitesse de montée en température de 10°C.min⁻¹.

Conclusion

A partir de la diamine ramifiée et insaturée élaborée dans le cadre de cette thèse et de monomères commerciaux, des copolyamides de type AA,BB/AB renfermant de 63 à 100% de carbone biosourcé ont été élaborés selon un procédé en deux étapes. La première étape a consisté en la préparation d'un précopolyamide par polycondensation de différents comonomères choisis en présence d'un limiteur de chaîne, l'acide undéc-1,10-énoïque (AU). La deuxième étape a consisté à condenser les précopolymères obtenus avec la décan-1,10-diamine (AA10), utilisée comme agent de couplage.

Comme on pouvait s'y attendre, la diminution de la température de fusion des copolyamides, en comparaison avec les homopolyamides, s'est accompagnée d'une diminution de leur taux de cristallinité. L'introduction de ramifications et d'insaturations au sein de la chaîne macromoléculaire a également contribué à cet abaissement de T_f , l'irrégularité structurale induite par ces groupements empêchant l'établissement de liaisons physiques intermoléculaires.

Ainsi, en faisant varier la composition relative en co-monomères et la teneur en ramifications et en doubles liaisons, des copolyamides à extrémités allyliques de masses molaires moyennes de l'ordre de 7000 g.mol^{-1} et possédant des températures de transition vitreuse allant de -31 à 3°C , ainsi que des températures de fusion allant de 60 à 143°C , ont été développés.

La présence de doubles liaisons carbone-carbone dans les structures chimiques de ces copolyamides devrait permettre leur photoréticulation et compenser ainsi la perte des propriétés physicochimiques résultant de la diminution du taux de cristallinité.

Les copolymères obtenus présentent donc un grand potentiel d'application en tant que revêtements pour supports sensibles aux hautes températures. En particulier, les copolymères *3 l* et *3r*, présentant des $T_f < 120^\circ\text{C}$, seraient des candidats de choix. L'étude de la réaction de réticulation amorcée par voie photochimique de ces composés et la détermination de leurs propriétés physicochimiques finales vont faire l'objet des deux chapitres suivants.

Références bibliographiques

- ¹ Kudryavtsev G.I., Nosov M.P., Volokhina A.V., *Polyamide Fibres*, Khimiya, Moscow (1976).
- ² Linemann A., Bussi P., Low-melting point copolyamides and their use as hot-melt adhesives, WO102975 A1 (2006).
- ³ N'Negue Mintsa M., Lecamp L., Bunel C., A new UV-curable powder coating based on α,ω -unsaturated copolyamide 6/11/12, *Eur. Polym. J.*, **45** (2009) 2043-2052.
- ⁴ Bennett C., Mathias J.L., Synthesis and characterisations of polyamides containing octadecanedioic acid : Nylon-2,18, Nylon-3,18, Nylon-4,18, Nylon-6,18, Nylon-8,18, Nylon-9,18 and Nylon-12,18., *Polym. Chem.*, **43** (2005) 936-945.
- ⁵ Cui X., Liu Z., Yan D., Synthesis and Characterization of Novel even-odd Nylons based on Undecanedioic acid., *Eur. Polym. J.*, **40** (2004) 1111-1118.
- ⁶ Jolly L., Tidu A., Heinzmann J., Bolle B., Microstructure evolution in polyamide PA11 under uniaxial extension., *Polymer*, **43** (2002) 6839-6851.

CHAPITRE 4

Etude de la réaction
photochimique par
spectrométrie de masse

Introduction

La photopolymérisation est aujourd'hui très répandue dans de nombreux domaines d'applications. Cette technologie, basée sur l'utilisation d'un rayonnement UV pour amorcer la réticulation d'une formulation,^{1,2} nécessite, la plupart du temps, la présence d'un photoamorceur pour générer les espèces permettant d'amorcer la réaction photochimique.³

Ce chapitre a pour objectif principal d'étudier la réaction de réticulation des polyamides amorcée par voie photochimique. Cette étude fera appel à la technique de spectrométrie de masse pour déterminer la structure des produits d'irradiation. Le procédé d'ionisation ASAP (Atmospheric Solid Analysis Probe)⁴ sera en particulier utilisé. Afin de simplifier la compréhension de la réaction et de travailler sur des composés pouvant être détectés en spectrométrie de masse, nous avons choisi d'étudier la réaction sur des molécules modèles de faible masse molaire renfermant les groupements fonctionnels présents dans les copolyamides précédemment synthétisés.

La première partie de ce chapitre sera donc consacrée à un bref rappel sur les principes de la photopolymérisation et les critères de choix d'un photoamorceur. La réticulation envisagée faisant appel à un mécanisme radicalaire, ces rappels se limiteront aux photoamorceurs radicalaires. Nous reviendrons ensuite brièvement sur les résultats obtenus lors de précédents travaux réalisés au laboratoire sur une étude similaire. Enfin, dans une dernière partie, nous présenterons les résultats de cette nouvelle étude réalisée par spectrométrie ASAP.

I. Généralités sur la photopolymérisation

Sous l'action de la lumière UV et à une longueur d'onde excitatrice appropriée, une molécule peut absorber une radiation électromagnétique. Cette absorption a pour effet de faire passer la molécule par un état électroniquement excité, état à partir duquel la molécule peut alors subir différents types de modification et conduire à un composé stable, un intermédiaire ou une dissipation énergétique dans un processus de désactivation.⁵ Ainsi, selon le diagramme de Jablonski (Figure IV-1), on peut distinguer trois états de la molécule d'amorceur :

- l'état initial S_0 où la molécule est dans son état fondamental et à son niveau d'énergie minimum

- l'état S_1 où la molécule est dans son premier état excité, peu stable

- l'état triplet excité S_1^* , beaucoup plus stable, à partir duquel la molécule peut soit se dissocier par coupure homolytique (réaction de type I), soit subir un arrachement d'hydrogène (réaction de type II).

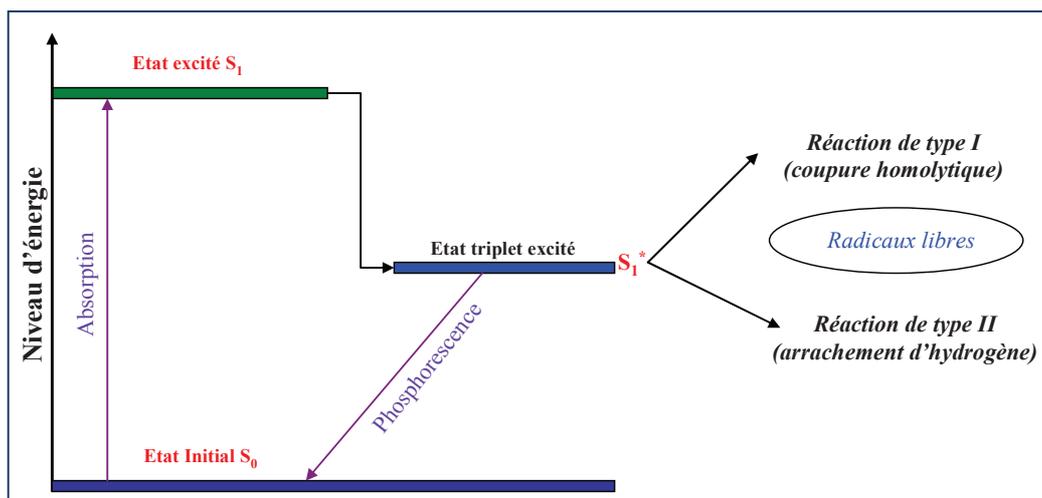


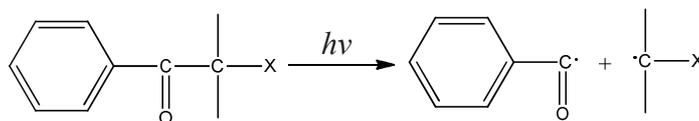
Figure IV-1 : Photoactivation d'une molécule de photoamorceur S excitée selon Jablonski.

Dans le cas d'une photopolymérisation radicalaire, le photoamorceur à utiliser doit satisfaire certains critères :⁶

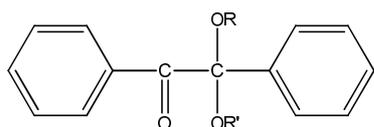
- une bonne solubilité et stabilité dans le composé à photopolymériser ;
- une excellente absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée ;
- une courte durée de vie des états excités pour éviter leur désactivation par l'oxygène ;
- une bonne réactivité des radicaux obtenus à partir de l'état excité vis-à-vis des fonctions à polymériser.

On distingue deux types de photoamorceurs radicalaires :

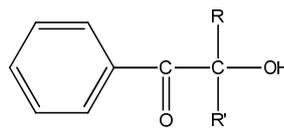
- les photoamorceurs de type I qui génèrent des radicaux par coupure homolytique d'une liaison C-C (type Norrish I) :



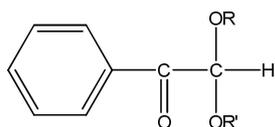
Parmi ces composés, on peut citer :



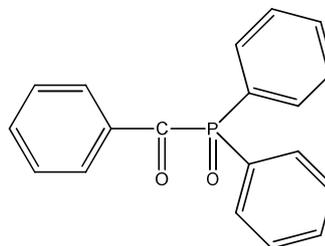
diacétal benzylique



hydroxyalkylphénone

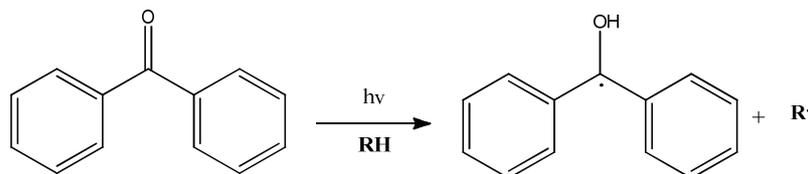


dérivés de l'acétophénone

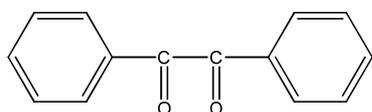


oxyde d'acylphosphine

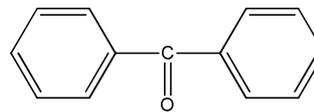
- les photoamorceurs de type II qui, lors de leur exposition sous UV, s'engagent dans une réaction d'oxydoréduction formant ainsi des radicaux :



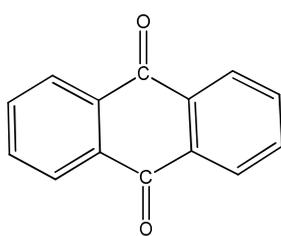
Les photoamorceurs de type II les plus efficaces sont :



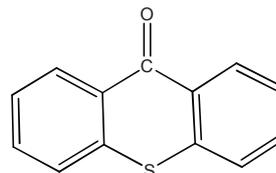
benzyle



benzophénone



anthraquinone

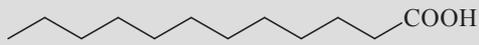
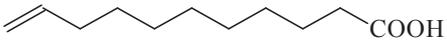
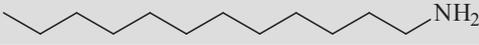
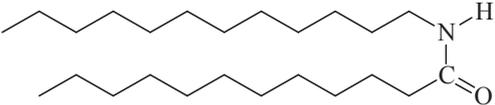
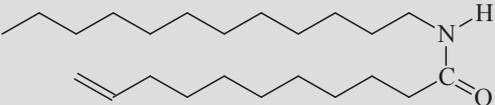


thioxanthone

II. Etat de l'art sur la photoréticulation des polyamides

Lors des précédents travaux réalisés au laboratoire dans le cadre de la thèse de M. N'Negue Mintsa,⁷ la réticulation sous UV des polyamides a été étudiée sur des molécules modèles de faible masse molaire et renfermant un à deux groupements de type -NH₂, -COOH, -CH=CH₂, -CONH- (Tableau IV-1). Chaque molécule modèle a été irradiée en présence de photoamorceur en quantité stœchiométrique, ceci afin de pouvoir observer et caractériser par RMN ¹H et spectrométrie de masse après ionisation electrospray (ESI-MS) les produits de la réaction formés en grande concentration. Le but de cette étude était de déterminer précisément les réactions se produisant sous irradiation UV en fonction de la nature des groupements fonctionnels présents sur la chaîne de polyamide et du photoamorceur. Cette étude a permis d'établir un certain nombre de conclusions décrites ci-après.

Tableau IV-1 : Molécules modèles ayant fait l'objet des travaux de N'Negue Mintsa et al.⁷

Nom	Formule
Acide laurique	
Acide undéc-10-énoïque	
Dodécylamine	
Dodécylododécanamide (amide saturé)	
Dodécylundéc-11-énamide (amide insaturé)	

Tout d'abord, les photoamorceurs de type II se sont révélés les plus efficaces pour amorcer la réaction photochimique. Exposés à un rayonnement UV, ces photoamorceurs ont la particularité d'arracher un radical H[•] à une molécule donneur d'hydrogène. Dans le cadre de cette étude, les chaînes de polyamide ont été considérées comme pouvant jouer ce rôle de donneur d'hydrogène (Schéma IV-1). Parmi les photoamorceurs de type II testés, la benzophénone s'est révélée la plus efficace pour amorcer la réaction de réticulation. Des molécules de benzopinacol issues de la recombinaison de deux radicaux cétyles ont été détectées par RMN ¹H après irradiation du mélange réactionnel (Schéma IV-1).

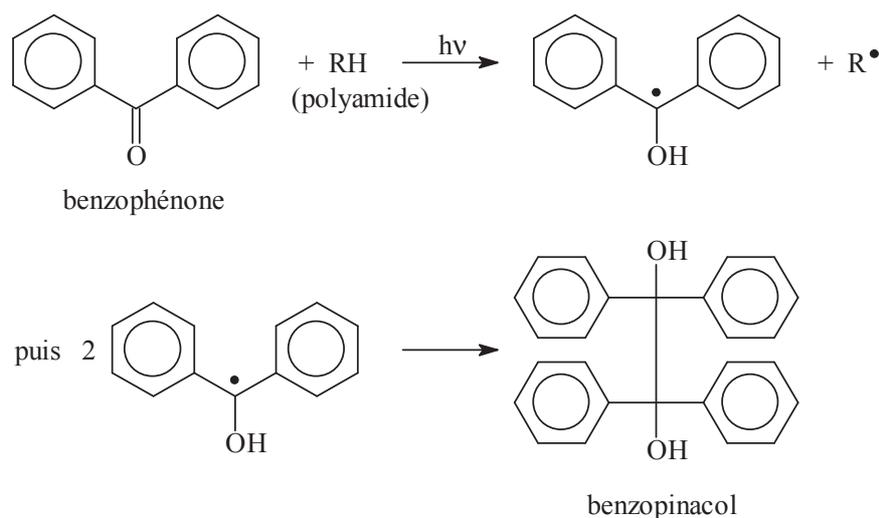


Schéma IV-1 : Réactions résultant de l'exposition de la benzophénone à un rayonnement UV.

Les analyses effectuées en spectrométrie de masse ont permis d'obtenir quelques informations concernant les sites privilégiés d'attaque de la benzophénone vis-à-vis des chaînes de polyamide (Schéma IV-2). Il est ainsi ressorti que la benzophénone peut arracher un radical H• :

- en α de groupements de type -COOH, -CH=CH₂, -NH₂ et -NHCO- (mais uniquement du côté de l'azote) mais l'arrachement de H• sur des carbones plus éloignés des groupements fonctionnels n'a pu être exclu

- sur l'atome d'azote des fonctions -NH₂ et -NHCO-.

Le schéma IV-2 présente l'ensemble des réactions qui avaient alors pu être identifiées lors de l'irradiation sous UV. Dans tous les cas, des produits résultant du couplage de la BP avec la molécule modèle (voie a) ont été identifiés. En revanche, aucun produit de couplage entre deux radicaux R• n'a pu être détecté, excepté dans le cas des molécules portant des fonctions acide carboxylique (voie b). La formation de radicaux en α des fonctions amine ou amide ne semblait donc pas propice à la création de liaisons covalentes entre les molécules modèles. Enfin, dans le cas des radicaux allyliques, leur simple recombinaison n'avait pas été mise en évidence. En revanche, des dimères et trimères avaient été détectés dans le mélange réactionnel après irradiation, laissant entrevoir la possibilité de réaction d'addition des radicaux sur les doubles liaisons allyliques (voie c). Toutefois, la molécule modèle (acide undécylénique) possédait, en plus de cette double liaison allylique, un carbone réactif vis-à-

vis de la BP puisqu'en α d'un groupement acide carboxylique, de sorte qu'il n'avait pas été possible de conclure quant à l'intervention du radical allylique dans la réaction d'addition.

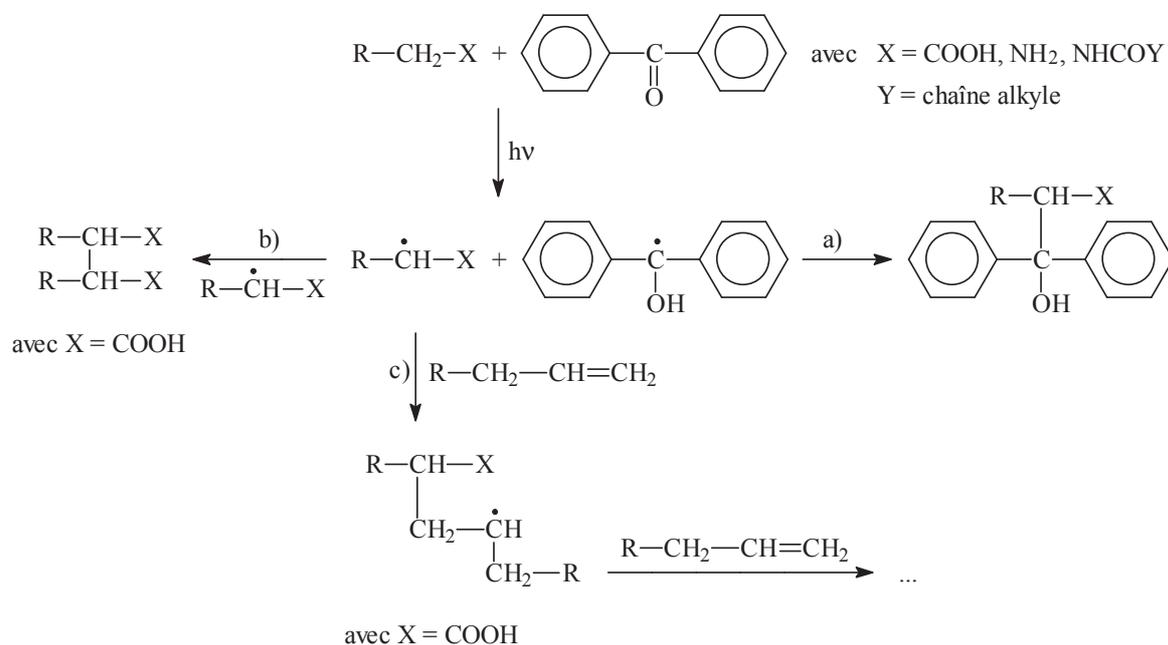


Schéma IV-2 : Réactions possibles observées entre radicaux

Dans le cadre de cette thèse, nous avons voulu approfondir cette étude à l'aide d'une nouvelle technique d'analyse récemment acquise par le second partenaire de ce projet ANR (Laboratoire COBRA, UMR CNRS 6014, équipe analyse et modélisation, groupe de spectrométrie de masse) : la spectrométrie de masse après ionisation ASAP (Atmospheric Solid Analysis Probe).⁴ Alors que l'analyse en ESI-MS nécessite le passage en solution du mélange réactionnel, l'analyse en ASAP peut être directement réalisée sur des échantillons à l'état solide et permet ainsi d'analyser des composés difficilement solubles dans les solvants usuels et d'éviter des réactions qui pourraient se produire en phase liquide. De plus, les risques de contamination de la source ASAP sont moindres puisqu'il ne s'agit pas d'une infusion en continue comme en ESI. Les effets « mémoire » d'espèces provenant des échantillons précédents sont ainsi limités et il est plus facile de conclure quant à la présence des espèces détectées dans l'échantillon.

Le premier objectif visé par cette étude est de s'assurer que la formation des radicaux, en particulier en α des fonctions amine, amide et double liaison permet bien de créer des liens covalents par couplage entre les molécules modèles, permettant ainsi d'affiner les conclusions

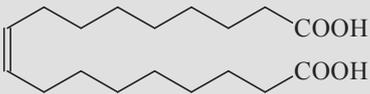
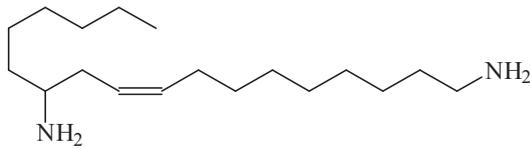
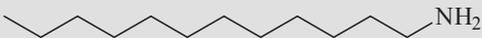
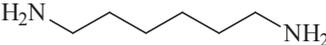
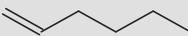
obtenues lors des précédents travaux. Le second objectif est de voir l'impact de la présence de doubles liaisons éthyléniques au sein de la chaîne de polyamide sur la réaction photochimique, et de vérifier comme escompté, que ces doubles liaisons permettent de créer des sites privilégiés de réticulation en présence de benzophénone.

III. Choix des molécules modèles et conditions opératoires

L'efficacité de la benzophénone ($M = 182 \text{ g.mol}^{-1}$) comme amorceur photochimique de la réticulation des chaînes de polyamide ayant été prouvée, nous avons choisi de poursuivre l'étude avec ce même composé.

Cinq molécules modèles (Tableau IV-2) ont été choisies pour leurs groupements fonctionnels susceptibles d'être présents dans la poudre finale. Les ponts amide ayant montré un comportement similaire vis-à-vis de la benzophénone à celui des fonctions amine, nous n'avons pas envisagé de molécules modèles de type amide.

Tableau IV-2 : Molécules modèles irradiées en présence de benzophénone.

Nom	Formule	Masse molaire (g.mol^{-1})	T_f (°C)
Acide octadéc-9- ènedioïque		312,23	57
1-hexyl-octadéc-3-èn- 1,12-diamine		280,29	131
Dodécylamine		185,21	29
Hexaméthylène- diamine		116,13	45
Hex-1-ène		84,09	-140

Les deux molécules modèles qui nous intéressent de prime abord sont l'acide octadéc-9-ènedioïque et la 1-hexyl-octadéc-3-èn-1,12-diamine. En effet, ces deux molécules entrent

dans la composition des copolyamides précédemment synthétisés. Malheureusement, ces molécules n'ont pas permis d'obtenir des résultats probants par ASAP-MS. En effet, les produits résultant de la réaction photochimique ont un rapport m/z relativement élevé comparé aux valeurs accessibles en ASAP (m/z 50 à 1000), technique qui est plus efficace pour l'analyse de petites molécules volatiles. Ne disposant pas d'équivalent en termes de structure chimique et de masse molaire plus faible, nous avons orienté notre choix vers des molécules modèles plus courtes et renfermant un ou deux groupements fonctionnels de même nature. La dodécylamine a de nouveau été choisie et étudiée afin de pouvoir comparer les résultats obtenus en ASAP-MS et en ESI-MS. L'hexaméthylènediamine (ou hexane-1,6-diamine) a été choisie afin de confirmer la possibilité de réticuler des chaînes macromoléculaires grâce au couplage de molécules multifonctionnelles. Enfin, l'hex-1-ène a été sélectionné afin de vérifier la réactivité des radicaux allyliques vis-à-vis des réactions de recombinaison et d'addition.

L'utilisation d'une concentration classique en photoamorceur (1 à 5% en masse par rapport à la molécule modèle) ne permet pas d'observer les produits de réaction par spectrométrie de masse en raison de leur faible concentration dans le milieu réactionnel. Une quantité équimolaire de benzophénone par rapport à la molécule modèle a donc été de nouveau utilisée.

Le mélange réactionnel constitué de la molécule modèle et du photoamorceur est introduit dans un réacteur en verre à fond plat, fermé sur sa partie supérieure par un filtre en quartz et balayé par un flux d'azote. Le mélange est chauffé à une température supérieure à la température de fusion de la molécule modèle. Une fois à l'état fondu, la molécule modèle et le photoamorceur sont complètement miscibles et irradiés pendant 30 min à l'aide d'une lampe Hamamatsu (modèle LC8) émettant un rayonnement polychromatique dont l'intensité, mesurée à 254 nm, est de 72 mW.cm^{-2} .

IV. Présentation de la démarche suivie

Avant de présenter les résultats obtenus par spectrométrie de masse, nous allons expliciter la démarche suivie.

Nous avons utilisé un spectromètre de masse équipé d'une sonde d'analyse de solides à pression atmosphérique (ASAP) et d'un analyseur hybride quadripôle-temps de vol (Q-TOF) (Annexe).^{8,9} Ce spectromètre permet de déterminer la composition élémentaire des ions *via* la mesure des masses exactes par spectrométrie de masse haute résolution (HRMS). Les analyses ont été réalisées en mode positif, permettant ainsi la détection d'espèces cationiques protonées ($[M+H]^+$). Il est à noter que la présence de composés aromatiques ou conjugués conduit dans certains cas à la détection d'espèces cationiques radicalaires ($M^{+\bullet}$).

Pour la caractérisation structurale des produits de la réaction photochimique, nous avons réalisé deux types d'expériences : des expériences ASAP-MS et des expériences de spectrométrie de masse en tandem ASAP-MS/MS.

Les expériences ASAP-MS permettent de détecter les ions formés à partir des molécules résultant de la réaction photochimique. Les expériences ASAP-MS/MS consistent en la collision des ions étudiés avec le gaz « cible » qui est l'argon, de façon à induire des dissociations de ces ions en phase gazeuse. La compréhension de ces mécanismes de dissociation peut alors permettre d'apporter des informations structurales sur les molécules formées lors de la réaction sous UV.

Par conséquent, les études que nous avons réalisées sur les différentes molécules modèles se composent de la façon suivante :

- analyse directe de l'échantillon molécule modèle + benzophénone issu de la réaction photochimique conduisant à l'obtention d'un spectre appelé MS
- mesure de masse précise sur les spectres MS permettant d'attribuer à chaque ion détecté la (ou les) structure(s) possible(s) en accord avec les valeurs de m/z
- confirmation de la (ou les) structure(s) proposée(s) à l'aide d'analyses complémentaires par ASAP-MS/MS.

En MS/MS, les processus de dissociation mettent en jeu des mécanismes bien particuliers. Par conséquent, l'identification des ions produits peut apporter des informations sur la structure des ions précurseurs, et par la suite d'identifier le ou les H^\bullet qui ont été arrachés par la benzophénone lors de l'étape photochimique. Enfin, il faut noter que

l'intensité du pic n'a pas obligatoirement un rapport avec la concentration de l'espèce dans le milieu, du fait du rendement d'ionisation différent de chaque espèce.

Dans la présentation des résultats qui va suivre, sur les spectres MS, nous indiquerons par leur rapport m/z les ions représentant des molécules présentes dans le milieu réactionnel. Nous indiquerons également, sur les spectres MS/MS, les ions produits par dissociation et permettant de donner des informations structurales sur les composés étudiés. Les autres ions non indicés correspondent à des espèces ne donnant aucune information structurale.

Du point de vue notation, les espèces entre parenthèses correspondront aux produits formés suite à l'irradiation sous UV des mélanges réactionnels, tandis que les espèces entre crochets correspondront aux molécules ionisées observées par spectrométrie de masse.

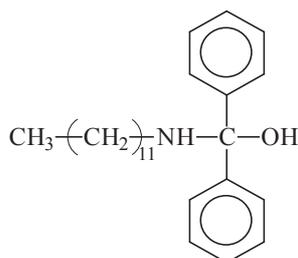
Nous ne présenterons, par ailleurs, que la fragmentation des ions nous apportant des informations structurales intéressantes sur la localisation du ou des H[•] arraché(s) et/ou des liaisons entre molécules.

V. Etude de la réaction entre la dodécylamine et la benzophénone

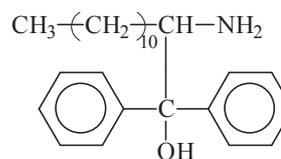
V.1. Préambule

Selon la littérature¹⁰⁻¹², la photoréduction de la benzophénone par des amines aliphatiques conduit à la formation d'un radical cétyle, quelle que soit la nature de l'amine, suite à l'arrachement d'un H[•] sur la fonction amine et/ou en α de la fonction amine lors de l'irradiation. L'étude par spectrométrie de masse ESI-MS avait confirmé l'existence des molécules de type (D12 + BP) issues du couplage entre la dodécylamine et la benzophénone :

- couplage entre une molécule D12 et une molécule BP :

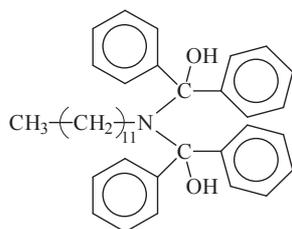


couplage sur la fonction NH₂

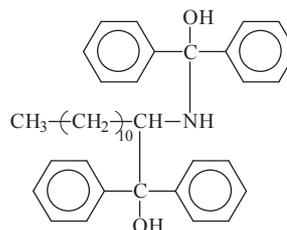


couplage en α de NH₂

- couplage entre une molécule D12 et 2 molécules BP :

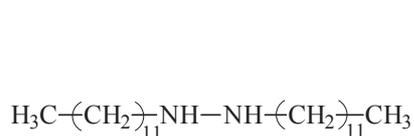


couplage sur la fonction NH_2

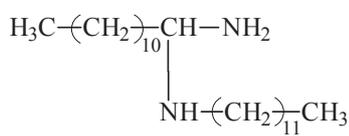


couplage en α de NH_2
et sur la fonction NH_2

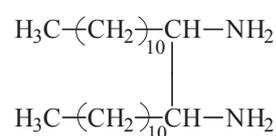
La formation du radical sur l'atome d'azote semblait privilégiée puisque les analyses avaient montré que, lorsqu'une seule molécule de BP est couplée à une molécule de dodécylamine, ce couplage n'est observé que dans le cas où c'est l'atome d'azote qui est attaqué par la BP. Lorsque deux molécules de BP sont couplées à la dodécylamine, ce couplage peut avoir lieu deux fois sur l'atome d'azote, une fois sur l'atome d'azote et une fois en α de l'atome d'azote, mais jamais deux fois en α de l'atome d'azote. Enfin, des molécules du type (2D12 – 2H) issues du couplage entre 2 molécules de dodécylamine avaient été envisagées :



couplage sur la fonction NH_2



couplage en α de NH_2
et sur la fonction NH_2



couplage en α de NH_2

mais leur présence n'avait pas été détectée en ESI-MS, ne laissant pas entrevoir de possibilité de réticulation *via* les fonctions amine résiduelles (et par extension les fonctions amide).

Les analyses réalisées en ASAP-MS dans le cadre de cette thèse vont nous permettre d'affiner ces résultats.

V.2. Analyse du spectre MS

Le spectre MS obtenu en mode ASAP est présenté sur la figure IV-2. Le tableau IV-3 présente les ions identifiés sur le spectre ASAP-MS.

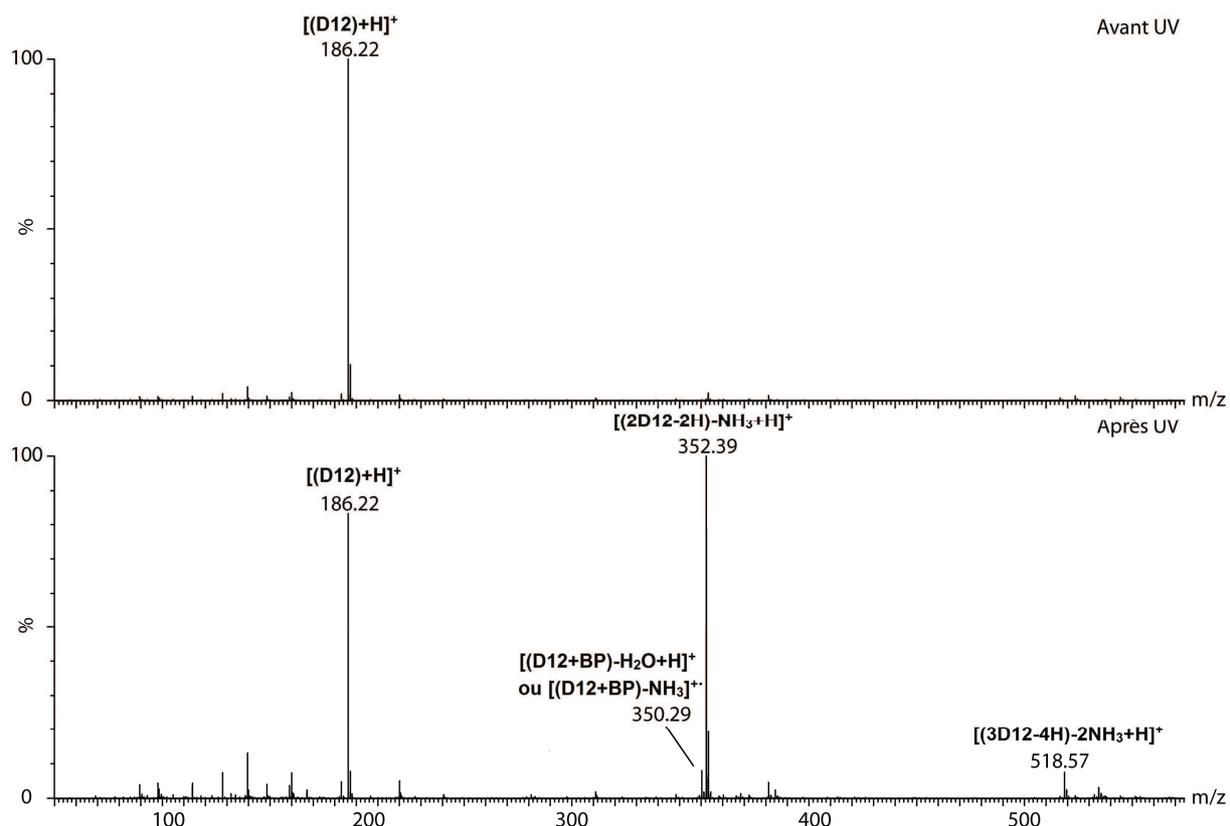


Figure IV-2 : Spectres MS du mélange réactionnel (D12 + BP) avant et après irradiation.

Tableau IV-3 : Espèces recensées sur les spectres MS du mélange réactionnel (D12 + BP) avant et après irradiation

<i>m/z</i>	Espèces envisagées
186,22	$[(D12) + H]^+$
350,29	$[(D12 + BP) - H_2O + H]^+$
352,39	$[(2D12 - 2H) - NH_3 + H]^+$
518,57	$[(3D12 - 4H) - 2NH_3 + H]^+$

La première observation que nous pouvons faire est que le spectre MS du mélange réactionnel après irradiation révèle la présence d'ions résultant de l'élimination d'une à deux molécules d' H_2O ou de NH_3 . Ces éliminations peuvent s'être produites soit lors de l'étape photochimique, soit lors de l'étape d'ionisation précédant l'analyse en MS. La perte de petites molécules (H_2O , NH_3 ...) est couramment observée en spectrométrie de masse pour ce type d'ion et pourrait s'expliquer par un excès d'énergie interne de l'ion. En effet, la source d'ionisation ASAP est plus énergétique que l'electrospray par exemple.

Nous allons nous intéresser plus précisément à chaque ion détecté.

V.2.1 Analyse MS/MS de l'ion [(D12 + BP) - H₂O + H]⁺ à m/z 350

Le rapport *m/z* de cet ion nous laisse supposer qu'il résulte du couplage d'une molécule de dodécylamine et d'une molécule de benzophénone avec perte d'une molécule d'eau (Schéma IV-3). Afin de déterminer la position de la liaison formée entre les deux molécules, l'analyse ASAP-MS/MS de l'ion à *m/z* 350 a été effectuée et est présentée sur la Figure IV-3.

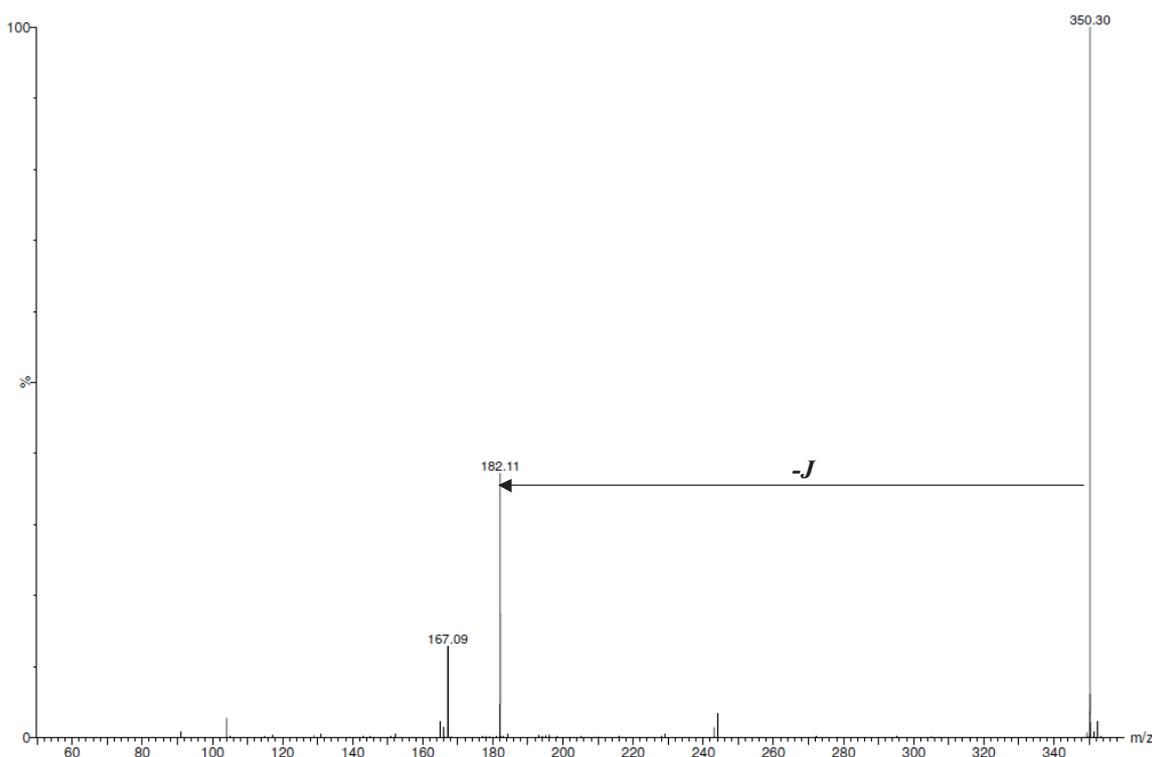
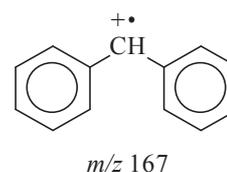


Figure IV-3 : Spectre MS/MS de l'ion à *m/z* 350.

Ce spectre révèle que l'ion à *m/z* 350 se dissocie pour donner un fragment à *m/z* 182 qui ne peut être obtenue que si le couplage entre la BP et la D12 a eu lieu sur l'atome d'azote de la fonction amine, comme le montre le schéma IV-3.

Un autre ion produit est observé à *m/z* 167,0876. D'après sa valeur de masse précise (déterminée par HRMS), cet ion pourrait correspondre à l'espèce dont la formule semi-développée est donnée ci-contre (formule brute : C₁₃H₁₁ ; rapport *m/z* 167,0861 ± 23,5 ppm).



Il s'agit donc d'ions produits issus de la fragmentation de l'ion $[(D12 + BP) - H_2O + H]^+$ selon un mécanisme non défini.

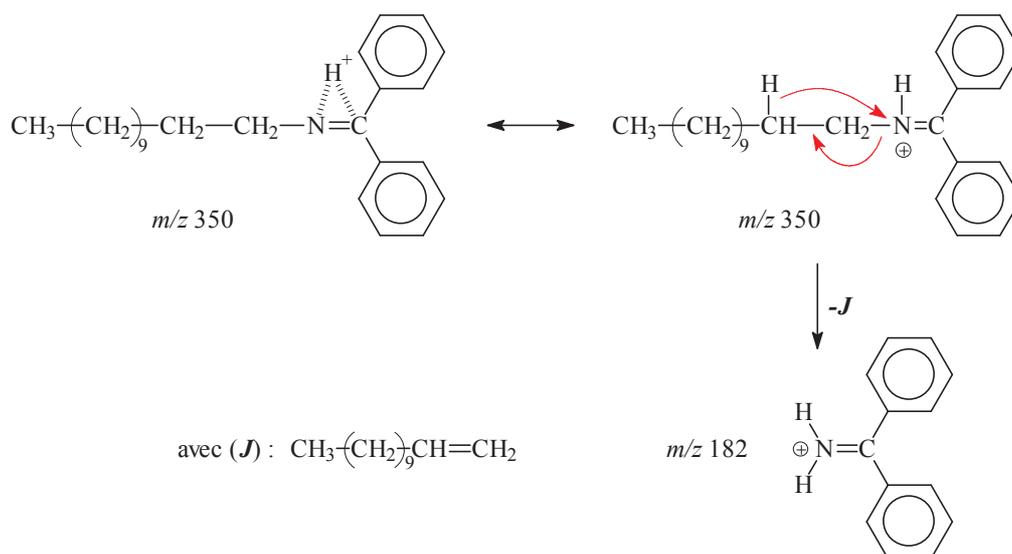


Schéma IV-3 : Mécanisme possible pour l'obtention de l'ion à m/z 182.

V.2.2 Analyse du spectre MS/MS de l'ion $[(2D12 - 2H) - NH_3 + H]^+$ à m/z 352

La valeur du rapport m/z peut correspondre à l'ion $[(2D12 - 2H) - NH_3 + H]^+$ résultant du couplage entre deux radicaux de dodécylamine avec élimination d'une molécule d'ammoniac possible lors de l'étape d'ionisation (Schéma IV-4).

La figure IV-4 présente le spectre MS/MS de l'ion à m/z 352.

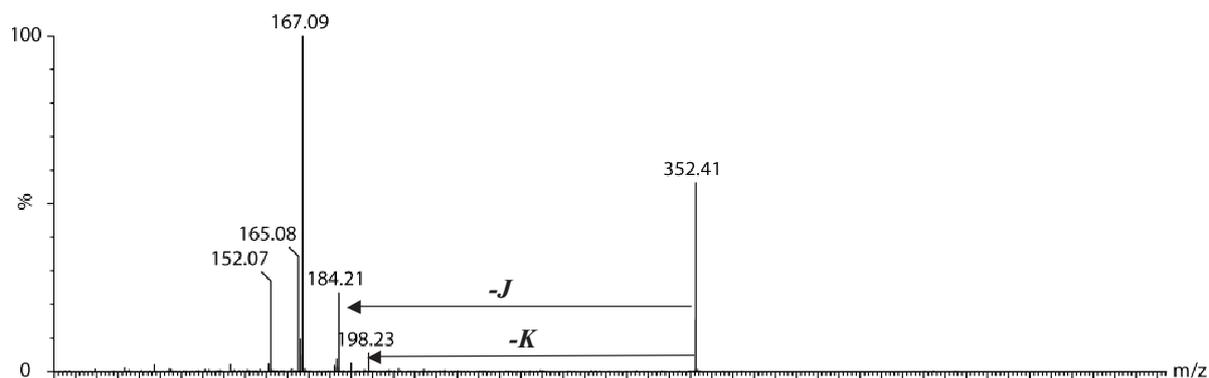
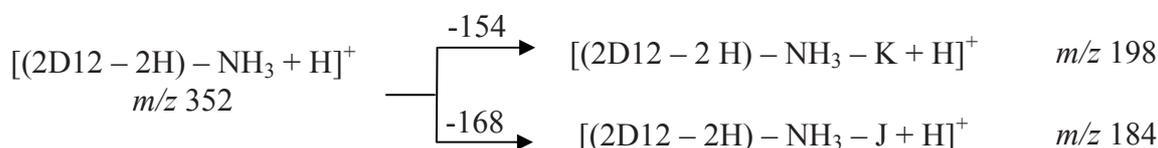


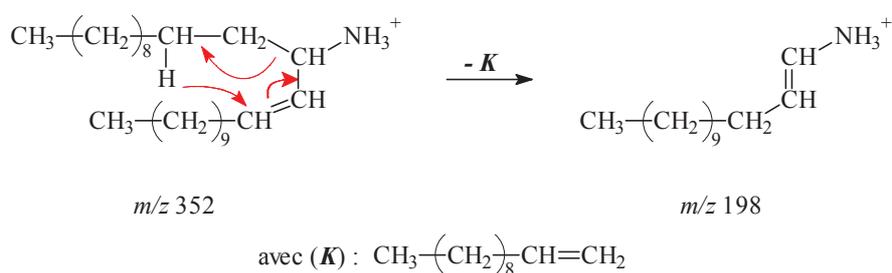
Figure IV-4 : Spectre MS/MS de l'ion à m/z 352.

Les pics identifiés sur ce spectre correspondent aux ions suivants :

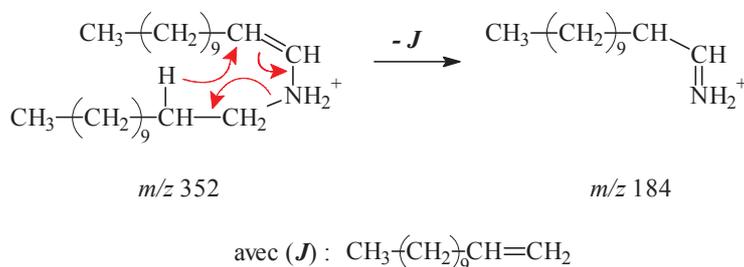


La perte d'une molécule d'ammoniac laisse supposer que le couplage a eu lieu sur la chaîne carbonée pour au moins l'une des molécules de D12. La seconde molécule de D12 peut s'être couplée à la première suite à l'arrachement d'un H[•] indifféremment sur l'atome d'azote ou sur un atome de carbone de la chaîne aliphatique en α ou β de la fonction amine. La présence des ions à *m/z* 212, 198 et 184 peut être justifiée par les mécanismes donnés schéma IV-4. L'absence des ions à *m/z* 226, 240, 254, 268 ... confirme que l'arrachement d'un H[•] sur les carbones 3 à 12 de la dodécylamine n'a pas lieu.

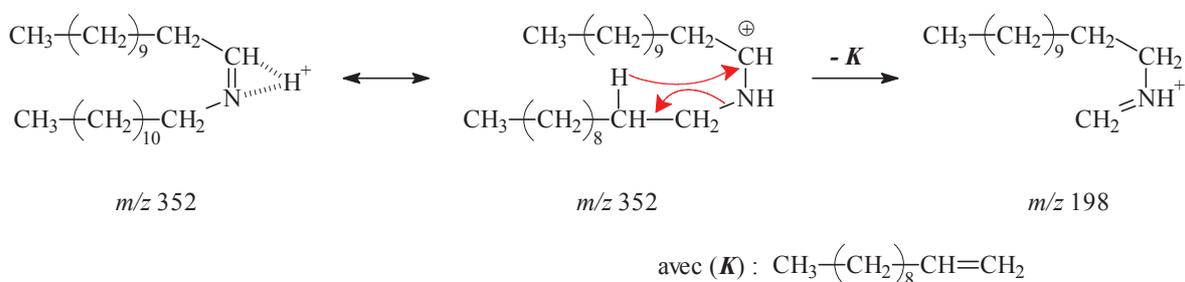
(a)



(b)

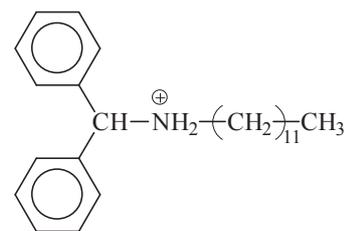


ou



*Schéma IV-4 : Proposition de mécanismes pour l'obtention des ions à *m/z* 184 et 198 dans le cas d'un couplage (a) en α de la fonction amine et (b) en α et sur la fonction amine.*

Le spectre MS/MS présente également un signal intense à m/z 167 identifié précédemment. Il s'agit d'un ion produit issu de la fragmentation d'une espèce contenant BP, ce qui signifie qu'un autre ion de même valeur m/z 352 a été sélectionné en même temps que l'ion d'intérêt dans le quadrupole pour l'analyse MS/MS.



La valeur de masse exacte (formule brute $C_{25}H_{38}N$; rapport m/z 352,3004 \pm 852,8 ppm) laisserait supposer la structure possible donnée ci-contre pour cet ion.

V.2.3 Analyse du spectre MS/MS de l'ion $[(3D12 - 4H) - 2NH_3 + H]^+$ à m/z 518

La valeur de m/z peut correspondre à l'ion $[(3D12 - 4H) - 2NH_3]^+$ résultant du couplage entre trois radicaux de dodécylamine, les pertes d'ammoniac pouvant s'être produites lors de l'analyse en spectrométrie de masse comme observé précédemment.

La figure IV-5 présente le spectre MS/MS de l'ion à m/z 518.

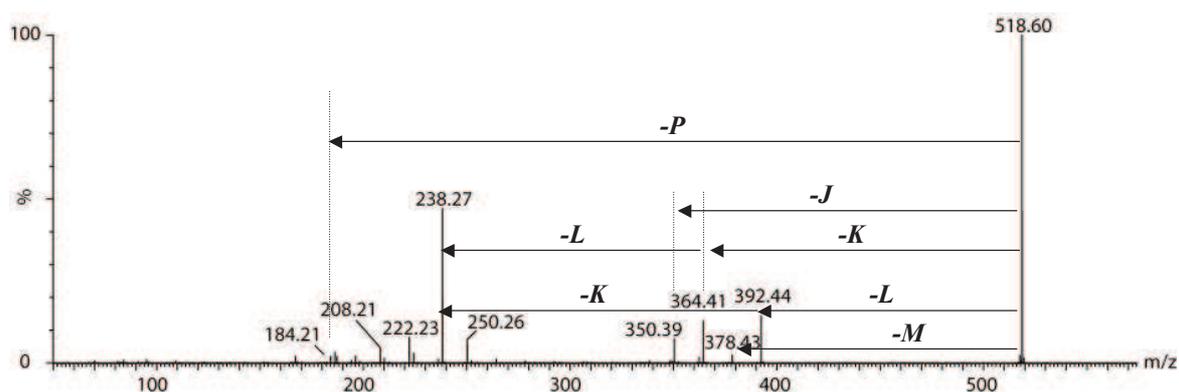
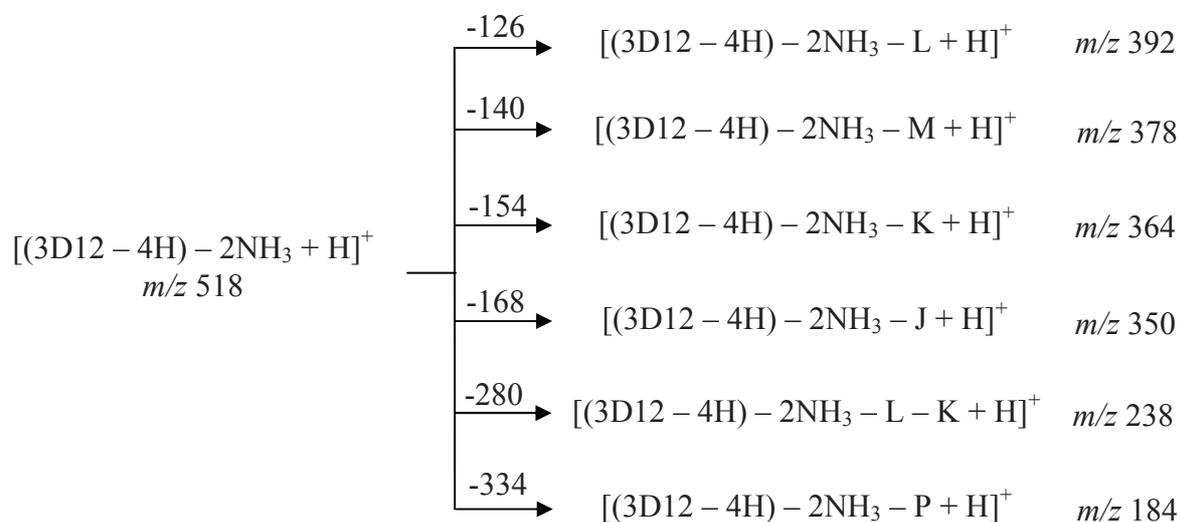
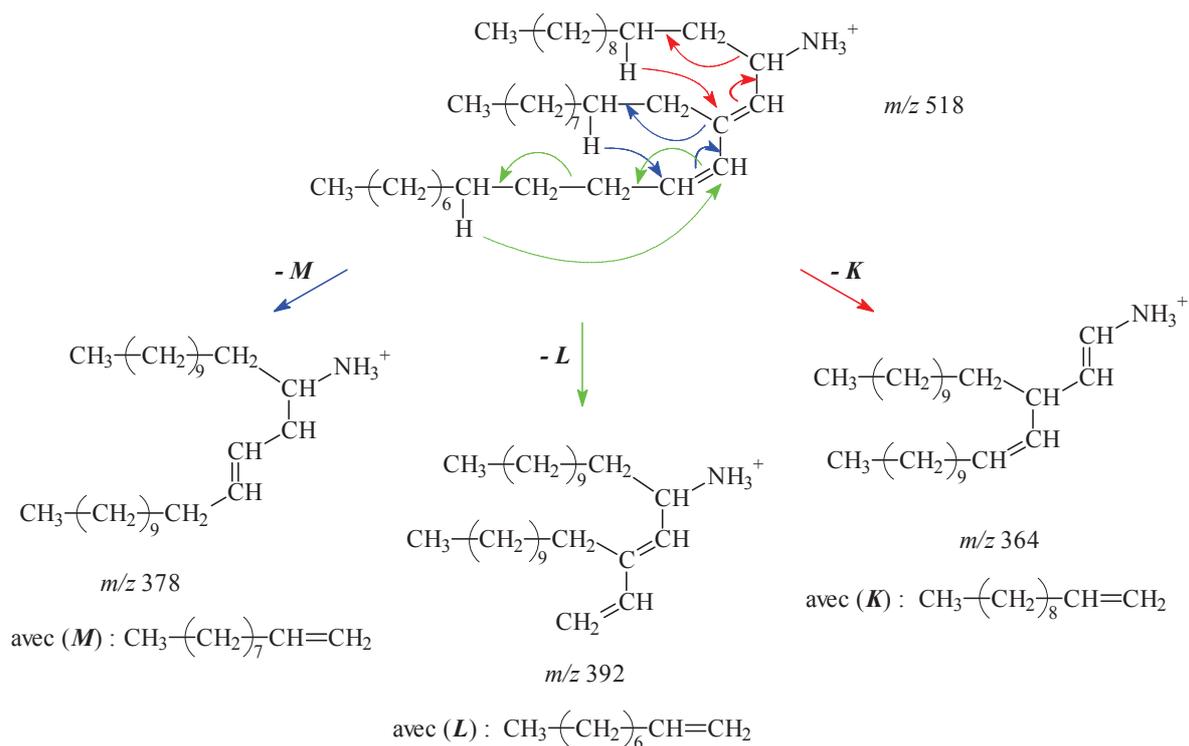


Figure IV-5 : Spectre MS/MS de l'ion à m/z 518.

Les pics identifiés sur ce spectre correspondent probablement aux ions suivants :





ou

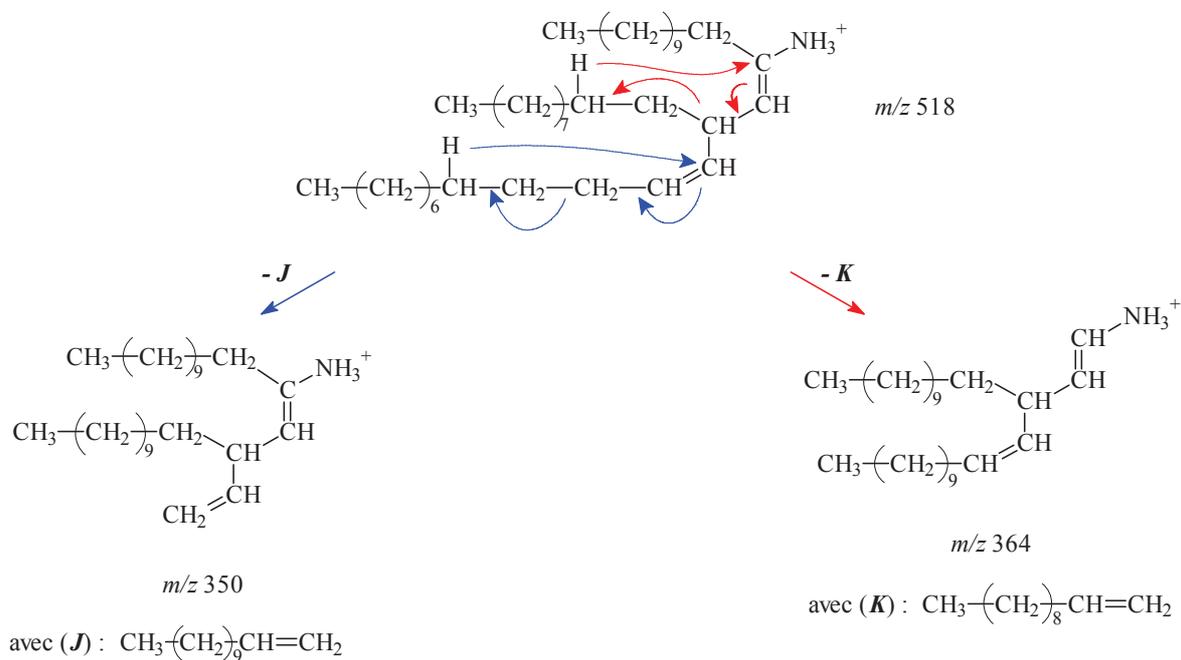


Schéma IV-5 : Proposition de mécanismes pour l'obtention des ions à m/z 350, 364, 378 et 392 dans le cas d'un couplage en α de la fonction amine pour les deux molécules périphériques de D12 et en α et β de la fonction amine pour la molécule centrale de D12.

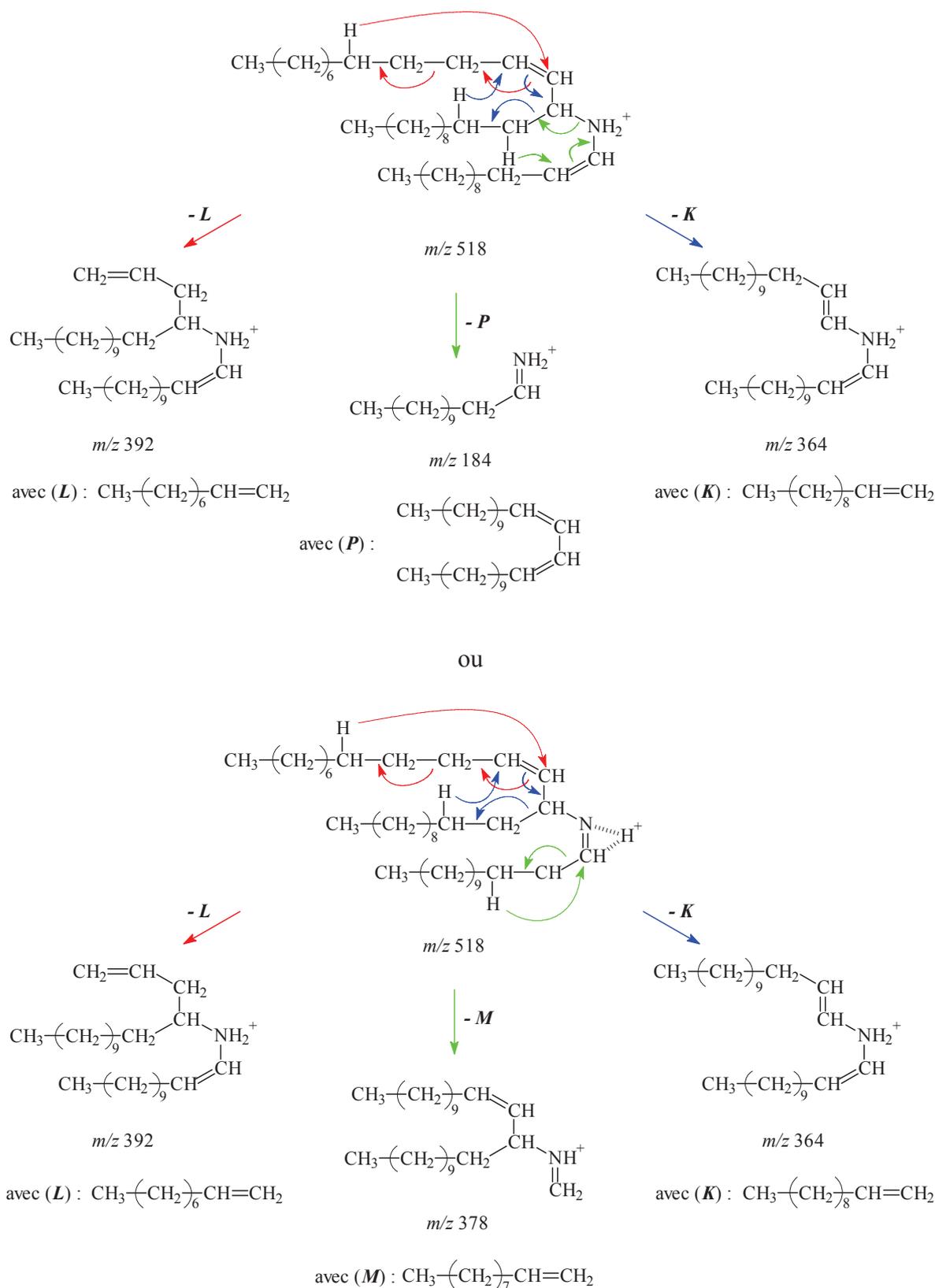


Schéma IV-6 : Proposition de mécanismes pour l'obtention des ions à m/z 184, 364, 378 et 392 dans le cas d'un couplage en α de la fonction amine pour les deux molécules périphériques de D12 et sur l'atome d'azote pour la molécule centrale de D12.

La perte de deux molécules d'ammoniac laisse supposer que le couplage a eu lieu sur la chaîne carbonée pour au moins deux des molécules de D12. La troisième molécule de D12 peut s'être couplée aux deux autres suite à l'arrachement d'un H[•] indifféremment sur l'atome d'azote ou sur un atome de carbone de la chaîne aliphatique en α ou β de la fonction amine. La présence des ions à m/z 392, 378, 364 et 350 peut être justifiée à l'aide des mécanismes de fragmentation lorsque le trimère résulte d'un couplage entre les deux carbones α des deux molécules périphériques et les carbones α et β pour la molécule centrale comme représenté sur le schéma IV-5. L'absence de pertes de molécules de type alcène de plus faible masse molaire que L (112 u, 98 u) confirme que l'arrachement d'un H[•] sur les carbones 3 à 12 des molécules de dodécylamine n'a pas lieu. Les ions à m/z 392 et 364 peuvent également être obtenus par fragmentation d'un trimère pour lequel la réaction de couplage a eu lieu deux fois sur le carbone en α de la molécule centrale de D12. On peut également noter la présence de l'ion à m/z 238 qui peut s'expliquer par la perte consécutive des molécules L et K. Enfin, la présence de l'ion à m/z 184 (accompagné des ions à m/z 392, 378 et 364) ne peut être expliquée que par l'existence d'un trimère dans lequel un atome d'azote en position centrale a été impliqué dans la réaction de couplage (Schéma IV-6). En effet, lorsque le couplage a eu lieu sur un atome d'azote périphérique, seuls les ions à m/z 364, 378 et 392 peuvent être obtenus.

Enfin, les ions de faible intensité à m/z 208, 222 et 250 n'ont pu être identifiés. Ceux-ci pourraient provenir d'une autre espèce non identifiée qui, comme pour l'ion à m/z 352, aurait été sélectionnée dans le quadrupole en même temps que l'ion d'intérêt. Des analyses à très haute résolution pourraient être envisagées pour identifier ce composé.

V.3. Conclusion

L'analyse en ASAP-MS a permis de s'assurer que la benzophénone est bien capable d'arracher un H[•] sur l'atome d'azote de la fonction amine par voie photochimique. L'arrachement de H[•] sur l'atome de carbone présent en α voire β de la fonction amine a également été confirmée. Par ailleurs, les autres carbones de la chaîne aliphatique ne semblent pas être réactifs vis-à-vis de la benzophénone. Enfin, contrairement aux analyses faites en ESI-MS, les analyses en ASAP-MS ont permis de mettre clairement en évidence la possibilité de réaction de couplage entre deux ou trois radicaux amine sous irradiation.

Un certain nombre de spectres MS/MS fait apparaître des ions produits parfois intenses qui n'ont pu être identifiés mais dont la masse molaire précise semble indiquer qu'ils proviendraient d'une autre espèce que celle proposée. Le fait que les masses molaires des réactifs (D12 et BP) soient relativement proches peut conduire à deux structures différentes pour des valeurs de m/z proches. Aussi, afin d'éviter ce genre de coïncidence, nous avons travaillé dans la suite de cette étude avec une diamine de masse molaire très différente de celle de BP.

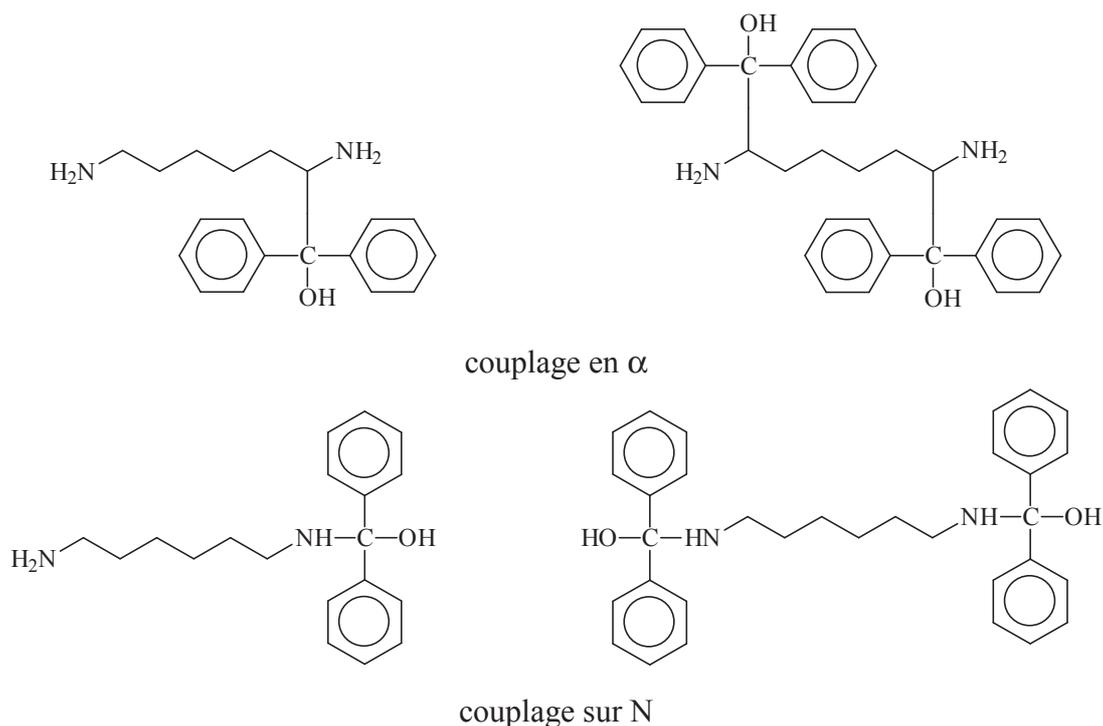
VI. Etude de la réaction entre l'hexaméthylènediamine et la benzophénone

VI.1. Préambule

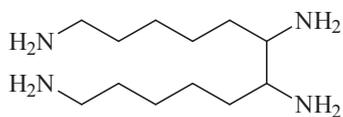
Les conclusions tirées précédemment dans le cas de la dodécylamine restent valables pour l'hexaméthylènediamine (D6), à savoir la possibilité pour le BP d'arracher un H[•] en α voire β de la fonction amine et sur l'azote du groupe NH₂.

Par conséquent, les molécules susceptibles d'être présentes dans le milieu réactionnel seront au moins les suivantes :

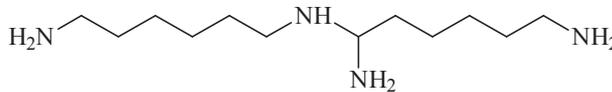
- les molécules de type (D6 + BP) issues du couplage entre D6 et BP (quelle que soit la position du couplage sur la molécule de D6) :



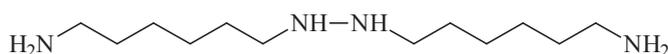
- les molécules de type (2D6 – 2H), (3D6 – 4H) ... issues du couplage entre 2, 3 ... molécules d'hexaméthylènediamine (quelle que soit la position du couplage sur la molécule de D6) :



couplage en α - α



couplage N- α



couplage sur N-N

VI.2. Analyse du spectre MS

Le spectre MS obtenu est présenté sur la figure IV-6 et les ions identifiés sont reportés dans le tableau IV-4.

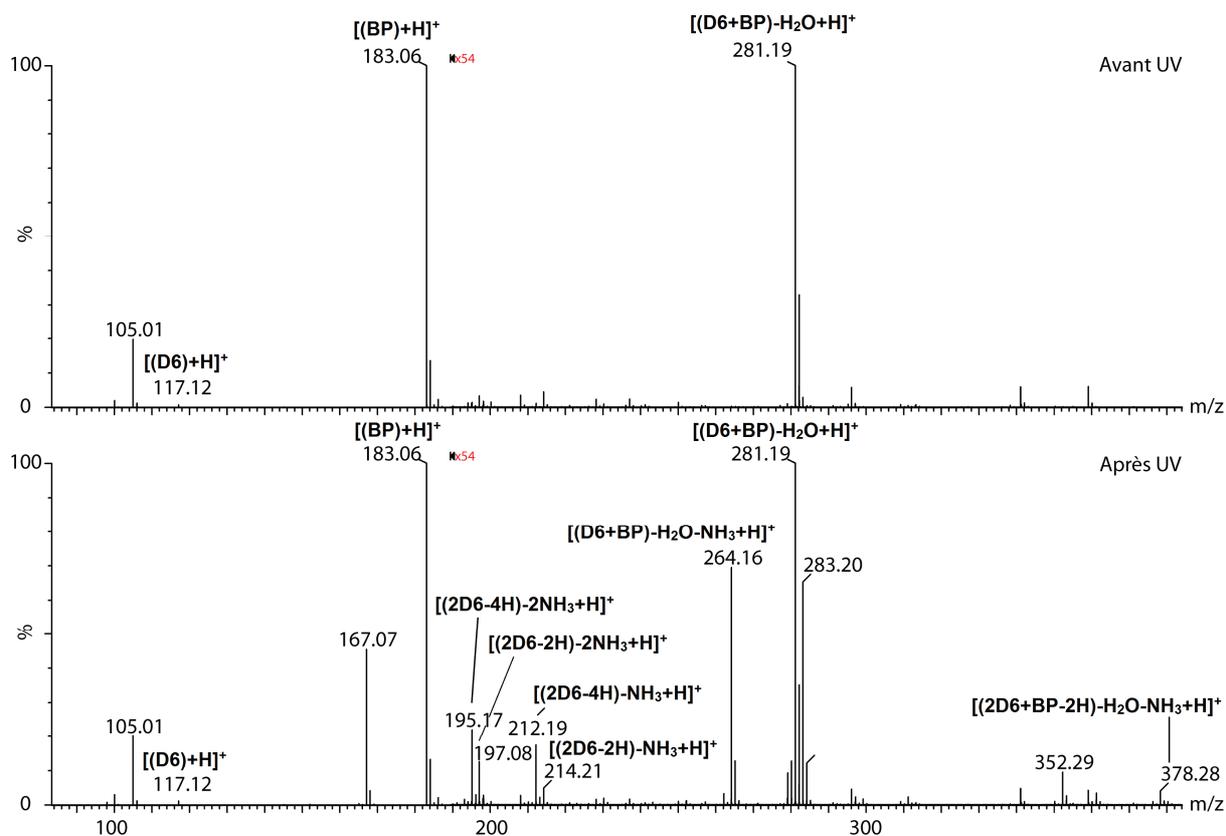


Figure IV-6 : Spectres MS du mélange réactionnel (D6 + BP) avant et après irradiation.

Tableau IV-4 : Espèces recensées sur les spectres MS du mélange réactionnel (D6 + BP) avant et après irradiation.

<i>m/z</i>	Espèces envisagées
117,12	$[(D6) + H]^+$
183,06	$[(BP) + H]^+$
195,17	$[(2D6 - 4H) - 2NH_3 + H]^+$
197,08	$[(2D6 - 2H) - 2NH_3 + H]^+$
212,19	$[(2D6 - 4H) - NH_3 + H]^+$
214,21	$[(2D6 - 2H) - NH_3 + H]^+$
264,16	$[(D6 + BP) - H_2O - NH_3 + H]^+$ ou $[(D6 + BP) - 2NH_3]^{\bullet+}$
281,19	$[(D6 + BP) - H_2O + H]^+$ ou $[(D6 + BP) - NH_3]^{\bullet+}$
378,28	$[(2D6 + BP - 2H) - H_2O - NH_3 + H]^+$

Le spectre MS avant irradiation montre, en plus des ions moléculaires correspondant aux réactifs initiaux à m/z 117 ($[(D6) + H]^+$) et m/z 183 ($[(BP) + H]^+$), un certain nombre de signaux et, en particulier, un signal à m/z 281 pouvant correspondre à l'ion $[(2D6 + BP - H_2O) + H]^+$. Une réaction de formation d'imine semble donc s'être produite dans le mélange non irradié, peut-être durant la phase d'ionisation.

Les ions détectés sur le spectre de masse enregistré après irradiation étant nombreux, nous allons principalement nous intéresser aux ions à m/z 197 et 212, les autres correspondant à des structures voisines.

VI.2.1. Analyse MS/MS de l'ion $[(2D6 - 2H) - 2NH_3 + H]^+$ à m/z 197

Le rapport m/z de cet ion nous laisse supposer qu'il résulte du couplage de deux molécules d'hexaméthylènediamine avec perte de deux molécules d'ammoniac.

La figure IV-7 présente le spectre MS/MS de l'ion à m/z 197.

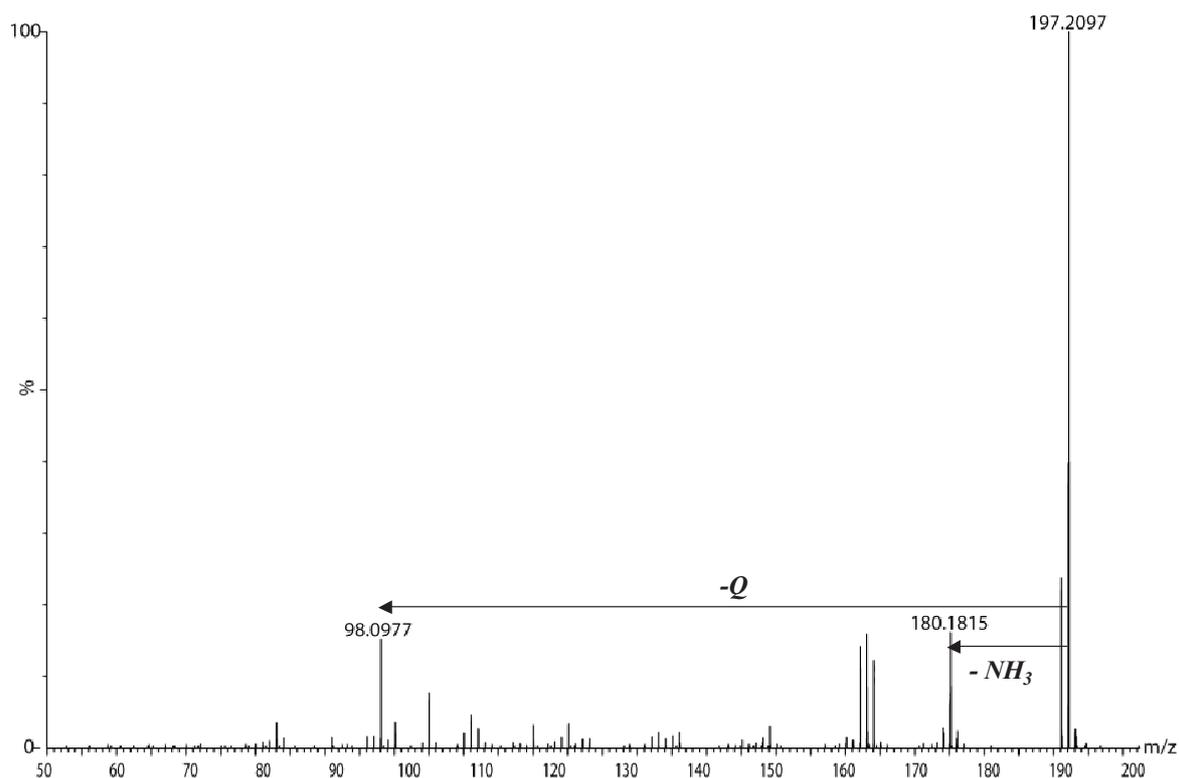


Figure IV-7 : Spectre MS/MS de l'ion à m/z 197.

Les pics identifiés sur ce spectre correspondent aux ions suivants :

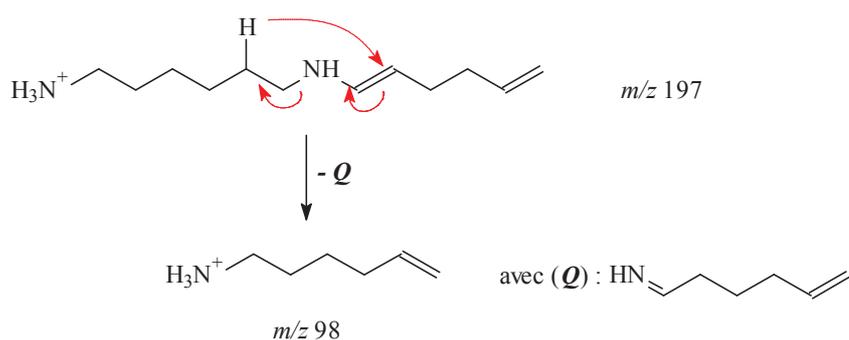
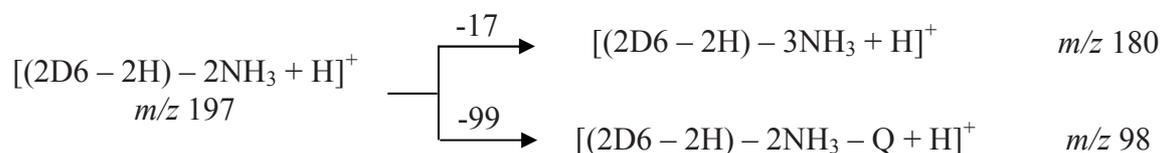


Schéma IV-7 : Proposition de mécanisme pour l'obtention de l'ion à m/z 98.

On observe en particulier un ion produit à m/z 98 dont l'existence ne peut être justifiée que par un couplage entre deux molécules de diamine impliquant un atome d'azote (Schéma IV-7). On peut noter la présence d'un autre ion à m/z 197,0870 de rapport m/z très proche de

l'ion d'intérêt (m/z 197,2097). Le défaut de masse de cet ion (0,0870 pour un m/z 197,0870) étant plus faible que celui des ions fragments détectés à m/z 180,18 et 98,09, cela permet d'affirmer que les ions fragments proviennent bien de l'ion d'intérêt et non du « contaminant ». En revanche, aucun ion produit ne permet d'envisager qu'un couplage en α des fonctions amine ou sur l'atome d'azote pour les deux molécules de D6 ait eu lieu.

VI.2.2. Analyse MS/MS de l'ion $[(2D6 - 4H) - NH_3 + H]^+$ à m/z 212

Le rapport m/z de cet ion nous laisse supposer qu'il résulte du couplage de deux molécules d'hexaméthylènediamine avec élimination d'une molécule d'ammoniac. De plus, la perte de 4H indique que deux radicaux ont été formés sur chaque molécule de D6 et donc que la molécule finale est probablement cyclique.

La figure IV-8 présente le spectre MS/MS de l'ion à m/z 212.

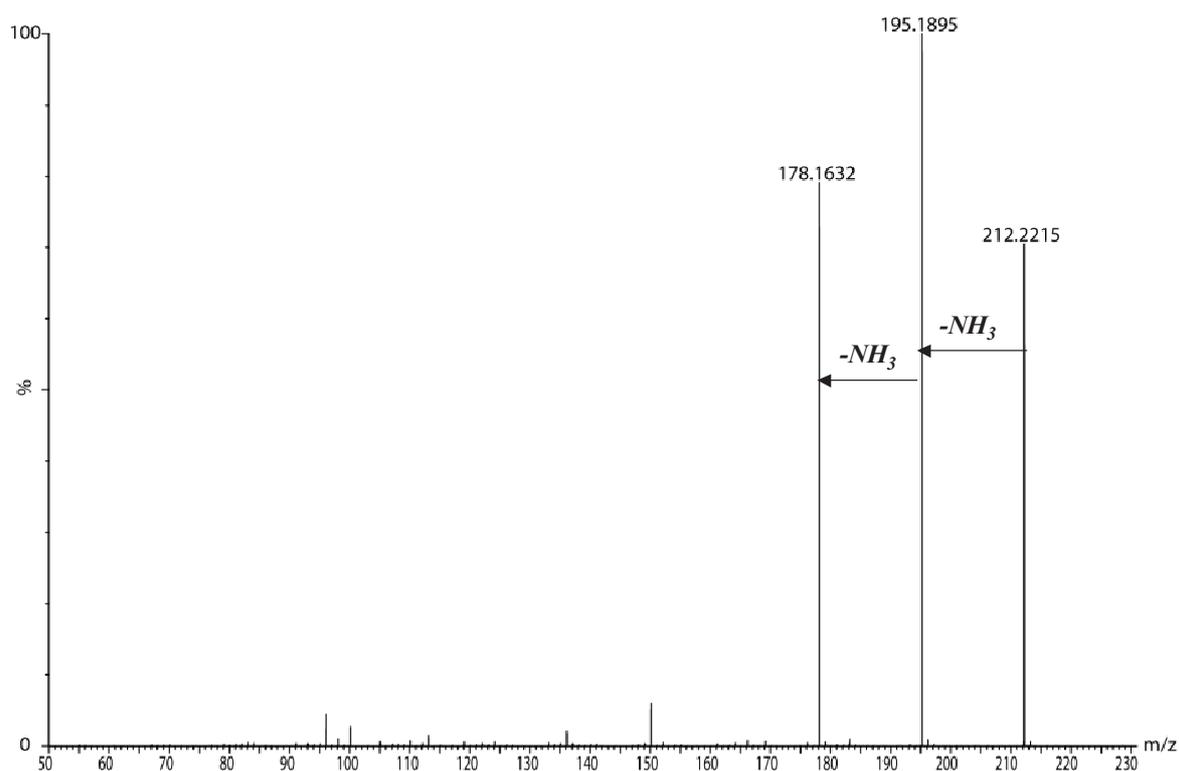
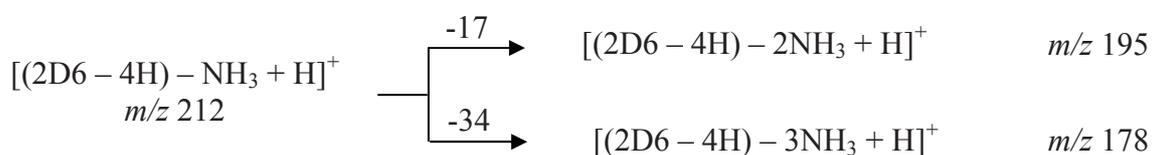


Figure IV-8 : Spectre MS/MS de l'ion à m/z 212.

Les pics identifiés sur ce spectre correspondent aux ions suivants :



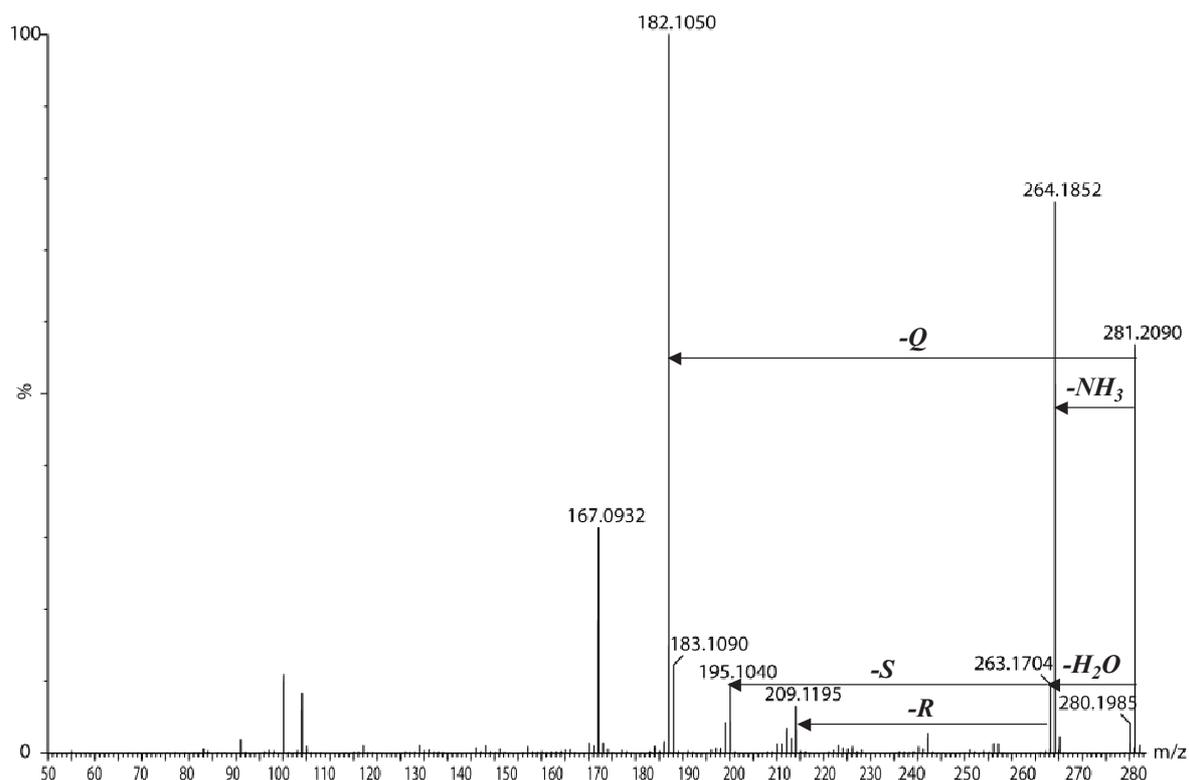


Figure IV-9 : Spectre MS/MS des ions à m/z 281.

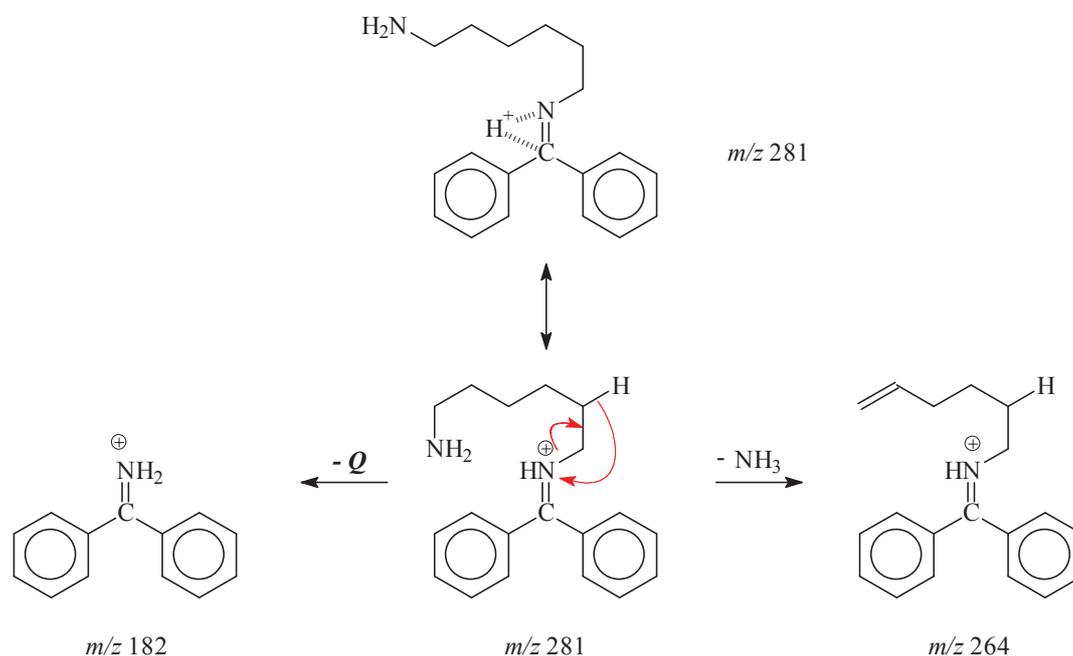
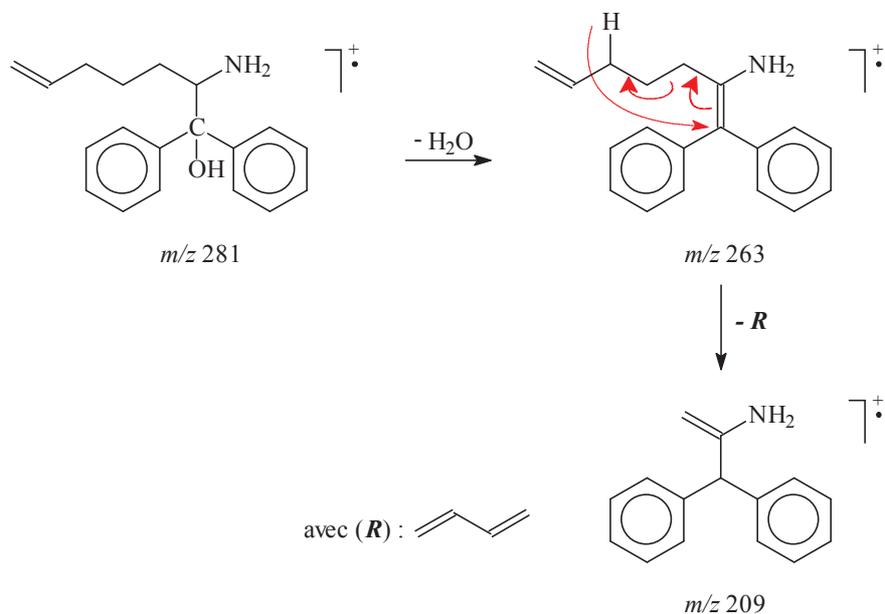


Schéma IV-8 : Proposition de mécanismes pour l'obtention des ions à m/z 264 et 182 dans le cas d'un couplage sur l'atome d'azote d'une fonction amine.

L'existence des ions à m/z 264, 209 et 182 peut s'expliquer aussi bien par le couplage de la BP en α d'une des fonctions amine de la molécule D6 que directement sur l'une des

fonctions amine (schémas IV-8 et IV-9). En revanche, la présence de l'ion à m/z 195 ne peut être justifiée que par la fragmentation d'une molécule issue du couplage de la BP sur l'un des atomes d'azote de la diamine (schéma IV-9).

(a)



(b)

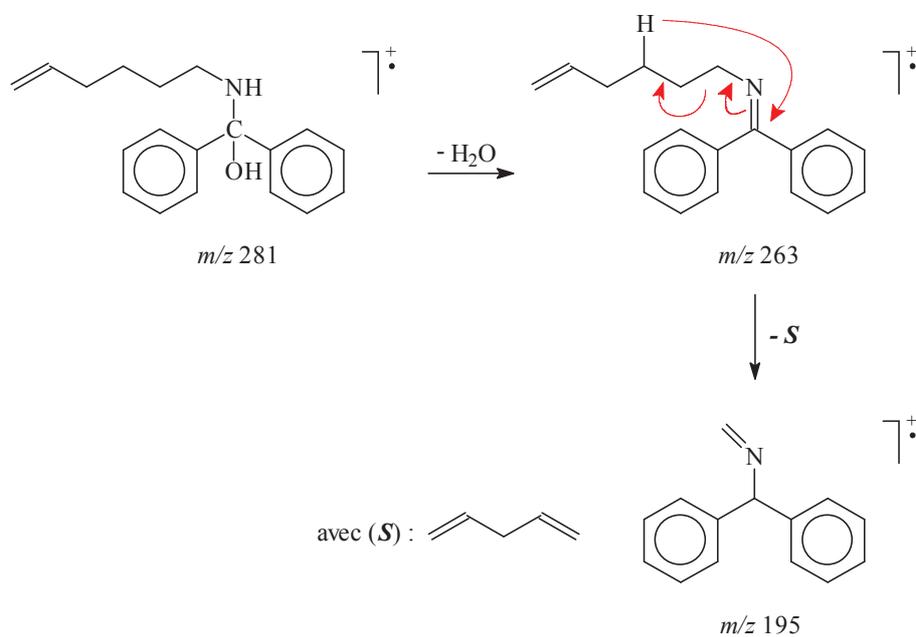


Schéma IV-9 : Proposition de mécanismes pour l'obtention des ions à m/z 263, 209 et 195 dans le cas d'un couplage (a) en α d'une fonction amine et (b) sur la fonction amine.

VI.3. Conclusion

Les analyses en ASAP-MS réalisées sur une diamine en C₆ irradiée en présence de benzophénone confirment que la benzophénone arrache de façon privilégiée un H[•] sur l'atome d'azote de la fonction amine et sur l'atome de carbone présent en α d'une fonction amine.

Lorsque la réaction est réalisée sur une molécule difonctionnelle, la création de radicaux en deux points de la molécule permet d'obtenir des structures cycliques, ce qui laisse envisager la possibilité de réticuler les chaînes de polyamide possédant de multiples groupements NH (amine ou amide).

VII. Etude de la réaction entre l'hexène et la benzophénone

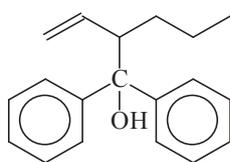
VII.1. Préambule

Les études réalisées dans les travaux précédents sur la molécule d'acide undéc-10-énoïque (AU) avaient montré la réactivité de la BP vis-à-vis des hydrogènes portés par un carbone allylique. Une fois formé, ce carbone peut être délocalisé en position éthylénique :

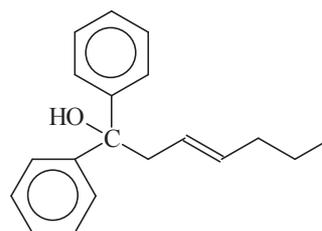


En revanche, la réactivité de ce radical allylique aussi bien en couplage qu'en addition n'avait pu être clairement prouvée. Nous avons donc choisi de poursuivre ces travaux à l'aide d'une molécule modèle ne présentant que cette fonction allylique : l'hexène (H6). Nous pouvons alors envisager la présence des molécules suivantes dans le mélange réactionnel après irradiation :

- les molécules de type (H6 + BP) issues du couplage entre H6 et BP (quelle que soit la position du couplage sur la molécule d'hexène) :

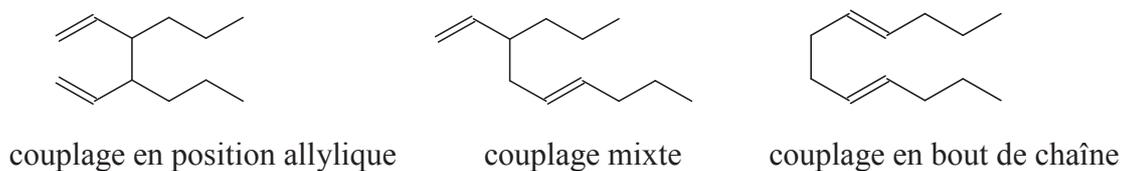


couplage en position allylique



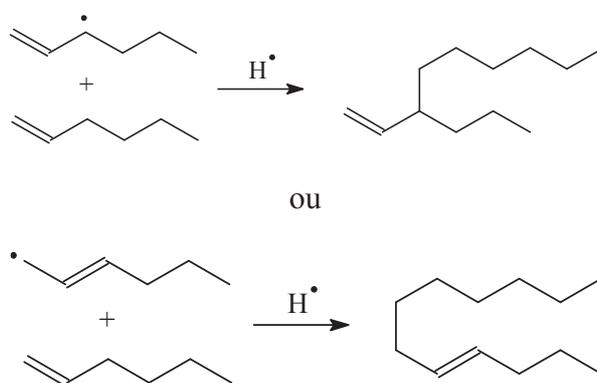
couplage en position éthylénique

- les molécules de type (2H6 – 2H), (3H6 – 4H) ... issues du couplage entre 2, 3 ... molécules d'hexène (quelle que soit la position du couplage sur la molécule de H6) :



- les molécules du type (2H6), (3H6) ... issues de l'addition d'un radical allylique sur la double liaison d'1, 2 ... molécules d'hexène (dimères, trimères ...) puis de l'addition d'un H[•] issu d'une réaction de transfert, comme illustré sur le schéma suivant :

(a)



(b)

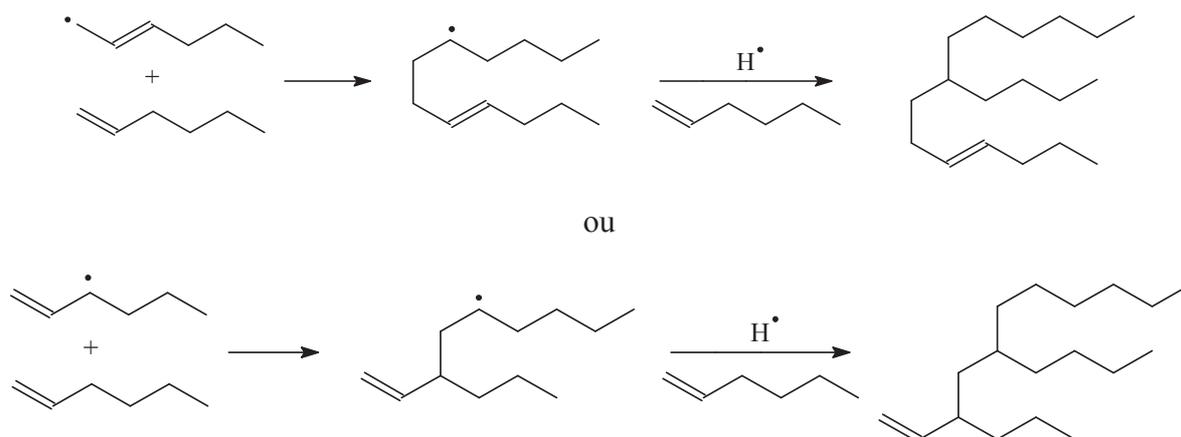


Schéma IV-10 : Mécanisme d'addition pour l'obtention (a) d'un dimère et (b) d'un trimère à partir d'un radical allylique.

VII.2. Analyse du spectre MS

Le spectre MS obtenu pour le mélange H6 + BP est présenté sur la figure IV-10. Les ions identifiés sont présentés dans le tableau IV-5.

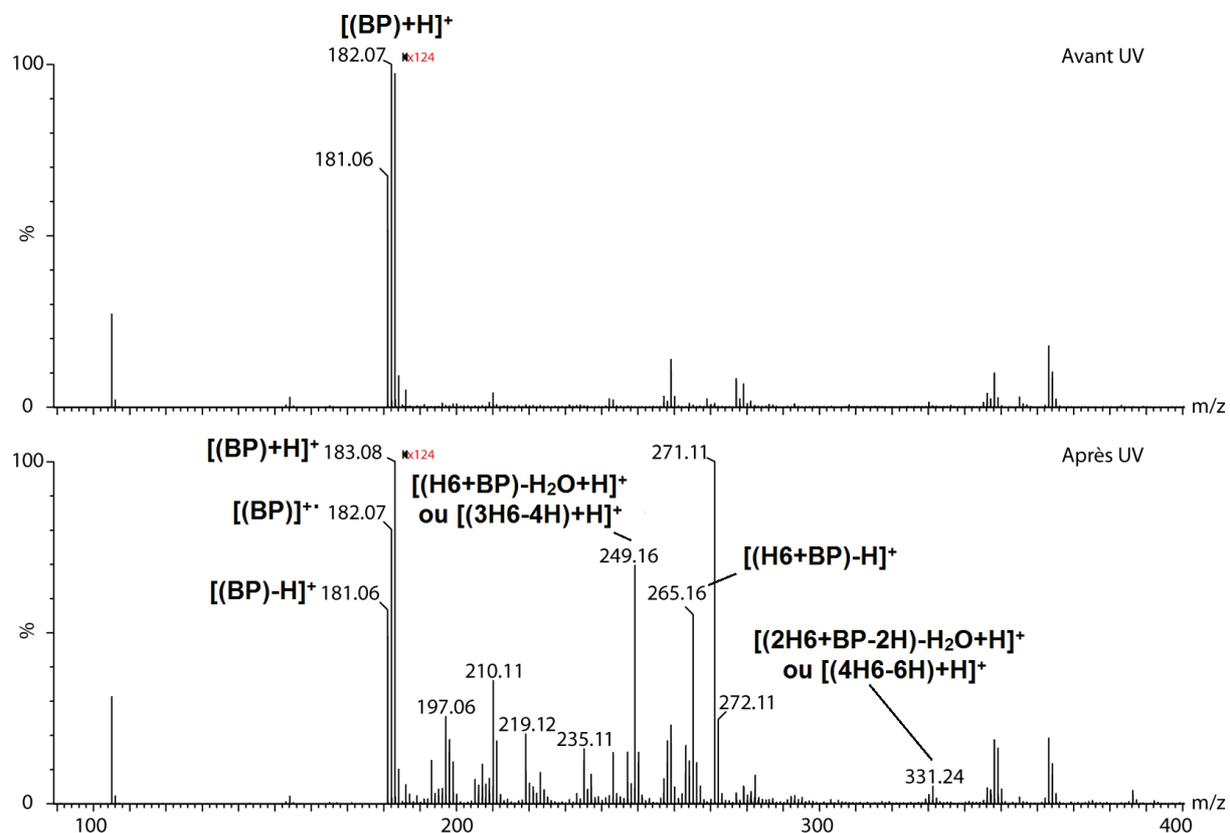


Figure IV-10 : Spectres MS du mélange réactionnel (H6 + BP) avant et après irradiation.

Tableau IV-5 : Espèces recensées sur les spectres MS du mélange réactionnel (H6 + BP) avant et après irradiation.

<i>m/z</i>	Espèces envisagées
181,06	$[(BP) - H]^+$
182,07	$[(BP)]^{+\bullet}$
183,06	$[(BP) + H]^+$
249,16	$[(3H6 - 4H) + H]^+$ ou $[(H6 + BP) - H_2O + H]^+$
265,16	$[(H6 + BP) - H]^+$
331,24	$[(2H6 + BP - 2H) - H_2O + H]^+$ ou $[(4H6 - 6H) + H]^+$

Nous pouvons d'ores et déjà noter l'absence d'ions correspondant à une réaction d'addition de 2, 3 ou 4 molécules d'hexène suite à l'arrachement d'un H[•] par la BP. Seules des espèces résultant de couplage de radicaux semblent s'être formées. Nous allons nous intéresser plus précisément aux ions à m/z 249 et 331.

VII.2.1. Analyse MS/MS des ions à m/z 249

Le rapport m/z de cet ion nous laisse supposer qu'il résulte soit du couplage d'une molécule d'hexène avec la BP accompagnée d'une perte de molécule d'eau et conduisant à l'ion $[(H6 + BP) - H_2O + H]^+$, soit du couplage de trois molécules d'hexène après arrachement de 4 H[•] et conduisant à l'ion $[(3H6 - 4H) + H]^+$.

La figure IV-11 présente le spectre MS/MS des ions à m/z 249.

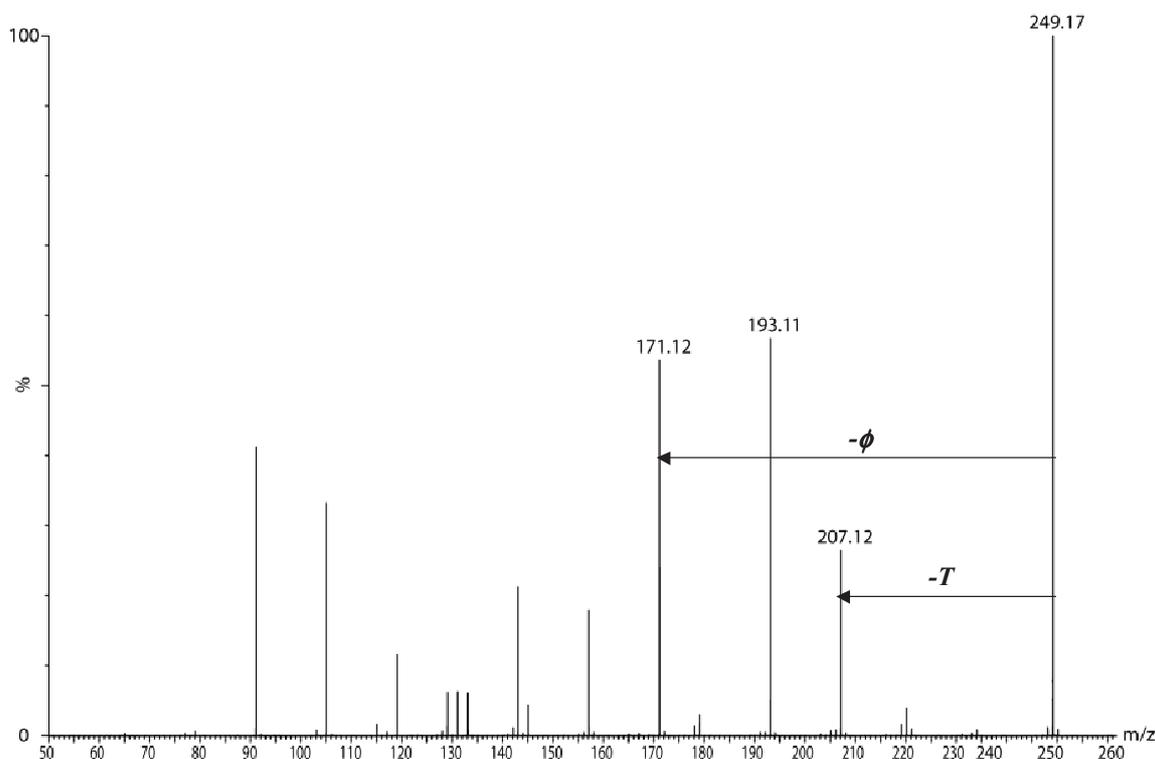
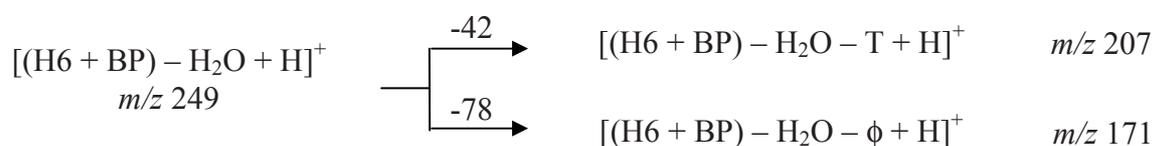


Figure IV-11 : Spectre MS/MS des ions à m/z 249.

Les pics identifiés sur ce spectre pourraient correspondre aux ions suivants :



Nous pouvons tout d'abord noter la perte d'une molécule de benzène conduisant à l'ion à m/z 171 qui permet d'affirmer de façon incontestable l'existence du couplage entre H6 et BP et donc de l'ion moléculaire $[(H6 + BP) - H_2O + H]^+$. Par ailleurs, la présence de l'ion à m/z 207 peut s'expliquer par un couplage en position allylique (schéma IV-11).

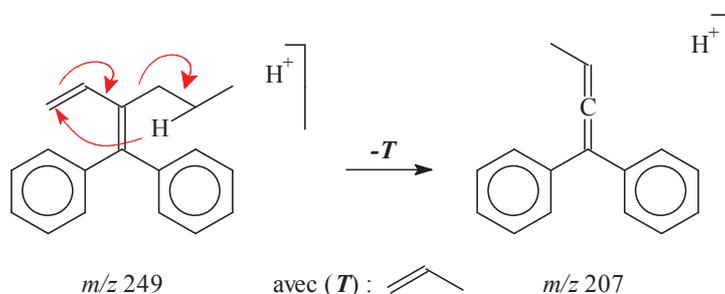


Schéma IV-11 : Proposition de mécanisme pour l'obtention de l'ion à m/z 207 dans le cas d'un couplage entre H6 et BP en position allylique.

Par ailleurs, on peut noter la présence d'un ion à m/z 220 qui peut être justifié par la fragmentation de l'ion moléculaire $[(H6 + BP) - H_2O]^{\bullet+}$ issu d'un couplage entre H6 et BP en extrémité de chaîne après délocalisation du radical allylique (schéma IV-12). Cet ion précurseur de rapport m/z 248 peut en effet avoir été sélectionné dans le quadrupole en même temps que l'ion d'intérêt visé à m/z 249.

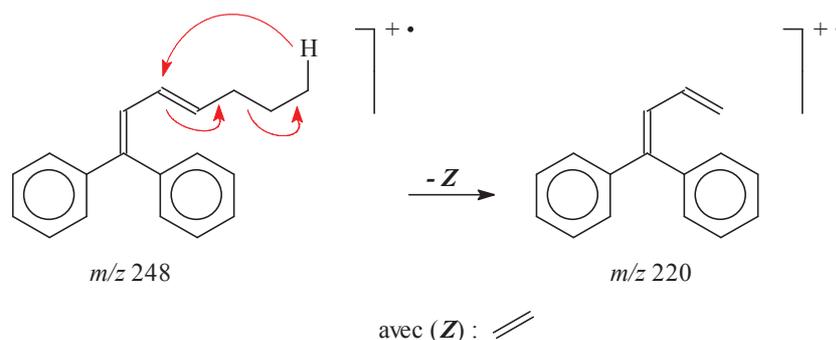


Schéma IV-12 : Proposition de mécanisme pour l'obtention de l'ion à m/z 220 dans le cas d'un couplage entre H6 et BP en extrémité de chaîne.

En revanche, aucun ion fragment spécifique à l'espèce protonée $[(3H6 - 4H) + H]^+$, n'est détecté. A ce stade de l'étude, on peut donc simplement émettre un doute quant à l'existence du couplage entre radicaux allyliques.

VII.2.2. Analyse MS/MS des ions à m/z 331

Le rapport m/z de cet ion nous laisse supposer qu'il résulte soit du couplage entre deux molécules d'hexène et une molécule de BP suivie de l'élimination d'une molécule d'eau lors de l'analyse MS et donnant l'ion $[(2H6 + BP - 2H) - H_2O + H]^+$, soit du couplage entre 4 molécules d'hexène suite à l'arrachement de 4 H^\bullet par la BP et donnant l'ion $[(4H6 - 6H) + H]^+$.

La figure IV-12 présente le spectre MS/MS des ions à m/z 331.

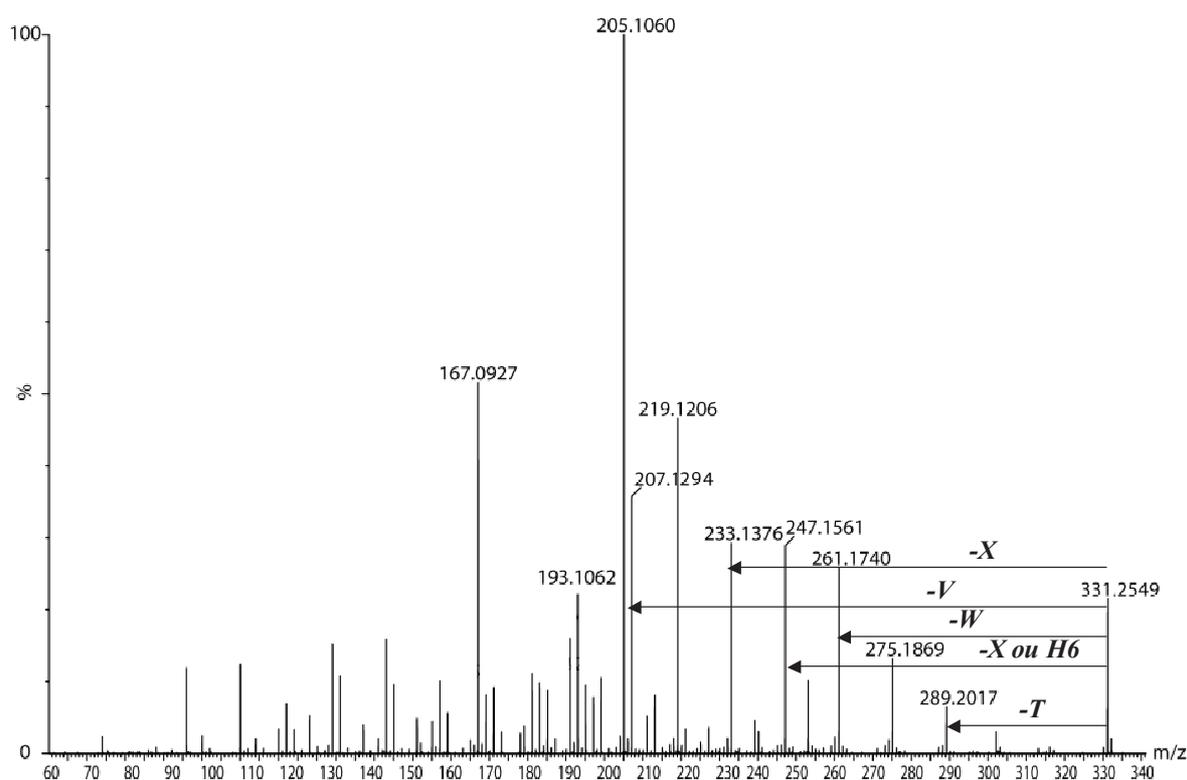
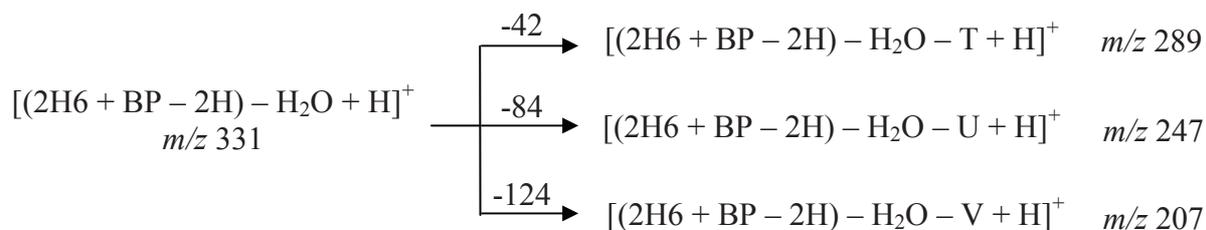


Figure IV-12 : Spectre MS/MS des ions à m/z 331.

Si l'on considère l'ion $[(2H6 + BP - 2H) - H_2O + H]^+$, les pics identifiés sur ce spectre peuvent correspondre aux ions suivants :



L'existence des 3 ions à m/z 289, 247 et 207 peut s'expliquer à partir de structures résultant de couplage des radicaux allyliques comme le montre le schéma IV-13. Des

couplages en extrémité de chaîne et le positionnement de la benzophénone sur les carbones 1, 3 et 4 de la molécule d'hexène sont également possibles mais la fragmentation de ces structures ne conduit qu'à deux des ions précédemment évoqués sur trois. Toutes ces structures peuvent donc être envisagées.

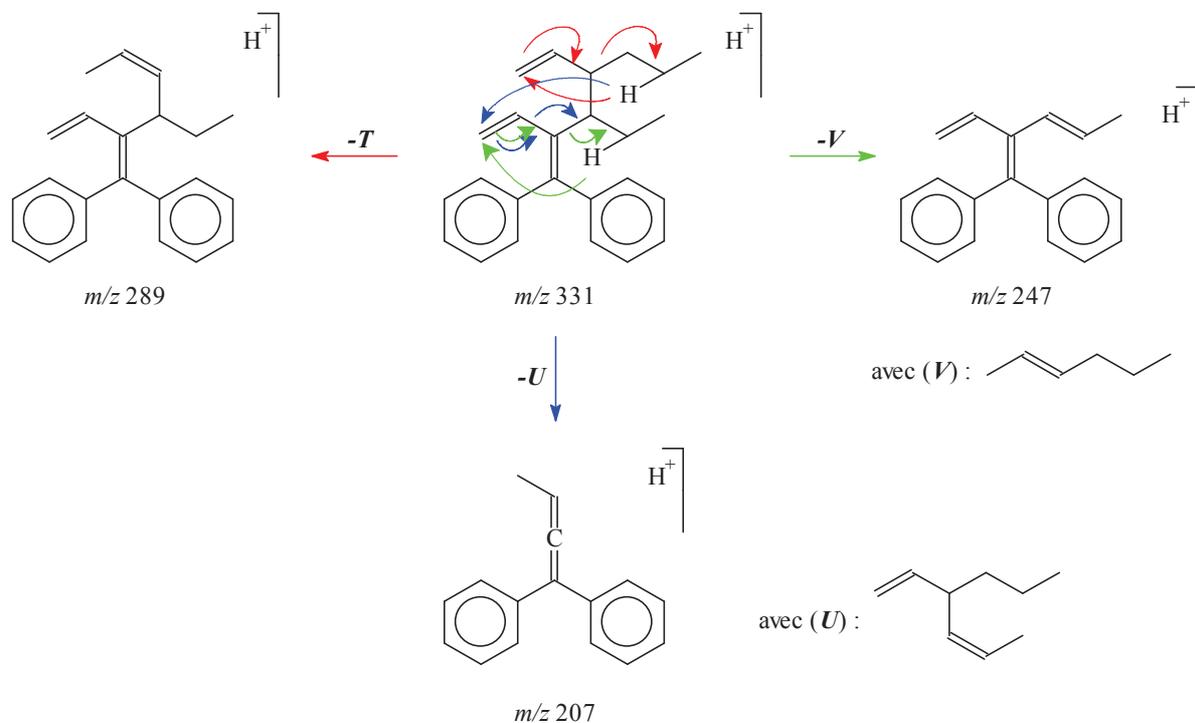


Schéma IV-13 : Proposition de mécanismes pour l'obtention des ions à m/z 289, 247 et 207 dans le cas d'un couplage via les carbones allyliques.

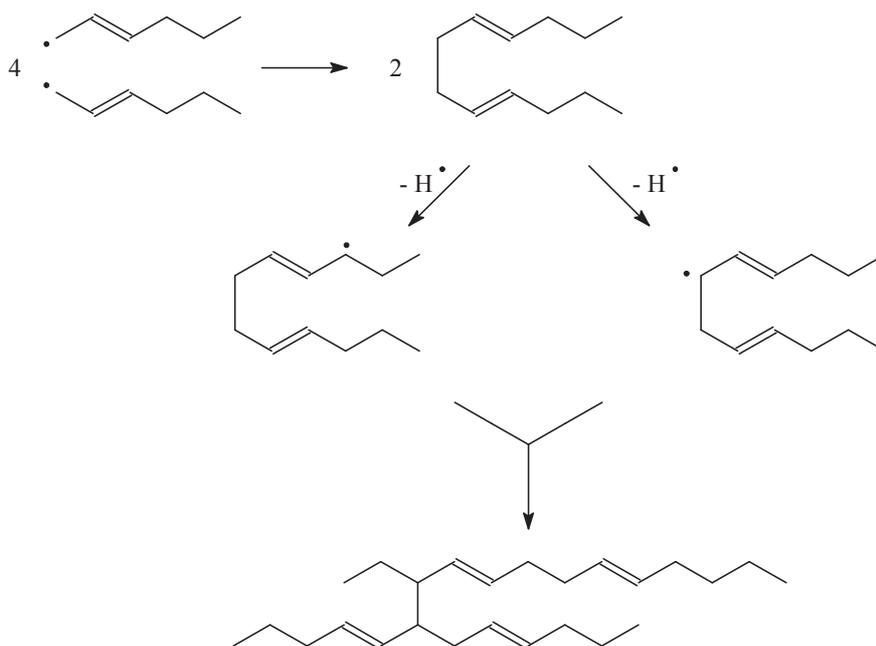
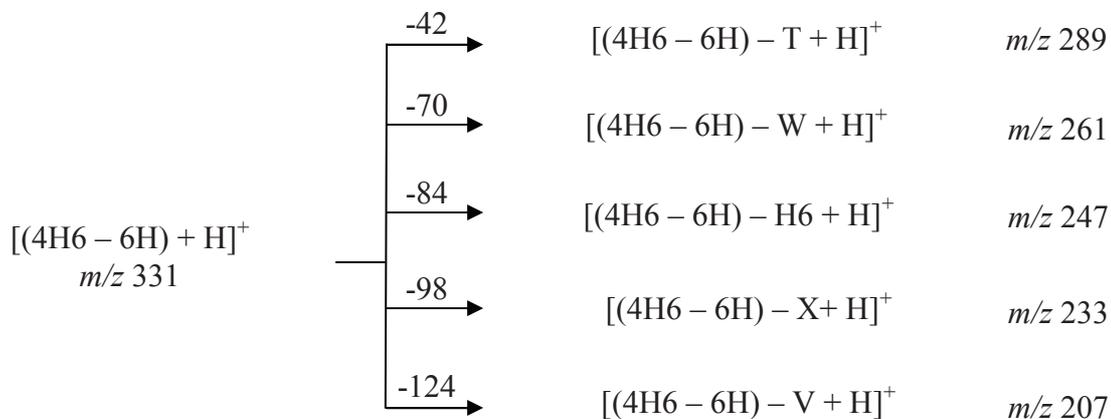


Schéma IV-14 : Mécanisme de formation du tétramère (4H6 - 6H).

Si l'ion $[(4H6 - 6H) + H]^+$ existe dans le milieu analysé, celui-ci résulte du couplage de 4 molécules d'hexène selon le mécanisme écrit Schéma IV-14. Dans ce cas, les pics identifiés sur le spectre MS/MS peuvent aussi correspondre aux ions suivants :



Ces ions peuvent parfaitement être justifiés par les différents mécanismes de fragmentation proposés schémas IV-15 et IV-16, permettant de confirmer l'existence de ce tétramère issu de réaction de couplage.

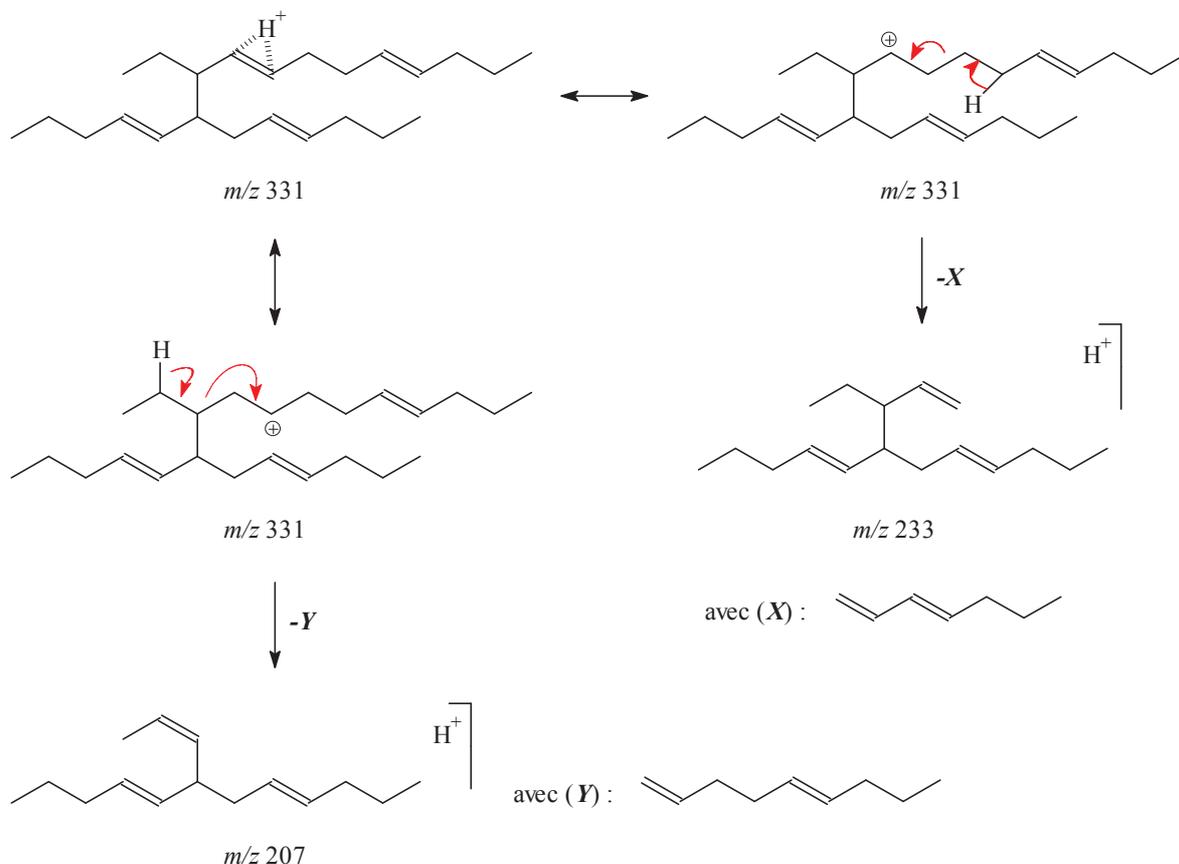


Schéma IV-15 : Mécanismes d'obtention des ions à m/z 233 et 207

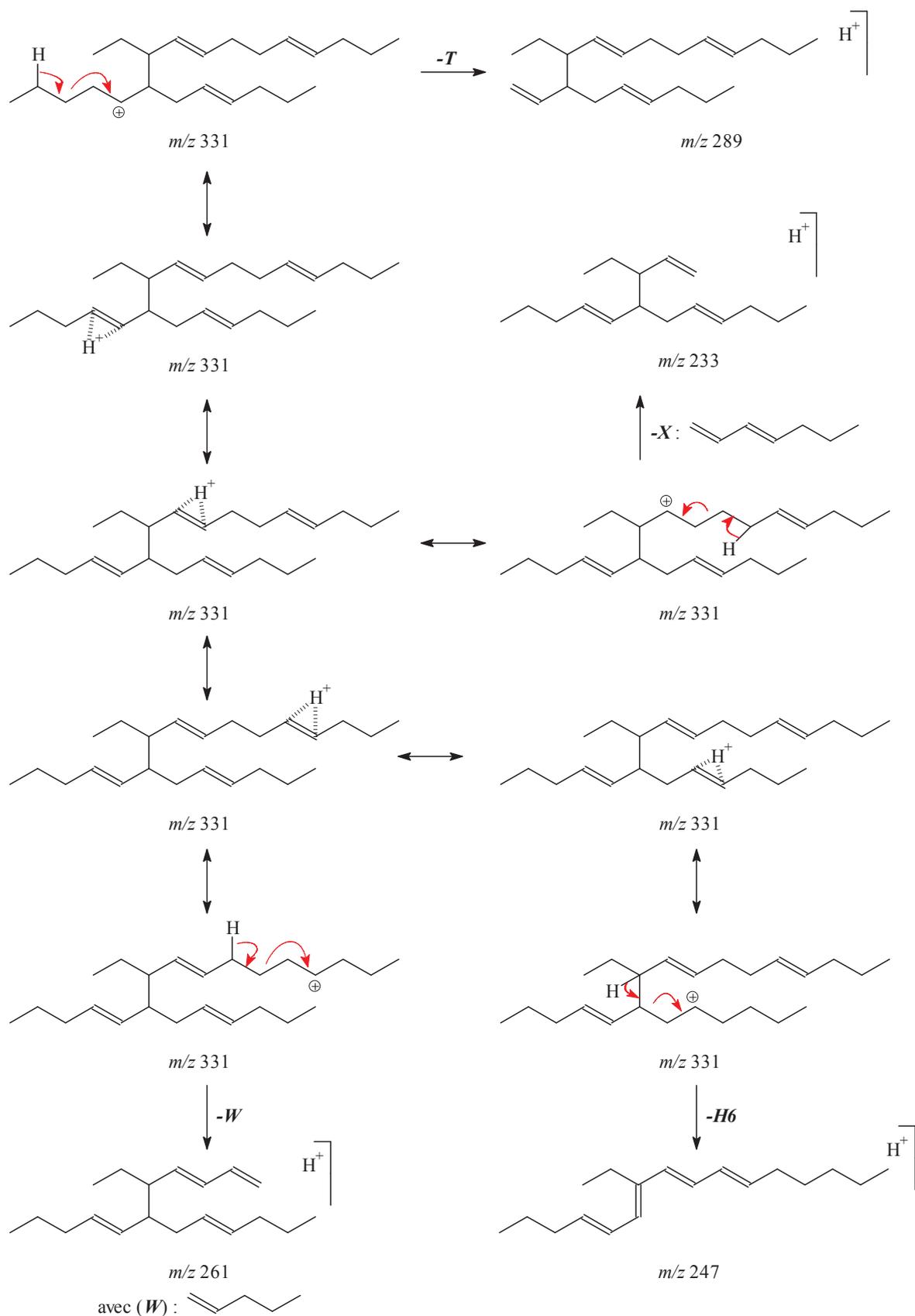


Schéma IV-16 : Proposition de mécanismes pour l'obtention des ions à m/z 289, 261 et 247.

Il est à noter la présence d'autres ions qui proviennent vraisemblablement d'autres structures non envisagées ici, la diversité de ces structures pouvant être très grande compte tenu des multiples combinaisons possibles.

VII.3. Conclusion

L'analyse des produits de réaction sous UV entre l'hexène et le benzophénone a permis de confirmer l'existence de réaction de couplage entre ces deux réactifs, soit en position allylique, soit en extrémité de chaîne. L'analyse sous ionisation ASAP a également permis de confirmer la possibilité de réaction de couplage entre molécules d'hexène, ce qui n'avait pas été détecté par ESI. En revanche, les analyses ne montrent pas la présence de produits d'addition entre les molécules d'hexène, ce qui tendrait à montrer que les radicaux allyliques ne réagissent que dans des réactions de couplage et qu'une propagation de la réaction par addition n'est pas privilégiée. Il n'en reste pas moins que la présence d'insaturations de type allylique, et par extension, de type éthylénique, sera bénéfique pour la création de liaisons covalentes par combinaison de radicaux, laissant présager d'une possibilité de réticulation entre les chaînes de polyamide insaturées.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la réaction sous UV de molécules modèles portant des groupements fonctionnels de type amine et double liaison carbone-carbone avec la benzophénone.

L'étude par spectrométrie de masse sous ionisation ASAP des différents mélanges réactionnels irradiés a permis de confirmer la capacité de la benzophénone à arracher un H[•] en α et/ou sur l'atome d'azote de la fonction amine et en α de la double liaison carbone-carbone. Dans tous les cas, les radicaux formés peuvent se recombiner pour donner naissance à des dimères, trimères ... liés de façon covalente. Aucune réaction d'addition sur les doubles liaisons n'a été observée.

Il faut rappeler que nous avons travaillé avec des fortes concentrations en benzophénone (quantités équimolaires benzophénone/molécule modèle). Dans des conditions de concentration en photoamorceur plus usuelles, donc beaucoup plus faibles, et compte tenu

des résultats obtenus dans cette étude, nous pouvons penser que, lors de l'irradiation sous UV d'un copolyamide insaturé en présence d'un photoamorceur de type II, la présence des doubles liaisons en extrémités et en milieu de chaîne, des nombreux ponts amide voire des groupements amine primaire résiduels, constituera un atout certain pour l'établissement de liaisons covalentes entre chaînes par couplage, et par conséquent, sa réticulation.

Références bibliographiques

- ¹ Oldring P.K.T., Chemistry and technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and paints, SITA Techn. ED., London, (1991) 1-5
- ² Masson F., Decker C., Jaworek T., Schwalm R., UV-radiation curing of waterbased urethane-acrylate coatings, *Prog. Org. Coat.* **39** (2000) 115-126
- ³ Decker C., Nguyen T., Xuan H.L., Photoréticulation de caoutchoucs fonctionnalisés-V. Polymérisation radicalaire de caoutchoucs à groupements acrylates, *Eur. Polym. J.*, **32** (1996) 559-567
- ⁴ McEwen C.N., McKay R.G., Larsen B.S., Analysis of Solids, Liquids, and Biological Tissues Using Solids Probe Introduction at Atmospheric Pressure on Commercial LC/MS Instruments. *Anal. Chem.* **77** (2005) 7826-7831
- ⁵ Lecamp. L., Photopolymérisation radicalaire de films diméthacrylate : étude cinétique et transposition à un système épais, Thèse de Doctorat de l'université de Rouen (1997)
- ⁶ Decker C., Polymérisation sous rayonnement UV, Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et Composites, **AM 3 044** (2000) 1-15
- ⁷ N'Negue Mintsá, Elaboration d'un revêtement « poudre UV » à base de polyamide, *Thèse de doctorat de l'Université de Rouen* (2008)
- ⁸ Giles K., Pringle S.D., Worthington K.R., Little D., Wildgoose J.L., Bateman R.H., Applications of a traveling wave-based radio-frequency-only stacked ring ion guide, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **18** (2004) 2401-2414
- ⁹ Giles K., Williams J.P., Campuzano I., Enhancements in travelling wave ion mobility resolution, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **25** (2011) 1559-1566
- ¹⁰ Hoshino M., Shizuka H., Photochemistry of Benzophenone in Aliphatic Amines Studied by Laser Photolysis in the Temperature Range 300-77 K, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 714-718
- ¹¹ Cohen S.G., Baumgarten R.J., Photoreduction of benzophenone by amines-photochemical oxidative deamination, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 2996-2997
- ¹² Inbar S., Linschitz H., Cohen S.G., Primary quantum yields of ketyl radicals in photoreduction by amines. Abstraction of hydrogen from nitrogen, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1419-1421

CHAPITRE 5

Photoréticulation des
copolyamides et propriétés
physicochimiques des
revêtements obtenus

Introduction

Nous allons maintenant nous intéresser à la photoréticulation des copolyamides. L'étude a été réalisée uniquement sur les copolyamides 3 ℓ et 3r en raison de leurs températures de fusion respectives de 114 et 96°C, répondant au cahier des charges initialement fixé. La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des paramètres influant sur la réaction photochimique de réticulation. La seconde partie présentera les propriétés physicochimiques des revêtements obtenus selon les conditions d'irradiation. Ces propriétés seront comparées à celles de revêtements commerciaux.

I. Etude de la réaction de photoréticulation des copolyamides

I.1. Mode opératoire de mise en œuvre et d'analyse des copolyamides photoréticulés

Les copolyamides se présentant sous forme de poudre à température ambiante, leur mise en œuvre nécessite de passer par une étape de fusion afin de réaliser un film. Afin de pouvoir étudier la réaction de réticulation dans des conditions de mise en œuvre contrôlées et reproductibles, l'échantillon de copolyamide renfermant 4% en masse de benzophénone a été introduit dans une capsule de DSC. La fusion, l'irradiation et le refroidissement de l'échantillon ont été réalisés dans le four de l'appareil DSC à une température contrôlée sous atmosphère inerte.

Pour chaque échantillon, le mode opératoire suivant a été suivi :

- une capsule en aluminium contenant environ 10 mg du mélange copolyamide + benzophénone est introduite dans le four de la DSC initialement à 20°C ;
- l'échantillon est amené à 130°C à une vitesse de 10°C.min⁻¹ pour procéder à sa fusion ;
- un isotherme de 6 min à 130°C est réalisé de façon à permettre la formation d'un film d'épaisseur uniforme et d'effacer l'histoire thermique de l'échantillon ;
- l'échantillon est ramené à la température choisie pour l'irradiation $T_{\text{photo}} (< 130^\circ\text{C})$ à la vitesse de 10°C.min⁻¹ ;

- l'irradiation est effectuée pendant t min à l'aide d'une lampe Hamamatsu (modèle LC8) délivrant un rayonnement polychromatique ; l'intensité mesurée au niveau de l'échantillon à l'aide d'un radiomètre équipé d'une cellule de mesure à 254 nm a été fixée à $I_0 = 72 \text{ mW.cm}^{-2}$;

- l'échantillon est enfin ramené à 20°C à une vitesse de 10°C.min⁻¹.

Deux conditions opératoires ont été particulièrement étudiées : le temps et la température de photoréticulation. Afin de caractériser l'influence de ces deux paramètres sur l'évolution de la réaction photochimique, deux techniques ont été utilisées :

- l'analyse RMN ¹H des échantillons irradiés et dérivatisés par l'ATFA pour déterminer le taux de conversion des fonctions réactives présentes dans les copolyamides étudiés

- l'analyse DSC pour mesurer, après irradiation et refroidissement, l'enthalpie de cristallisation des échantillons et donc estimer leur cristallinité résiduelle.

I.2. Influence du temps d'irradiation

L'étude de l'influence du temps d'irradiation a été réalisée dans les conditions de température les plus favorables par la réticulation, à savoir $T = 120^\circ\text{C}$. En effet, à cette température, les copolyamides se trouvent à l'état complètement fondu. La mobilité des chaînes et du photoamorceur est donc optimale et la réaction photochimique devrait présenter son rendement maximum.

Quel que soit le copolyamide étudié (3 ℓ ou 3r), l'analyse par RMN ¹H des échantillons irradiés s'est révélée très difficile, voire impossible aux temps d'irradiation élevés. En effet, plus le temps d'irradiation est long, plus l'échantillon devient insoluble dans le solvant d'analyse de RMN (Figure V-1). Ceci nous conforte dans l'idée d'une réticulation efficace des chaînes de copolyamide. Seuls les échantillons irradiés 2 min présentent une fraction soluble analysable en RMN. Toutefois, l'estimation du rendement de la réaction par le suivi de la disparition des protons en α des doubles liaisons à 4,94 ppm pour les doubles liaisons allyliques et entre 5,16 et 5,58 ppm pour les doubles liaisons éthyléniques, n'a pas permis d'obtenir des résultats reproductibles.

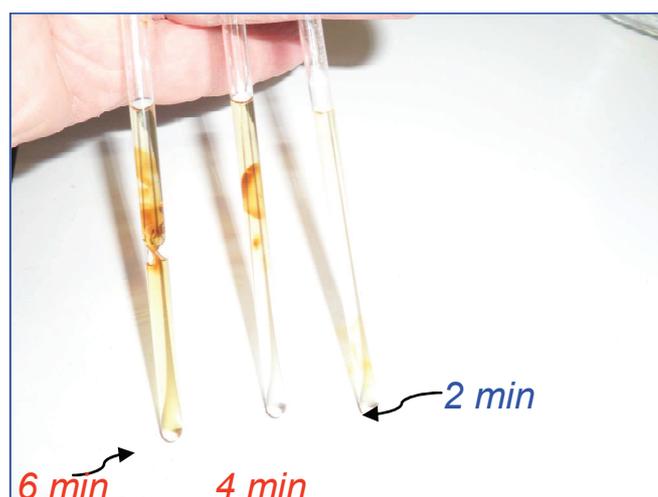


Figure V-1 : Solubilité du copolyamide 3 ℓ irradié à l'état fondu en fonction du temps d'irradiation.

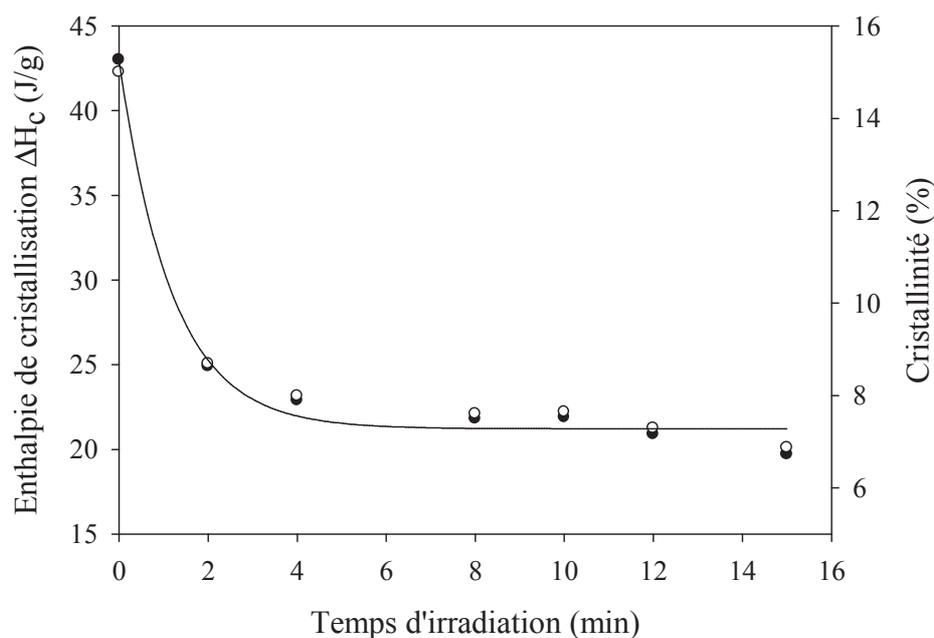


Figure V-2 : Evolution de l'enthalpie de cristallisation (●) et de la cristallinité (○) du copolyamide 3 ℓ après irradiation à 120°C en fonction du temps d'irradiation.

En revanche, l'étude de l'évolution de l'enthalpie de cristallisation mesurée après irradiation montre des tendances intéressantes. En effet, dans le cas du copolyamide 3 ℓ (Figure V-2), on observe une diminution de l'enthalpie de cristallisation donc du taux de cristallinité résiduel d'un facteur 2 jusqu'à 4 min d'irradiation. Cette gêne à la recristallisation du polymère lors de l'étape de refroidissement ne peut s'expliquer que par l'établissement de

liaisons covalentes entre les chaînes de polyamide conduisant à un réseau d'autant plus dense que le temps de réaction est élevé. Toutefois, pour des temps d'irradiation supérieurs à 4 min, la réticulation ne semble plus avoir d'effet sur la cristallinité de l'échantillon. Il est en particulier intéressant de noter que, dans des conditions de réticulation optimales, la cristallinité résiduelle s'élève encore à 7-8% alors qu'on aurait pu imaginer obtenir un échantillon complètement amorphe à l'issue de l'étape photochimique

Du fait de sa faible cristallinité initiale, le copolyamide 3r est complètement amorphe après 2 min d'irradiation. Il n'a donc pas été possible de suivre l'impact de la réticulation sur la cristallinité du copolyamide 3r par DSC, comme cela a été fait précédemment avec le copolyamide 3ℓ.

Dans la suite de l'étude, afin d'avoir un taux de réticulation optimal dans toutes les conditions d'irradiation, nous avons choisi d'appliquer un temps d'exposition aux UV de 10 min.

I.3. Influence de la température de photoréticulation

La figure V-3 présente l'évolution de l'enthalpie de cristallisation mesurée après irradiation des copolyamides 3ℓ et 3r en fonction de la température à laquelle a été réalisée la photoréticulation (T_{photo}).

Les deux figures présentent une évolution globalement similaire. Ainsi, dans le cas du copolyamide 3ℓ (Figure V-3a), nous pouvons constater une variation quasi-nulle de la cristallinité du copolyamide étudié pour des températures d'irradiation comprises entre 50 et 80°C, ce qui signifie que la réticulation n'a pas ou que faiblement eu lieu. L'échantillon a eu le temps de recristalliser avant irradiation, gênant ainsi la réticulation et conférant à l'échantillon final sa cristallinité maximale. Pour des températures d'irradiation variant entre 80 et 130°C, températures se situant dans la zone de fusion du copolyamide 3ℓ, la cristallinité après irradiation a diminué d'environ 50% par rapport à la cristallinité initiale, indiquant une réticulation d'autant plus efficace que la fraction amorphe est grande.

Bien que faiblement cristallin, la photoréticulation du copolyamide 3r ne semble pas être plus favorisée lorsque celui-ci a été irradié entre 50 et 90°C, la mobilité des espèces réactives à l'état solide étant très faible voire impossible. L'augmentation de la température de

photoréticulation favorise la réticulation qui, en contre-partie, empêche la recristallisation de l'échantillon lors de son refroidissement.

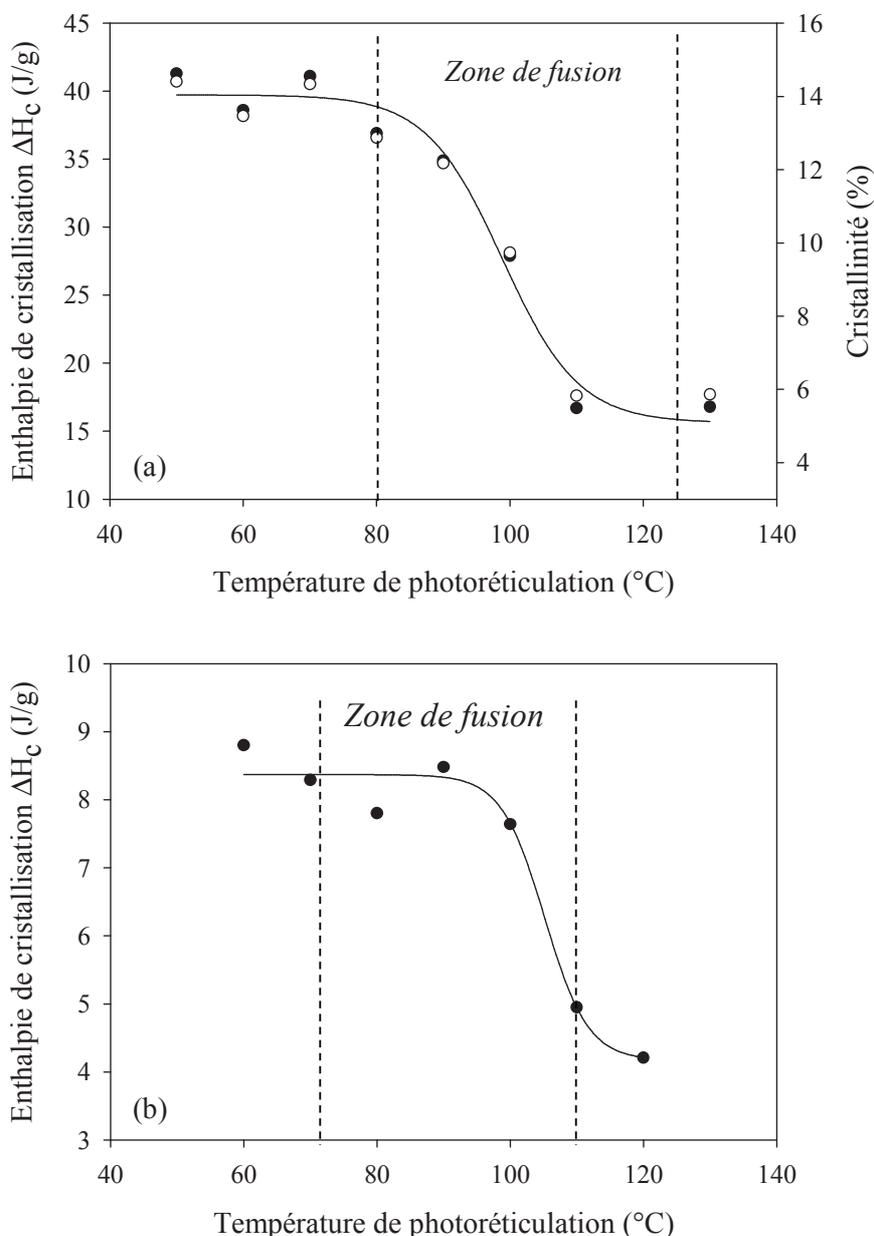


Figure V-3 : Evolution de l'enthalpie de cristallisation (●) et de la cristallinité (○) après 10 min d'irradiation à T_{photo} pour (a) le copolyamide 3 ℓ et (b) le copolyamide 3r.

Une analyse par RMN ^1H des échantillons irradiés à différentes températures a été tentée. La figure V-4 présente l'évolution des conversions en doubles liaisons allylique et éthylénique présentes dans la fraction encore soluble des échantillons de copolyamide 3 ℓ en fonction de la température à laquelle ils ont été irradiés. Globalement, nous pouvons tout d'abord remarquer une réactivité plus importante des groupements allyliques comparés aux

groupements éthyléniques, ce qui est en accord avec la réactivité connue de ces doubles liaisons. Par ailleurs, pour des températures d'irradiation comprises entre 50 et 80°C, nous pouvons observer une augmentation continue de la conversion pour la majorité des groupements étudiés. Lorsque la température de photoréticulation se situe dans le domaine de fusion du copolyamide (entre 80 et 100°C), nous observons une diminution de la conversion. On peut penser que la réticulation étant de plus en plus importante, la fraction insoluble est de plus en plus élevée et seule la fraction soluble faiblement convertie reste analysable en RMN ^1H . Enfin, pour des températures supérieures à 100°C, température pour laquelle le copolyamide se trouve complètement à l'état fondu, aucune conversion n'a pu être déterminée en raison de l'insolubilité totale de l'échantillon.

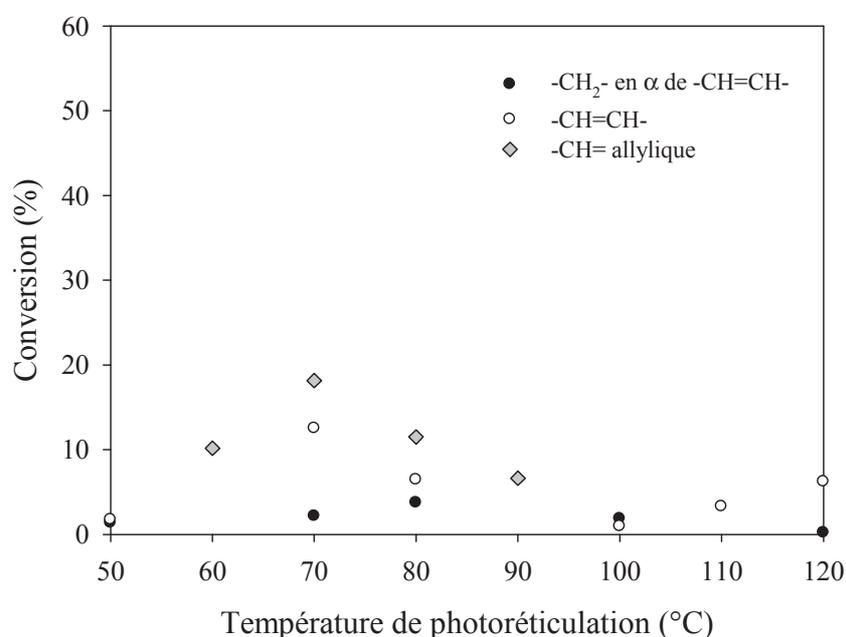


Figure V-4 : Evolution de la conversion des groupements en fonction de la température de photoréticulation du mélange copolyamide 3 l + 4% BP après 10 min d'irradiation.

Dans le cas du copolyamide 3r (Figure V-5), les conversions mesurées par RMN ^1H montrent une évolution en accord avec les résultats obtenus par DSC. En effet, pour des températures d'irradiation comprise entre 60 et 90°C, les conversions sont faibles et constantes pour tous les groupements étudiés. Celles-ci augmentent avec la température de photoréticulation et atteignent leur maximum lorsque le copolyamide est totalement à l'état fondu. Ce maximum de conversion chute ensuite en raison de l'insolubilité du matériau

réticulé dans le solvant d'analyse de RMN pour des températures d'irradiation supérieures à 110°C.

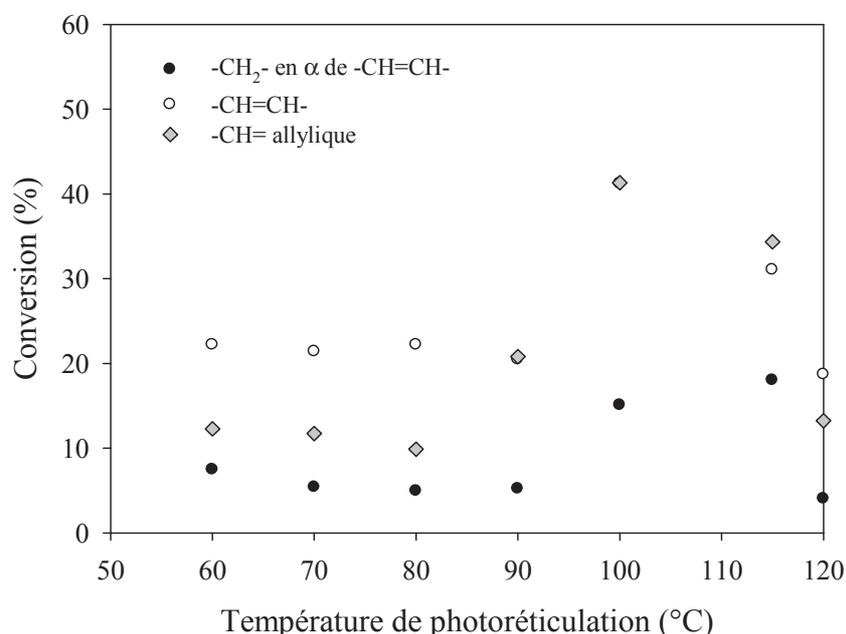


Figure V-5 : Evolution de la conversion des groupements en fonction de la température de photoréticulation du mélange copolyamide 3r + 4% BP après 10 min d'irradiation.

I.4. Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus montre clairement l'efficacité de la réticulation photochimique des copolyamides synthétisés. Comme nous l'avait laissé espérer l'étude par spectrométrie de masse, cette réticulation semble impliquer l'ensemble des doubles liaisons présentes sur les chaînes macromoléculaires.

Par ailleurs, cette réticulation est d'autant plus favorisée que la fraction amorphe dans l'échantillon est grande. Il est enfin à noter que, selon les résultats de RMN, une réticulation peut avoir lieu lorsque les échantillons sont à l'état solide, même si celle-ci est relativement faible.

Selon les conditions opératoires d'irradiation utilisées (temps, température), il s'avère donc possible de moduler la cristallinité et la réticulation des échantillons. Nous allons étudier dans la partie suivante l'influence de ce compromis entre cristallinité et réticulation sur les propriétés physico-chimiques des revêtements élaborés.

II. Propriétés physico-chimiques des revêtements obtenus

II.1. Procédés de mise en œuvre des poudres

Selon la nature des propriétés des revêtements à base de polyamide déterminées, deux procédés de mise en œuvre des poudres ont été utilisés, conduisant soit à l'élaboration de couches minces (une vingtaine de μm d'épaisseur), soit à la fabrication de pastilles d'épaisseur plus importante (environ 2 mm).

II.1.1. Filmification par utilisation d'une presse chauffante

Cette technique a été utilisée pour recouvrir des plaques en acier inoxydable avec une quantité bien déterminée de polyamide sous forme de poudre. La mise en œuvre s'effectue de la façon suivante (Figure V-6) :

- 0,5 g de la poudre est déposée sur une plaque en acier inoxydable et recouverte d'une feuille d'aluminium

- le sandwich acier / poudre / aluminium est ensuite inséré entre deux plaques métalliques de protection, et le tout est compressé pendant 3 min entre les deux plaques de la presse portées à la température de 130°C pour provoquer la fusion de la poudre

- une fois la poudre fondue, une force de compression de 500 kg est appliquée pendant 5 s. afin de former un film de 16 à 19 μm d'épaisseur

- l'ensemble plaque acier inoxydable / copolyamide / feuille d'aluminium est ensuite refroidi à l'air libre avant retrait de la feuille d'aluminium.

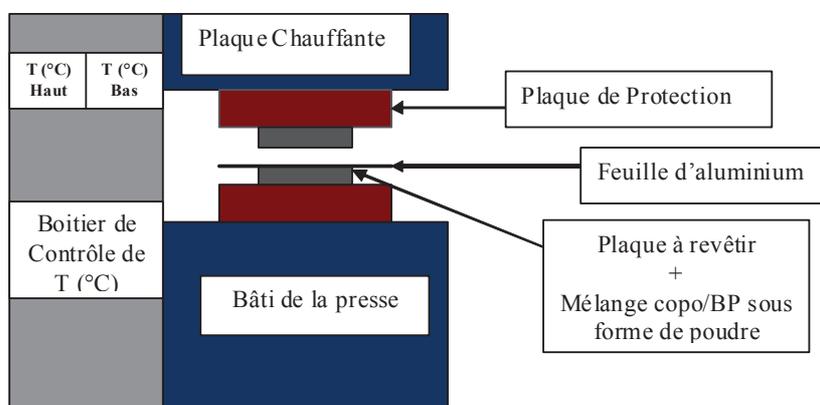


Figure V-6 : Procédé de mise en œuvre des revêtements par presse chauffante.

Pour étudier l'impact de la réticulation par voie photochimique sur les propriétés physico-chimiques des revêtements, d'autres films ont été préparés dans les mêmes conditions que précédemment. Après retrait de la feuille d'aluminium à froid, la plaque a de nouveau été portée à 130°C afin de ramener le revêtement à l'état fondu qui a ensuite été irradié sous UV à l'aide de la lampe Hamamatsu (LC8) avec un rayonnement d'intensité $I_0 = 72 \text{ mW.cm}^{-2}$ mesuré à 254 nm.

II.1.2. Elaboration d'échantillons sous forme de pastille

La poudre est placée dans des moules en acier de 2 mm d'épaisseur et introduite dans un four dont la température est légèrement supérieure à la température de fusion de la poudre. Une fois fondue, la pastille obtenue est aussitôt irradiée pendant 10 min à l'aide de la lampe Hamamatsu (LC8) avec un rayonnement d'intensité $I_0 = 72 \text{ mW.cm}^{-2}$ mesuré à 254 nm.

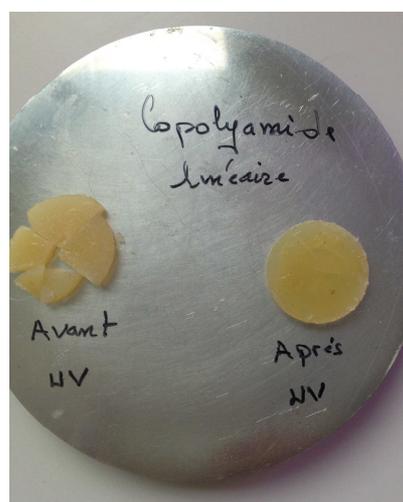


Figure V-7 : Pastilles d'environ 2 mm d'épaisseur obtenues avant et après irradiation.

II.2. Détermination de la stabilité thermique des revêtements

La stabilité thermique des revêtements élaborés sous forme de pastille a été déterminée par analyse thermogravimétrique (Annexe I). Un exemple de courbes thermogravimétriques d'échantillons à base de copolyamide 3 ℓ avant et après irradiation sous UV est présenté Figure V-8.

Les courbes obtenues montrent que la réticulation du revêtement sous UV ne modifie pas de façon notable sa stabilité thermique. Le revêtement est stable jusqu'à environ 350°C.

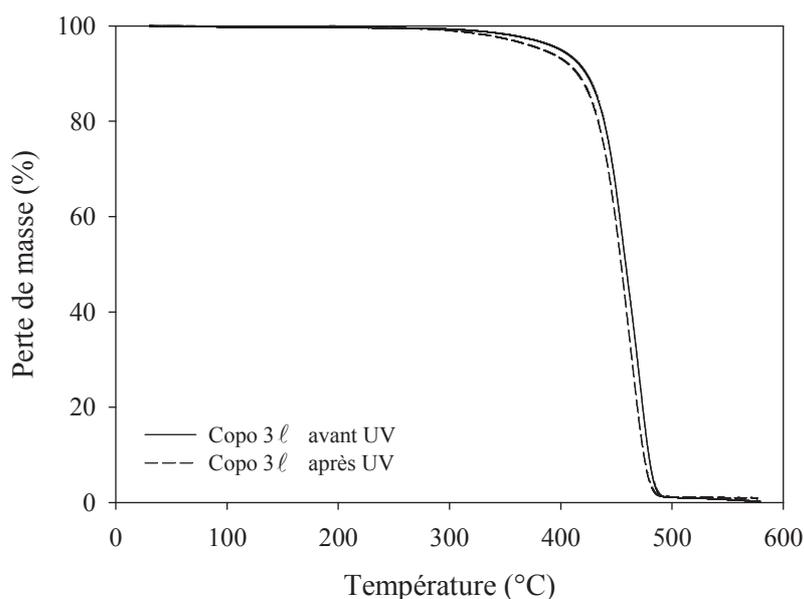


Figure V-8 : Courbes thermogravimétriques des revêtements à base de copolyamide 3 l avant et après réticulation sous UV.

II.3. Résistance au gonflement des revêtements

Les échantillons élaborés dans le four de la DSC sous différentes conditions de température ont été testés en gonflement dans des solvants classiques (eau, dichlorométhane et éthanol). Ces solvants ont été choisis puisqu'ils ne peuvent pas détruire le réseau cristallin des polyamides. Néanmoins, en cas d'interactions des solvants avec les groupements amides de la phase amorphe, les copolyamides étudiés auront tendance à gonfler.

Pour ce faire, les copolyamides photoréticulés à des températures comprises entre 50 et 130°C pendant 10 min ont été immergés dans le solvant pendant 24 h. Après 24 h d'immersion, la masse du matériau gonflé est déterminée. Enfin, les copolyamides gonflés sont séchés dans une étuve à 60°C jusqu'à avoir une masse stable.

Le pourcentage de gonflement du matériau est déterminé par la formule suivante :

$$\% \text{ gonflement} = \frac{m_{\text{gonflée}} - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{sèche}}} \times 100$$

Les résultats des tests de gonflement des copolyamides 3 l et 3r sont regroupés dans les Figures V-9 et V-10, respectivement.

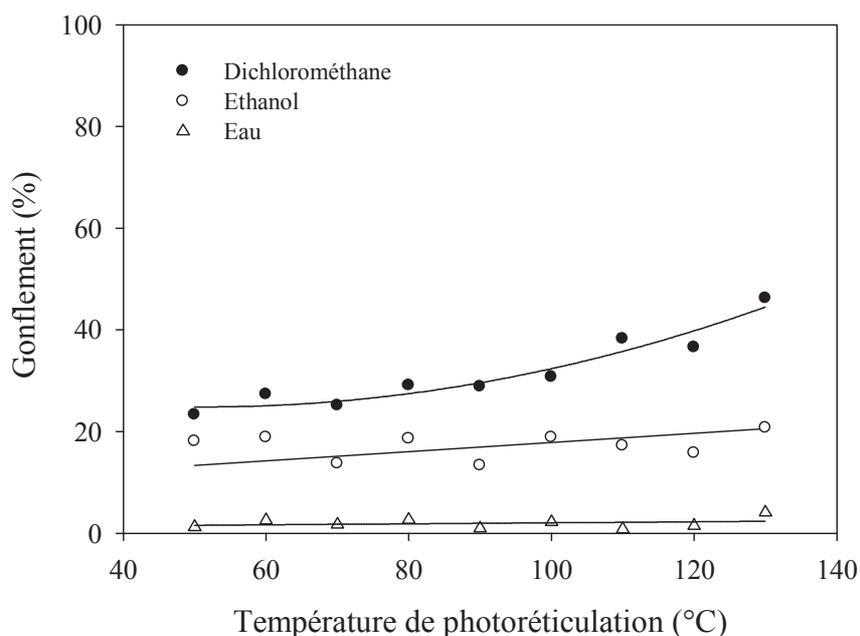


Figure V-9 : Evolution du gonflement du copolyamide 3 l dans différents solvants en fonction de la température de photoréticulation.

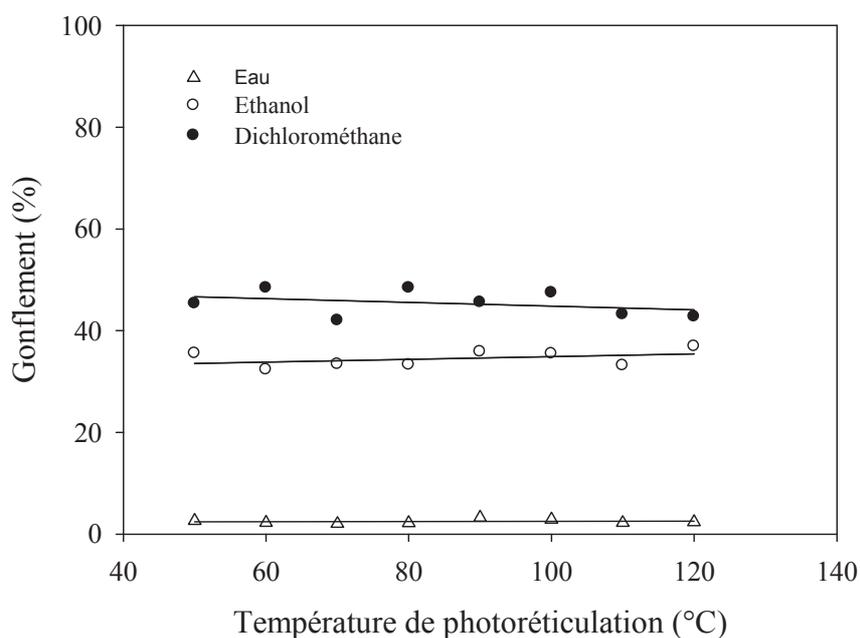


Figure V-10 : Evolution du gonflement du copolyamide 3r dans différents solvants en fonction de la température de photoréticulation.

Concernant les copolyamides linéaires, le gonflement dans l'eau et dans l'éthanol est quasi-constant, quelle que soit la température de photoréticulation. En présence de dichlorométhane, les résultats révèlent une augmentation du gonflement lorsque la

température de photoréticulation approche la température de fusion du copolyamide. Ceci est dû à l'importance de la phase amorphe du matériau. Pour des températures d'irradiation variant entre 50 et 90°C, la cristallinité du matériau reste élevée, d'où un faible gonflement.

Pour les copolyamides ramifiés, il n'y a pas d'évolution du taux de gonflement dans les différents solvants utilisés en fonction de la température de photoréticulation. Ceci peut être expliqué par le faible taux de cristallinité de départ de ces matériaux.

II.4. Propriétés surfaciques des revêtements

Les propriétés de surface des revêtements ont été déterminées par des mesures d'angles de contact avec trois liquides (eau, glycérol, diiodométhane) de paramètres surfaciques connus (Tableau V-1), en utilisant un goniomètre Digidrop ASE (Annexe I).

Tableau V-1 : Paramètres surfaciques des liquides utilisés pour les mesures d'angles de contact.

Liquide	Tension superficielle γ_i (mN.m ⁻¹)	Composante polaire γ_i^p (mN.m ⁻¹)	Composante dispersive γ_i^d (mN.m ⁻¹)
Eau	72,8	51	21,8
Glycérol	64	30	34
Diiodométhane	50,8	2,3	48,5

En appliquant la méthode d'Owens-Wendt à 2 composantes, nous avons calculé les énergies de surfaces et la polarité des revêtements élaborés.

Dans ce modèle, l'énergie de surface est séparée en composante polaire (γ_s^p) et composante dispersive (γ_s^d). L'énergie de surface totale (γ_s) s'exprime donc par la somme de ces composantes : $\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$.

Les composantes polaires et dispersives des revêtements étudiés sont déterminées par l'équation d'Owens-Wendt :

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

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

En traçant $y = \frac{(1 + \cos \theta_i) \gamma_i}{2\sqrt{\gamma_i^d}}$ en fonction de $x = \sqrt{\frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^d}}$, nous obtenons une droite de pente $\sqrt{\gamma_s^p}$ et d'ordonnée à l'origine $\sqrt{\gamma_s^d}$.

De plus, à partir de l'énergie de surface et la composante polaire, nous pouvons déterminer la polarité du revêtement étudié par la relation suivante : $P = \frac{\gamma_s^p}{\gamma_s} \times 100$.

Les valeurs d'énergie de surface et de polarités des revêtements étudiés sont regroupées dans le tableau V-2.

Tableau V-2 : Propriétés surfaciques des copolyamides linéaires et ramifiés.

	Energie de surface (mN.m ⁻¹)	Composante polaire (mNm ⁻¹)	Polarité (P) (%)
Copolyamide 3 ℓ avant irradiation	40,5 ± 2,7	4,2 ± 0,0	10,3 ± 0,6
Copolyamide 3 ℓ après irradiation	50,2 ± 0,6	2,5 ± 1,4	5,0 ± 2,8
Copolyamide 3r avant irradiation	38,2 ± 0,6	2,0 ± 0,2	5,2 ± 0,4
Copolyamide 3r après irradiation	36,9 ± 0,5	2,2 ± 0,8	5,9 ± 2,1

Les résultats obtenus pour le copolyamide ramifié avant et après irradiation ne montrent pas de variation notable des propriétés de surface. En revanche, on constate une variation des propriétés de surfaces pour le copolyamide linéaire avant et après irradiation. Néanmoins, dans tous les cas, la polarité des revêtements est faible. Ces revêtements présentent donc un caractère hydrophobe et confirme le comportement au gonflement dans l'eau.

II.5. Dureté des revêtements

Nous avons, dans un premier temps, voulu mesurer la dureté König sur les revêtements de l'ordre de 20 µm d'épaisseur élaborés par presse chauffante. Le principe de cette mesure consiste à faire affleurer le pendule sur la surface du revêtement par

l'intermédiaire de deux billes. La dureté, exprimée en secondes, est alors estimée comme étant égale à la durée d'oscillation du pendule pour atteindre une diminution d'amplitude de 6° à 3° d'inclinaison (Tableau V-3). Malheureusement, l'aspect trop lisse des revêtements obtenus après irradiation sous UV fait que les billes du pendule glissent sur la surface des revêtements, de sorte que le pendule ne subit pas d'amortissement. Cette mesure de dureté pendulaire König n'a donc pu être réalisée que sur les revêtements non photoréticulés (Tableau V-3).

Tableau V-3 : Dureté pendulaire König des revêtements avant réticulation.

Composition du revêtement	Nombre d'oscillations	Temps (s)
Copolyamide 3 ℓ	51 \pm 1	70,7 \pm 0,8
Copolyamide 3r	32 \pm 2	23,7 \pm 0,6

Nous avons donc ensuite procédé à la détermination de la dureté Shore D des échantillons obtenus sous forme de pastille. La dureté Shore D est déterminée par la résistance qu'oppose la surface du revêtement à la pénétration d'un poinçon sous forme de pyramide en acier. Les mesures ont cette fois pu être réalisées sur les revêtements avant et après irradiation UV. Le Tableau V-4 liste les résultats obtenus.

Tableau V-4 : Dureté Shore D des échantillons avant et après irradiation.

Composition du revêtement	Avant irradiation	Après irradiation
Copolyamide 3 ℓ	45 \pm 1	60 \pm 1
Copolyamide 3r	20 \pm 1	35 \pm 1

Ces résultats confirment l'intérêt de la photoréticulation dans l'amélioration des propriétés mécaniques des revêtements.

II.6. Comparaison avec un produit commercial

Pour valoriser les revêtements que nous avons préparés, une étude comparative avec un produit commercial (PA11) a été réalisée. Le Tableau V-5 résume les caractéristiques des

revêtements à base des copolyamides 3 ℓ et 3r photoréticulés et du polyamide commercial mis en œuvre par voie thermique (donc non photoréticulé).

Tableau V-5 : Comparaison des propriétés des copolyamides originaux et commerciaux.

	Copolyamide 3ℓ	Copolyamide 3r	Polyamide 11 (Arkema)¹
Structure	linéaire	ramifié	linéaire
T_f (°C)	115	92	186
Cristallinité (%)	15	-	30
Dureté Shore D après irradiation	60	45	75

D'après les résultats listés dans le Tableau V-5, nous pouvons constater que les propriétés mécaniques des revêtements que nous avons préparés sont inférieures à celles du polyamide PA11. Cependant la faible T_f des copolyamides préparés permet de répondre aux exigences du cahier des charges relatif aux supports sensibles aux hautes températures.

Conclusion

Le suivi de l'avancement de la réaction de réticulation sous UV des copolyamides 3 ℓ et 3r par RMN ¹H s'est révélée très difficile en raison de l'insolubilité consécutive des échantillons même à de faibles temps d'irradiation. Ceci nous conforte néanmoins dans l'efficacité de cette réaction qui se traduit également par une diminution du taux de cristallinité des échantillons après irradiation. En effet, l'analyse par DSC des matériaux irradiés a révélé une baisse de la cristallinité dans le cas du copolyamide de structure linéaire et un passage d'un état semi-cristallin à complètement amorphe dans le cas du copolyamide ramifié.

L'étude des propriétés physico-chimiques des revêtements obtenus a permis de caractériser les matériaux préparés et de déterminer l'impact de la ramification ainsi que de la réticulation sur les propriétés des produits finaux. La stabilité thermique des revêtements, leur

¹ www.rilsanfinepowders.com, Rilsan[®] Poudres fines : un revêtement durable pour des produits durables, Arkema 1-17

résistance au gonflement et leurs propriétés surfaciques semblent peu affectées par ces deux paramètres. En revanche, l'étude comparative des mesures de dureté Shore D des différents copolyamides avant et après UV montre l'effet bénéfique de la réticulation par voie photochimique qui se traduit par une augmentation de cette dureté mais aussi l'impact négatif de la ramification sur cette propriété.

Enfin, par comparaison avec un revêtement thermique commercial, si nos revêtements se caractérisent par des propriétés mécaniques moins bonnes même si pas très éloignées dans le cas du copolyamide 3 *ℓ*, ceux-ci se distinguent par leur faible température d'application, permettant un gain d'énergie et répondant au cahier de charge des revêtements sur supports sensibles aux hautes températures.

CONCLUSION

GENERALE

L'objectif principal de cette thèse, réalisée dans le cadre du projet ANR « Green Coating », était l'élaboration de nouveaux revêtements poudre UV à base de polyamides biosourcés pour des supports sensibles aux hautes températures.

La température de fusion des polyamides étant très élevée (avoisinant les 200°C), le premier objectif à atteindre était d'abaisser cette température en-dessous de 120°C. Pour cela, plusieurs stratégies ont été utilisées :

- la diminution de la masse molaire par l'utilisation d'un limiteur de chaîne
- la création d'un désordre structural en utilisant 3 comonomères différents (synthèse de copolyamides de type AB/AA, BB)
- l'ajout de ramifications dans la structure chimique des polyamides.

Cependant, la diminution de la T_f a pour conséquence de diminuer la cristallinité des polyamides et de conduire à une perte des propriétés mécaniques du revêtement final. Le deuxième objectif visé était donc de pallier ce problème grâce à l'étape photochimique qui nécessite alors l'introduction de groupements réactifs sous UV. Nous avons donc choisi d'introduire des doubles liaisons carbone-carbone au sein des chaînes et en extrémités de chaîne des polyamides, via l'utilisation de monomères et d'un limiteur de chaîne biosourcés.

Notre étude a donc commencé par la synthèse de deux nouveaux monomères biosourcés à partir du ricinoléate de méthyle, à savoir une diamine et un aminoester insaturés et portant une chaîne hexyle en α de la fonction amine. Le suivi cinétique de la polycondensation de ces composés en présence d'un limiteur de chaîne, a essentiellement montré que l'encombrement stérique dû à la ramification limite la réactivité de la fonction amine présente en α de cette ramification.

A partir de ces monomères biosourcés et de monomères commerciaux, nous avons ensuite réalisé la synthèse de copolymères de type AB/AA, BB, en utilisant des combinaisons variables. La synthèse de ces copolyamides a été réalisée en deux étapes. La première étape a consisté en la préparation d'un précopolyamide par polycondensation de différents comonomères en présence de l'acide undéc-10-énoïque (AU) en tant que limiteur de chaîne. La deuxième étape a consisté à coupler les précopolymères obtenus avec la décan-1,10-diamine.

En faisant varier la composition relative en co-monomères et la teneur en ramifications et en doubles liaisons, des copolyamides à extrémités allyliques de masses molaires moyennes

de l'ordre de 7000 g.mol^{-1} , renfermant de 63 à 100% de carbone biosourcé, et possédant des températures de transition vitreuse allant de -31 à 3°C et des températures de fusion allant de 60 à 143°C , ont été développés. Comme attendu, ces copolyamides présentent des T_f inférieures à celles des homopolyamides. Cependant, seuls un copolymère linéaire ($T_f = 114^\circ\text{C}$) et son analogue ramifié ($T_f = 96^\circ\text{C}$) répondent au cahier des charges initialement fixés et ont donc été retenus comme candidats potentiels pour une application en revêtement poudre UV.

Une étude de la réaction de réticulation sous UV de ces polyamides a été réalisée, dans un premier temps, sur des molécules modèles dans le but de déterminer les groupements fonctionnels impliqués dans la réaction photochimique. Les molécules modèles ont été choisies pour leurs fonctions chimiques (double liaison carbone-carbone, groupement NH) présents sur les polyamides. La spectrométrie de masse nous a permis de montrer que chaque molécule modèle testée est capable, sous UV, de perdre un ou plusieurs H^\bullet par attaque de la benzophénone utilisée comme photoamorceur, en α du groupement NH et/ou en α des doubles liaisons carbone-carbone, ou encore sur l'atome d'azote du groupement NH. Cette étude a également mis en évidence que la formation de ces radicaux et donc la présence, en particulier de doubles liaisons carbone-carbone, conduit à la formation de liaisons covalentes entre molécules par couplage.

Dans un second temps, l'étude de la photoréticulation sous UV des copolyamides retenus, en présence de la benzophénone, a permis de confirmer l'établissement de liaisons covalentes interchaînes (réticulation) suite à la diminution de la cristallinité et de la solubilité des polyamides après exposition aux UV. En faisant varier la température et la durée d'irradiation du mélange réactionnel, nous avons constaté que l'augmentation de ces paramètres favorise la réticulation au détriment de la cristallinité des matériaux finaux, conduisant à des variations de structures cristallines/amorphes qui ont finalement peu d'influence sur la stabilité thermique, les propriétés surfaciques et la résistance au gonflement à l'eau, à l'éthanol et au dichlorométhane des matériaux obtenus. Cette étude a également permis de montrer l'intérêt de l'étape photochimique dans l'amélioration des propriétés mécaniques (dureté) des revêtements. Toutefois, si celles-ci n'égalent pas encore celles du polyamide 11 classiquement utilisé dans les revêtements poudre thermiques, elles s'en rapprochent fortement dans le cas du copolyamide linéaire. Un travail d'optimisation des formulations utilisées serait nécessaire pour améliorer encore ces résultats.

ANNEXES

I. Description des appareillages et techniques d'analyse utilisées

I.1. Spectroscopie RMN

Les spectres RMN du proton et du carbone ainsi que les COSY (H-H) (2D) ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker (300 MHz pour le proton et 75 MHz pour le carbone). Plusieurs solvants deutérés (CDCl_3 , CD_3OD , $\text{DMSO-}d_6$) ont été utilisés selon la solubilité des produits. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par millions (ppm) par rapport au singulet du TMS utilisé comme référence interne ($\delta = 0$) dans les échantillons.

I.2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres IRTF ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Perkin Elmer Spectrum 2000 muni d'un système ATR (Attenuated Total Reflection) type MKII, Specac. Les produits sont placés sur une platine comportant une cellule carrée en diamant de 2 mm de côté. Une vis réglable en hauteur permet de maintenir l'échantillon contre la cellule de mesure. Une mesure à blanc de l'air est effectuée avant chaque analyse. Une dizaine de scans est réalisée de 4000 à 600 cm^{-1} pour chaque spectre IRTF.

La platine ATR possède les caractéristiques suivantes : platine chauffante permettant d'atteindre des températures allant jusqu'à 200°C ; cristal diamant d'indice $n_1 = 2,4$ à 1000 cm^{-1} ; angle d'incidence $\vartheta = 45^\circ$; système monoréflexion.

I.3. Spectrométrie de masse GC-MS

Les analyses ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Les séparations chromatographiques ont été effectuées avec une colonne capillaire HP5-MS (25 m, 0,25 mm d, 0,25 μm d'épaisseur de film) et selon la programmation en température suivante : 60°C pendant 30 s. et une montée jusqu'à 300°C à $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les spectres EI ont été enregistrés avec les conditions suivantes : énergie d'électron de 70 eV ; courant de filament de 200 μm ; tension d'accélération de 8 kV ; pouvoir de résolution de 1000 ; gamme de masse de 38 à 600 Da ; vitesse de balayage de 1s/décade ; température source de 250°C .

I.4. Spectrométrie de masse ASAP ou ESI-Q-TOF

Les analyses ESI-MS et ASAP-MS ont été réalisées en mode positif et négatif avec un instrument SYNAPT G2 HDMS équipé d'une source ESI ou d'une source ASAP avec un analyseur hybride ainsi que d'une cellule TWIMS.

Le système a été calibré avec le formiate de sodium (2 mg.mL^{-1}) et la leucine enképhaline ($2 \text{ mg.}\mu\text{L}^{-1}$) a été utilisée comme masse de référence ($(\text{M}+\text{H})^+$ à m/z 556,2779 ou $(\text{M}-\text{H})^-$ à m/z 554,2779) par infusion ($3 \mu\text{L.min}^{-1}$) via un spray indépendant.

I.5. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'appareil utilisé est un appareil TA Instruments DSC Q2000 (Figure 1). Le schéma du système est donné Figure 2. Le principe de mesure de la DSC à flux de chaleur est basé sur la mesure de différence des flux de chaleur échangés entre l'échantillon et la référence.



Figure 1. Appareil DSC Q2000

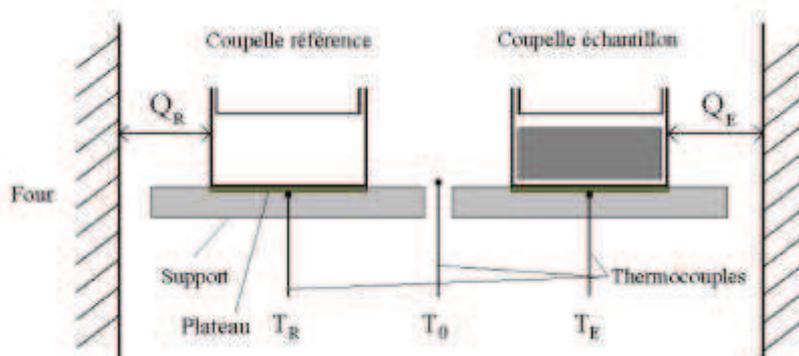


Figure 2. Principe de l'appareil DSC utilisé.

Lorsque le four subit une rampe linéaire ascendante ou descendante en température, les températures T_E de l'échantillon et T_R de la référence sont mesurées grâce à des thermocouples fixés en dessous des plateaux supportant les coupelles. La température T_0 du four est mesurée grâce à un thermocouple placé entre les deux coupelles. Les flux de chaleur Q_R et Q_E échangés entre le four et respectivement la référence et l'échantillon sont ainsi calculés. Le signal tracé en sortie est obtenu par la différence des flux de chaleur Q_R et Q_E entre l'échantillon et la référence. Le refroidissement du bloc est assuré par un système permettant d'atteindre -90°C . L'étalonnage en température et en énergie a été effectué avec pour standard l'indium ($T_f = 156,6^\circ\text{C}$ et $\Delta H_f = 28,45 \text{ J.g}^{-1}$). Toutes les analyses ont été réalisées sous azote (50 mL.min^{-1}) avec des prises d'essai variant de 6 à 15 mg.

I.6. Analyse thermogravimétrique (TGA)

Un appareil TA Instrument Q500 a été utilisé (Figure 3). Il est composé de deux éléments principaux : une microbalance très sensible couplée à un four régulé en température. La microbalance est capable de détecter une variation de $0,1 \mu\text{g}$ pour une capacité maximale de 1,3 g. L'échantillon est placé dans une coupelle en platine et le fléau maintient le plateau en équilibre via un courant proportionnel à la masse supportée. La température est régulée entre 30°C et 1000°C avec des montées en température jusqu'à $200^\circ\text{C.min}^{-1}$. Un thermocouple à proximité de l'échantillon assure un suivi de la température et régule la puissance de chauffage. L'étalonnage a été effectué avec de l'Alumel et du Nickel dont les points de Curie sont respectivement de 163°C et 358°C . Toutes les analyses ont été réalisées avec une vitesse de montée en température fixée à 5°C.min^{-1} , sous azote (20 mL.min^{-1}), avec des prises d'essai variant de 5 à 15 mg.



Figure 2. Appareil TGA Q500

I.7. Diffraction des rayons X

Principe

Si un faisceau de rayons X monochromatique (de longueur λ) rencontre un matériau semi-cristallin, une partie du faisceau est diffractée de façon cohérente par le cristal, c'est à dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Pour que l'intensité du rayonnement X soit observable, il faut que les rayonnements diffusés soient en phase, formant ainsi un faisceau diffracté. Cette condition est exprimée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 d \sin\theta$$

d : distance entre les plans réticulaires,

θ : angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,

n : ordre de réflexion.

Dans la diffractométrie à compteur (Figure 3), l'échantillon plan est placé au centre d'une platine goniométrique. Il est bombardé par un rayonnement X faisant un angle θ avec la normale au plan de l'échantillon. Cet échantillon tourne à la vitesse angulaire ω . A la périphérie de la platine, un compteur tourne à la vitesse angulaire 2ω et est donc capable de recueillir les rayons X diffractés, sortant de l'échantillon et faisant un angle de 2θ avec le rayonnement incident. Lorsque θ varie, le compteur relié à une base d'enregistrement permet d'obtenir directement l'intensité recueillie en fonction de l'angle θ .

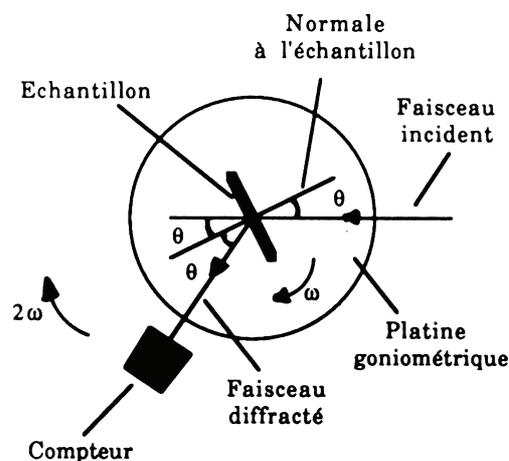


Figure 3. Diffractomètre à compteur.

Appareillage

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens D5000 pour des valeurs de 2θ comprises entre 5 et 55° avec un pas de 5°.

Déconvolution des spectres de diffraction

À partir d'un diffractogramme des rayons X, il est possible d'estimer le taux de cristallinité du matériau analysé. En effet, en utilisant le principe décrit par N.S. Murthy, le spectre peut être déconvolué en pics fins représentant la phase cristalline du polymère et en pics très larges et de faibles intensités symbolisant la partie amorphe du matériau. La superposition de l'ensemble doit permettre de modéliser au mieux la courbe expérimentale. Nous avons utilisé un logiciel mathématique (PeakFit™) afin de mettre en oeuvre ces déconvolutions. Sur chaque diffractogramme, une ligne de base linéaire à partir de deux points a été définie. Un lissage du spectre a ensuite été effectué avant de commencer le positionnement d'un nombre défini de pics de type gaussien pour modéliser le diffractogramme. Le logiciel ajuste ensuite automatiquement la position et la hauteur des gaussiennes afin de se superposer au mieux à la courbe expérimentale. Un coefficient de corrélation permet d'apprécier la précision de la déconvolution.

I.8. Mesures des angles de contact (statiques et dynamiques) et calculs des énergies de surface

Les angles de contact en mode statique ont été mesurés en utilisant un goniomètre Digidrop ASE de la société GBX. Trois liquides (eau, diiodométhane, formamide) de paramètres surfaciques connus¹ sont déposés sous forme de gouttes de 3 μ L sur les deux faces des matériaux à gradient. L'angle de contact θ_i est mesuré après stabilisation de l'étalement de la goutte (soit après 3 secondes) grâce à une caméra reliée à un logiciel d'analyse d'image. Les énergies de surface du matériau ont ensuite été calculées en utilisant la méthode d'Owens-Wendt à 2 composantes.

¹ Logiciel Windrop ++, goniomètre GBX Digidrop ASE.

I.9. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

Les masses molaires moyennes en nombre (\overline{Mn}), les masses molaires moyennes en poids (\overline{Mw}) et les indices de polymolécularité ($I_p = \overline{Mw} / \overline{Mn}$) des différents échantillons ont été mesurés par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) sur un système Varian 50 plus équipé d'une pré-colonne (Polymer Laboratories, PL gel 5 μ m Guard, 50 x 7,5 mm) complétée par deux colonnes (Polymer Laboratories, 2 PL gel 5 μ m MIXED-D columns, 2 x 300 x 7,5 mm) et d'un détecteur RI (réfractomètre différentiel : Sensibilité $2,5 \times 10^7$ RIU / mV, longueur d'onde 880 ± 30 nm). Le THF a été utilisé comme éluant avec un débit de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ à 35°C . La calibration a été réalisée au moyen de standards PMMA et les masses molaires sont données en équivalent PMMA (Figure 4).

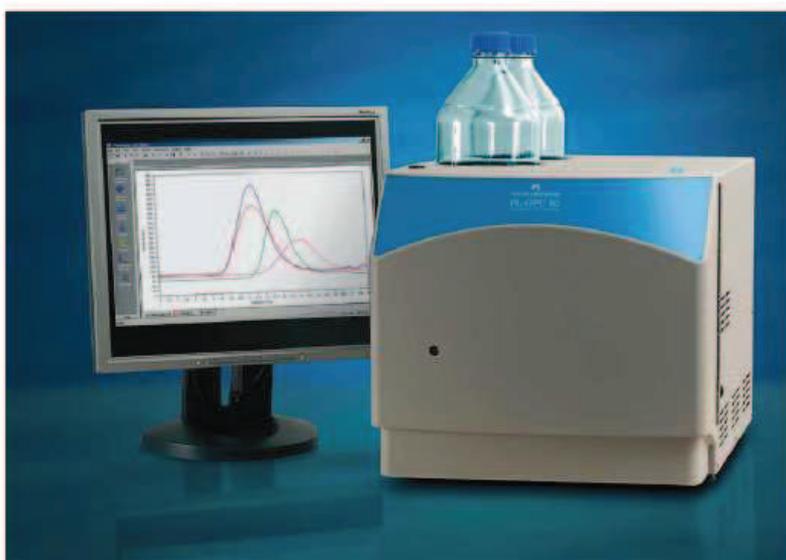


Figure 4. Schéma de l'appareil de chromatographie d'exclusion stérique.

I.10. Dureté pendulaire König

Cette technique est utilisée généralement dans le domaine des revêtements. Le principe consiste à faire reposer un pendule sur la surface de l'échantillon par l'intermédiaire de deux billes en carbure de tungstène dont on enregistre les oscillations.

La dureté représente la durée d'oscillation du pendule pour atteindre une diminution d'amplitude donnée (passage de 3° à 6° d'inclinaison du pendule). Elle est exprimée en secondes.

Une plaque en verre est fournie afin de pouvoir calibrer l'appareil.

I.11. Dureté Shore D

Cette technique consiste à appliquer une pression à la surface du matériau. La dureté du matériau est caractérisée par sa résistance au pénétrateur (la pointe du duromètre) qui est relié à un ressort étalonné. Le pénétrateur est relié à un ressort étalonné et la valeur d'enfoncement est reportée sur un cadran gradué de 0 à 100 points.

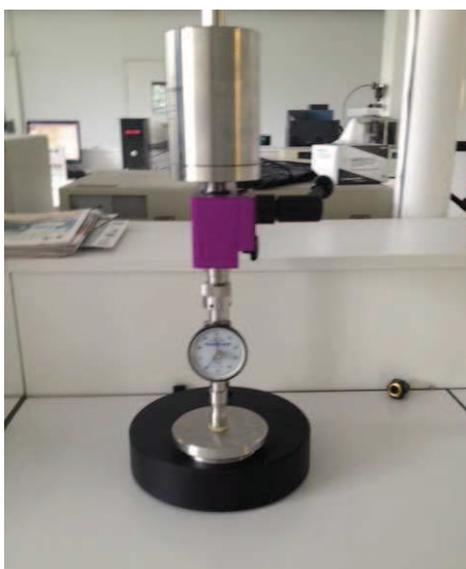


Figure 6 : Schéma de l'appareil de dureté Shore D.

II. Modes opératoires des synthèses

II.1. Purification du ricinoléate de méthyle (composé 1)

Le ricinoléate de méthyle (TCI Europe, >75%) est purifié par double distillation sous vide. A.S. Bailey, V.G. Kendall, P.B. Lumb, J.C. Smith, C.H. Walker ; *J. Chem. Soc.*, 1957, 3027-3032 (Beilstein 3 IV 1026, 1207).

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.87 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, $J = 6.91\text{Hz}$), 1.24–1.63 (m, 28H, alkyl chain), 1.95–2.06 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$), 2.29 (t, 2H, $J = 7.53\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-COOMe}$), 3.58 (q, 1H, $J = 6.54\text{Hz}$, CH-OH), 3.7 (s, 3H, COOCH_3), 5.29- 5.50 (m, 2H, CH=CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.2 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 21.7 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 24.0 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-OH}$), 24.8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOMe}$), 26.5 ($\text{CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$), 28.3–28.8 (alkyl chain), 31.0 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 33.2 ($\text{CH}_2\text{-COOMe}$), 34.5 ($\text{CH-CH}_2\text{-CH=CH}$), 36.6 ($\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$), 50.6 (COOCH_3), 71.2 (CH-OH), 125.4 and 131.6 (CH=CH). FTIR: OH

(3308 cm^{-1}), CH_2/CH_3 (2916-2849 cm^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ (1736 cm^{-1}). ESI-HRMS: accurate mass measurement of $[\text{M}+\text{H}]^+$ gave m/z 313.2728 (-2.9 ppm) for $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{O}_3$, m/z calculated 313.2743) and by GC-MS(EI) : RT= 21 min 21 s, characteristic ion fragments; m/z 281 ($[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$), m/z 198 ($[\text{M}-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO}]^+$), m/z 166 ($[\text{M}-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO}-\text{CH}_3\text{OH}]^+$), m/z 124 ($[\text{M}-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO}]^+$), m/z 166 ($[\text{M}-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO}-\text{CH}_3\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_2]^+$) and m/z 74 ($[\text{CH}_3\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_2]^+$, Mc Lafferty rearrangement).

II.2. Synthèse de la diamine (composé 5)

II.2.1. Synthèse du composé 2 : réaction avec LiAlH_4

Dans un ballon tricol de 500 mL séché à l'étuve 1 nuit, muni d'une agitation magnétique, d'une ampoule à addition, d'un réfrigérant. Une quantité d' LiAlH_4 (3,64g, 96 mmol) est rajouter avec précaution à l'Ether anhydre (150 ml) sous flux de N_2 et à 0°C (bain de glace). Ensuite, le ricinoléate de méthyle distillé 2 fois (10g, 32mmol) en solution dans l'Ether anhydre (120 mL) est additionné goutte à goutte avec précaution (réaction exothermique) à 0°C (bain de glace) à la solution précédente de LiAlH_4 . Après 6h d'agitation à Température ambiante, l'excès de LiAlH_4 est éliminé par addition goutte à goutte (réaction exothermique) d'eau distillée (5 ml) à 0°C . Le produit est enfin séché sur MgSO_4 . Après filtration, le solvant est évaporé sous vide pour donner accès au composé 2. Le composé est placé à étuve sous vide pendant 2h minimum à température ambiante.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.86 (t, 3H, $J=7.15\text{Hz}$, CH_3), 1.30 (m, 18H, 9x CH_2), 1.45 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{OH}$), 1.55 (t, 2H, $J=6.78\text{Hz}$, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), 2.04 (q, 2H, $J=7.15\text{Hz}$, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$), 2.20 (t, 2H, $J=6.4\text{Hz}$, $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{OH}$), 3.63 (m, 3H, $\text{CH}-\text{OH}$ and CH_2-OH), 5.4 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 5.59 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ (ppm): 63.0 CH_2-OH , 71.51 $\text{CH}(\text{R})-\text{OH}$. FTIR (diamond ATR): $\nu_{\text{OH}}= 3327\text{cm}^{-1}$, disappearance of ester band at 1736cm^{-1} . ESI-HRMS: measured m/z 291.2862 (-4.5 ppm) for $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Li}$ ($[\text{M}+\text{Li}]^+$) vs calculated m/z 291.2875. GC-MS(EI) of the TMS-derivative: RT= 20 min 42 s, characteristic ion fragments; m/z 427 ($[\text{M}-\text{H}]^+$), m/z 413 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$) m/z 343 ($[\text{M}-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5]^+$), m/z 187 ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOTMS}]^+$) and m/z 73 ($[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]^+$)

II.2.2. Synthèse du composé 3 : réaction avec le chlorure de mésyle

Dans un ballon tricol de 250 mL séché à l'étuve 1 nuit, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, sont ajoutés, sous atmosphère inerte, la triéthylamine (12 ml,

0,0885 mol) puis le chlorure de mésyle (9 mL, 0,118 mol), goutte à goutte avec précaution et à 0°C (Bain de glace) à une solution du composé **1** (8,4g, 0,0295 mol d'hydroxyle) dans 90 mL d'éther anhydre. Après 2h d'agitation à température ambiante le mélange réactionnel est lavé avec de l'eau (4 x 5 mL), le mélange est séparé puis la phase organique est séchée sur MgSO₄. Après filtration sur papier filtre pour éliminer le MgSO₄, le solvant est évaporé sous vide pour donner le composé **3**. Le composé est placé à l'étuve sous vide pendant 2h minimum à température ambiante.

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ(ppm): 0.85 (t, 3H, CH₃-CH₂, J = 6.28 Hz), 1.28-1.38 (m, 9x CH₂), 1.62-1.74 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH-OSO₂Me, CH₂-CH₂-O-SO₂Me), 2.00 (t-d, 2H, J = 6.78 Hz/J = 7.07 Hz, CH=CH-CH₂-CH₂), 2.44 (d-d, 2H, J = 6.71 Hz/J = 7.70 Hz, CH(OSO₂Me)-CH-CH₂-CH=CH), 2.97 (s, 6H, SO₂-CH₃), 4.19 (t, 2H, J = 6.56 Hz, CH₂-O-SO₂Me), 4.63 (q, 1H, CH-O-SO₂-CH₃, J = 6.05Hz), 5.28-5.54 (m, 2H, CH=CH). ¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃) δ(ppm): 36.3 (CH-OSO₂-CH₃), 37.7 (CH₂-OSO₂-CH₃), 69.3 (CH₂-OSO₂-CH₃), 82.7 (CH-OSO₂-CH₃). FTIR: CH₂/CH₃ (2926-2856 cm⁻¹); S=O (1170 cm⁻¹). ESI-HRMS: measured *m/z* 463.2165 (0.2 ppm) for C₂₀H₄₀O₆S₂Na ([M+Na]⁺) vs calculated *m/z* 463.2164. GC-MS(CI-Isobutane): RT= 22 min 29 s, characteristic ion fragments; *m/z* 347 ([MH - SO₂CH₃]⁺) and *m/z* 251 ([MH - 2(SO₂CH₃)]⁺).

II.2.3. Synthèse du composé **4** : réaction du composé **3** avec l'azoture de sodium

Dans un ballon tricol de 500 ml séché à l'étuve 1 nuit, muni d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant, est ajoutés, sous atmosphère inerte, l'azoture de sodium (4,09 g, 0,06 mol) à une solution d'acide ricinoléique mésylé (composé **2**, 9 g, 0,021 mol) dans 100 mL de DMF. Après 24h d'agitation à 75°C, le mélange réactionnel est lavé avec de l'eau (4*5mL). Ensuite le produit est extrait à l'éther (4x20 mL), puis séché sur MgSO₄. Le solvant est évaporé sous vide pour donner le composé **4**. Le composé est placé à l'étuve sous vide pendant 2h.

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ(ppm): 0.88 (t, 3H, J=6.59Hz, CH₃), 1.26-1.61 (m, 22H, 11x CH₂), 2.01 (t-d, 2H, CH=CH-CH₂-CH₂, J = 6.67 Hz/J = 6.84Hz), 2.27 (t, 2H J=7.34 Hz, CH(R)-CH₂-CH=CH), 3.25 (m, 3H, CH₂-N₃ and CH(R)-N₃), 5.36 (m, 1H, CH=CH); 5.52 (m, 1H, CH=CH). ¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃) δ(ppm): 51.44 CH₂-N₃; 62.91 CH(R)-N₃. FTIR: 2091 cm⁻¹ (azide).

II.2.4. Synthèse du composé 5 : réaction avec LiAlH_4

La réduction des fonctions azoture du composé 4 a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires de synthèse du composé 2.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.87 (t, 3H, $J=6.97\text{Hz}$, CH_3), 1.28 (m, 18H, 9x CH_2), 1.4-1.6 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ and $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(R)-NH}_2$), 1.9-2.2 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}$ and $\text{CH(R)-CH}_2\text{-CH=CH}$), 2.61 and 2.67 (t and m, 3H, $\text{CH}_2\text{-NH}_2$ and CH-NH_2), 5.36 (m, 1H, CH=CH), 5.52 (m, 1H, CH=CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ (ppm): 52.89 $\text{CH}_2\text{-NH}_2$, 51.44 CH(R)-NH_2 . FTIR: amine band at 3323 cm^{-1} , disappearance of azide band at 2091 cm^{-1} . ESI-HRMS: measured m/z 283.3103 (-3.5 ppm) for $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}_2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) vs calculated m/z 283.3113. GC-MS(EI) of the PFPA-derivative: RT= 21 min 28 s, characteristic ion fragments; m/z 574 ($[\text{M}]^+$), m/z 489 ($[\text{M}-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5]^+$), m/z 455 ($[\text{M}-\text{CF}_3\text{CF}_2]^+$), m/z 411 ($[\text{M}-\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CONH}_2]^+$), m/z 260 ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHNHCOCF}_2\text{CF}_3]^+$), m/z 176 ($[\text{CH}_2\text{NHCOCF}_2\text{CF}_3]^+$) and m/z 97 ($[\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$).

II.2.5. Synthèse du composé 6

Dans un ballon tricol de 50 mL séché à l'étuve 1 nuit, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, sont ajoutés, sous atmosphère inerte, la triéthylamine (1 mL) puis le chlorure de mésyle (0,57 mL), goutte à goutte avec précaution et à 0°C (bain de glace) à une solution du composé 1 (2,1g, 6,73 mmol) dans 10 mL d'éther anhydre. Après 1h d'agitation à température ambiante le mélange réactionnel est lavé avec de l'eau (2 x 5 mL), le mélange est séparé puis la phase organique est séchée sur MgSO_4 . Après filtration sur papier filtre pour éliminer le MgSO_4 , le solvant est évaporé sous vide pour donner le composé 6. Le composé est placé à l'étuve sous vide pendant 2h minimum à température ambiante.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.82 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, $J = 6.60\text{Hz}$), 1.14 – 1.42 (m, 16H, alkyl chain), 1.56 - 1.66 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH-O-SO}_2\text{Me}$), 1.97 (t-d, 2H, $\text{CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2$, $J = 6.66\text{Hz}/J = 6.84\text{Hz}$), 2.24 (t, 2H, $J = 6.50\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-COOMe}$), 2.41 (d-d, 2H, $\text{CH-CH}_2\text{-CH=CH}$, $J = 7.20\text{Hz}$, $J = 7.74\text{Hz}$), 2.94 ppm (s, 3H, $\text{SO}_2\text{-CH}_3$), 3.60 ppm (s, 3H, COOCH_3), 4.62 (q, 1H, $\text{CH-O-SO}_2\text{-CH}_3$, $J = 6.12\text{Hz}$), 5.27 ppm – 5.53 ppm (m, 2H, CH=CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.0 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 21.5 (1C, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 23.9 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOMe}$), 24.0 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-O}$), 26.3 ($\text{CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$), 28.0 – 28.35 (alkyl chain), 30.6 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 31.5 ($\text{CH}_2\text{-COOMe}$), 33.0 ($\text{CH}_2\text{-CH-O-SO}_2$), 33.2 ($\text{CH-CH}_2\text{-CH=CH}$), 37.6 ($\text{SO}_2\text{-}$

CH₃), 50.4 (COOCH₃), 82.5 (CH-O-SO₂), 122.0 (O-CH-CH₂-CH=CH), 132.7 (O-CH-CH₂-CH=CH), 173.2 (COOMe). *FTIR*: CH₂/CH₃ (2927-2856 cm⁻¹); S=O (1170 cm⁻¹).

II.2.6. Synthèse du composé 7

Dans un ballon tricol de 50 mL séché à l'étuve 1 nuit, muni d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant, est ajoutés, sous atmosphère inerte, l'azoture de sodium (396 mg, 6,09 mmol) à une solution d'acide ricinoléique mésylé ((composé 6) 1,57 g, 4,06 mmol) dans 10 mL de DMF. Après 24h d'agitation à 75°C, le mélange réactionnel est lavé avec de l'eau (2*5mL). Ensuite le produit est extrait à l'éther (4x20 mL), puis séché sur MgSO₄. Le solvant est évaporé sous vide pour donner le composé 7. Le composé est placé à l'étuve sous vide pendant 2h.

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ(ppm): 0.86 (s, 3H, CH₃-CH₂, J = 6.52Hz), 1.26 - 1.61 (m, 20H, alkyl chain), 2.01 (t-d, 2H, CH=CH-CH₂-CH₂, J = 6.67Hz/J = 6.84Hz), 2.22 - 2.29 (m, 4H, CH₂-COOMe, CH-CH₂-CH=CH), 3.25 (q, 1H, J = 6.53Hz, CH-N₃), 3.63 (s, 3H, COOCH₃), 5.30 - 5.52 (m, 2H, CH=CH). ¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃) δ(ppm): 13.1 (CH₃-CH₂), 21.6 (CH₃-CH₂), 24.0 (CH₂-CH₂-COOMe), 25.2 (CH₂-CH₂-CH-N₃), 26.4 (CH-CH₂-CH=CH-CH₂), 28.1 - 28.5 (alkyl chain), 30.8 (CH₃-CH₂-CH₂), 31.3 (CH₂-COOMe), 33.0 (CH₂-CH-N₃), 33.1 (CH-CH₂-CH=CH), 50.5 (COOCH₃), 62.0 (CH-N₃), 123.6 (N₃-CH-CH₂-CH=CH), 132.1 (O-CH-CH₂-CH=CH), 173.3 (COOMe). *FTIR*: CH₂/CH₃ (2927-2855 cm⁻¹); N₃ (2096 cm⁻¹); C=O (1739 cm⁻¹).

II.2.7. Synthèse du composé 8

Dans un ballon bicol muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, sont introduits le composé 7 (14,8 mmol), de l'hydrazine (74 mmol) et 1,68 g de catalyseur Pd/C 5%, dans un mélange éthanol/eau (60 mL/9 mL, respectivement). Après 4h d'agitation à reflux à 92 °C, le catalyseur est éliminé par filtration et le solvant évaporé pour donner le composé 8.

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ(ppm): 0.84 (s, 3H, CH₃-CH₂, J = 6.46Hz), 1.25 - 1.38 (m, 18H, alkyl chain), 1.58 (q, 2H, J = 7.04Hz, CH₂-CH₂-COOMe), 1.95 - 2.06 (m, 4H, CH₂-CH=CH-CH₂), 2.26 (t, 2H, J = 7.53Hz, CH₂-COOMe), 2.70 (m, 1H, CH-NH₂), 3.63 (s, 3H, COOCH₃), 5.29 - 5.50 (m, 2H, CH=CH). ¹³C-NMR (75MHz, CDCl₃) δ(ppm): 13.2 (CH₃-CH₂), 21.7 (CH₃-CH₂), 24.0 (CH₂-CH₂-COOMe), 25.3 (CH₂-CH₂-CH-NH₂), 26.5 (CH-CH₂-

CH=CH-CH₂), 28.1 – 28.7 (alkyl chain), 30.9 (CH₃-CH₂-CH₂), 33.1 (CH₂-COOMe), 34.5 (CH-CH₂-CH=CH), 36.4 (CH₂-CH-NH₂), 50.3 (COOCH₃), 50.5 (CH-NH₂), 125.4 (NH₂-CH-CH₂-CH=CH), 131.6 (O-CH-CH₂-CH=CH), 173.4 (COOMe). *FTIR*: NH₂ (3320 cm⁻¹); CH₂/CH₃ (2924-2854 cm⁻¹); C=O (1739 cm⁻¹).

III. Méthylation de l'Arlatone Dioic DCA[®] par BF₃/MeOH pour l'analyse GC-MS

Dans un ballon bicol de 50 mL, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, sont ajoutés, sous atmosphère inerte, l'Arlatone Dioic DCA[®] (500 mg, 1,6 mmol) et 6,45 mL de BF₃/MeOH. Après 1h15min d'agitation à 80°C, deux phases sont obtenues : une phase méthanolique et une phase lipophile contenant l'ester formé. La phase lipophile contenant l'ester est transférée dans un tube propre, puis la phase méthanolique est lavée avec de l'hexane (3*16 mL) en transférant la phase ester dans le tube contenant la première phase lipophile. L'ester ainsi obtenue est lavé avec de l'eau (24 mL), séché sur MgSO₄ et le solvant est évaporé. L'ester est enfin mis en solution dans l'hexane puis analysé par GCMS.

IV. Synthèse des polyamides

Le protocole suivant a été utilisé pour les deux étapes de synthèse.

Dans un bicol de 50 ml muni d'un Dean Stark, on introduit les réactifs. Le mélange réactionnel est mis sous flux d'azote pendant 20 min avant que le bicol ne soit plongé dans un bain d'huile à 220°C. Après fusion des réactifs, le mélange réactionnel est mis sous agitation magnétique pendant 2h30. La réaction se déroule sous un balayage d'azote. A la fin de la réaction, le produit synthétisé est laissé refroidir complètement à température ambiante pendant au moins 1 heure sous balayage d'azote. Après refroidissement, le polymère obtenu est récupéré par refroidissement à l'azote liquide. On obtient un bloc qui est casé en morceaux à l'aide d'un marteau. Les morceaux obtenus sont ensuite introduits dans un broyeur pour être réduits en poudre.

V. Dosage potentiométrique des groupements terminaux

V.1. Dosage des fonctions amine

150 mg environ de polymère sont introduits dans un ballon de 25 mL surmonté d'un réfrigérant. On ajoute 10 mL de solvant (phénol/méthanol : 85/15 %) et on porte à 75°C sous agitation. La solubilisation a lieu après 2h environ. On ajoute ensuite 20 mL de solvant et on dose par potentiométrie avec une solution d' HClO_4 à 0,01 mol.L⁻¹.

V.2. Dosage des fonctions acide

150 mg environ de polymère (noter sa masse exacte au centième de mg) sont introduits dans un ballon (25-50 mL) avec un barreau. On ajoute environ 15 mL de solvant (Alcool Benzylique) à l'éprouvette. On place un réfrigérant et on met le montage sous atmosphère inerte (flux d'azote) et à 160°C sous agitation. La solubilisation a lieu après 30 min environ. Le dosage s'effectue à chaud, l'échantillon devra être placé dans un bain d'huile à 90°C. L'échantillon sera dosé par une solution de KOH alcoolique (Alcool benzylique/MeOH 90/10) à 0,02 mol.L⁻¹ en présence de 20 gouttes de phénolphthaléine.

En raison de leur T_f très élevée, les polyamides ne sont pas exploités comme revêtements poudre UV. Dans ce travail, de nouveaux revêtements poudre UV, à base de copolyamides de type AA, BB/AB, de faible masse molaire et porteurs de groupements réactifs sous UV, ont été élaborés en vue d'une application sur supports sensibles aux hautes températures. En variant la composition relative en co-monomères dérivés d'acides gras (synthétisés ou commerciaux) et la teneur en ramifications et doubles liaisons carbone-carbone, des copolyamides renfermant de 63 à 100% de carbone biosourcé, présentant des T_g de -31 à 3°C et des T_f de 60 à 143°C, ont été développés. L'irradiation sous UV d'un copolyamide linéaire ($T_f = 114^\circ\text{C}$) et de son analogue ramifié ($T_f = 96^\circ\text{C}$), en présence de benzophénone et à $T \geq T_f$, a permis de trouver un bon compromis entre la perte de cristallinité et la réticulation. En effet, les revêtements obtenus ont montré des propriétés très intéressantes pour l'application visée.

Mots clefs : (co)polyamide, revêtement poudre UV, acide gras, photoréticulation, benzophénone.

Abstract

Because of their high melting temperature, polyamides are not employed in the UV powder field. In this work, powder coatings based on novel biosourced AA, BB/AB type copolyamides, exhibiting low molecular weights and bearing photocurable groups, were elaborated for application on heat sensitive substrates. By varying the co-monomers (synthesized or commercially available) relative composition as well as the dangling chain and the carbon-carbon double bond amounts, copolyamides with biosourced carbon ranging from 63 to 100%, glass transition temperatures ranging from -31 to 3°C and melting temperatures ranging from 60 to 143°C were obtained. The UV irradiation of a linear copolyamide ($T_f = 114^\circ\text{C}$) and of its branched analogue ($T_f = 96^\circ\text{C}$), at $T \geq T_f$, and in presence of benzophenone, has been the best solution to compensate the lost of cristallinity through photocrosslinking. Indeed, the obtained coatings exhibited very interesting properties for the expected application.

Key words: (co)polyamide, UV powder coating, fatty acid, photocrosslinking, benzophenone.