Synthèse de polymères biosourcés

Etienne Grau

Mots-Clés

Huiles végétales, polyuréthanes, isocyanates

Aujourd'hui, ma recherche porte sur la valorisation de la biomasse en utilisant les méthodologies de la chimie verte (catalyse, solvants verts...) pour la synthèse de polymères d'intérêt. Le moteur de toutes mes thématiques de recherche est de développer la prochaine génération de polymères ayant de meilleures propriétés thermomécaniques tout en ayant l'impact le plus faible sur la Terre, en partant de ressources renouvelables et en prenant en compte leur fin de vie. On peut résumer ce travail de recherche depuis 7 ans en 2 axes principaux.

Synthèse de polyuréthanes sans isocyanates.

La synthèse de polyuréthane par aminolyse de carbonate cyclique, qui permet d'éviter l'utilisation d'isocyanates, a particulièrement été étudié au cours de ces dernières années. Nous avons mis au point une méthode d'évaluation de la réactivité de nos monomères synthétisés ainsi que des méthodes pour moduler cette réactivité. Des carbonates ayant une réactivité comparable à celles des isocyanates ont été obtenus. Plus récemment l'impact des procédés de polymérisation (émulsion, extrusion réactive) pour l'obtention des poly(hydroxyuréthanes) a été étudié.

Travaux de thèse de Lise Maisonneuve, Estelle Rix, Océane Lamarzelle, Boris Bizet et Fiona Magliozzi

Les polyuréthanes (PU) constituent l'un des matériaux polymères les plus couramment utilisés pour diverses applications telles que les mousses rigides et souples, les revêtements, les élastomères, les adhésifs et les produits d'étanchéité. En 2018, avec une production mondiale de 20 Mt, les polyuréthanes se classent au 6e rang des plastiques avec une production mondiale annuelle d'environ 350 Mt. La méthode classique de synthèse des polyuréthanes a été développée il y a 70 ans et est basée sur la réaction de fragments R-NCO de di- ou polyisocyanates avec des groupes OH de di- ou polyols.

Cependant, les polyuréthanes et leurs précurseurs présentent des risques importants pour la santé et la pollution tout au long de leur cycle de vie, principalement en raison (i) de l'exploitation du phosgène pour la préparation de dérivés d'isocyanate, (ii) de la classification cancérigène, mutagène et reprotoxique de deux des isocyanates les plus largement utilisés [à savoir le MDI (méthylène diphényl diisocyanate) et le TDI (toluène diisocyanate)] et (iii) de la libération de HCN lors de la combustion des polyuréthanes. En conséquence le développement d'alternatives durables, c'est-à-dire des PUs sans isocyanates, appelées NIPU est nécessaire (Figure 1).

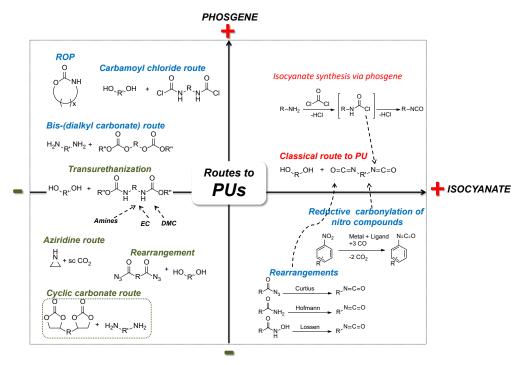


Figure 1- Différentes voies de synthèses de polyuréthanes.

Récemment, des efforts considérables ont été déployés pour concevoir des approches alternatives au LCPO pour la synthèse de PUs plus durables, notamment (1) *la synthèse de précurseur biosourcé de NIPU*, (2) *l'amélioration des cinétiques de polymérisation* et (3) *le développement de NIPU en dispersion aqueuse*.

Dans ce contexte, la conception d'amines biosourcées et plus particulièrement à base d'acides gras est particulièrement nécessaire à la synthèse des PHU (mais aussi d'autres polymères biosourcé : polyamides, résine époxy...). En effet, il manque des voies vertes pour apporter les fonctions amines sur des substrats derivés d'acides gras ou autre bioressources. Par conséquent, deux approches ont été envisagées au LCPO en ce qui concerne l'amination des dérivés d'huiles végétales (Figure 2) : (i) l'oxydation de l'alcool en nitrile suivie d'une étape d'hydrogénation et (ii) le couplage thiol-ène du chlorhydrate de cystéamine sur des diènes à base d'acides gras.

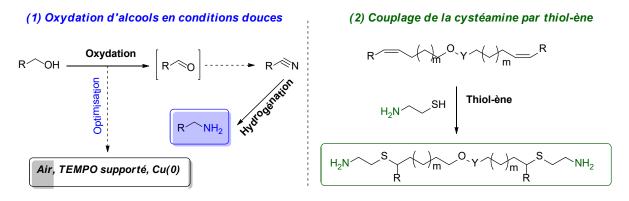


Figure 2- Synthèses d'amines bio-sourcées par oxydation d'alcools et par chimie thiol-ène.

Dans un premier temps, la préparation de (di)amines a été conduite *via* l'oxydation sous oxygène des alcools correspondants en (di)nitriles, catalysée par le système TEMPO/cuivre, suivie d'une étape d'hydrogénation. L'étape d'oxydation a été optimisée de façon à rendre la synthèse plus verte et transposable à l'échelle industrielle. Pour ce faire, de l'air sous pression a été employé comme oxydant et l'hétérogénéisation du catalyseur *via* l'utilisation d'un TEMPO supporté sur silice ou l'addition de Cu(0) a été réalisée. Cette méthode permet d'obtenir des dinitriles à partir de diol correspondant avec des rendement proche de 100%, tout en recyclant le système catalytique.

Dans un deuxième temps, la synthèse d'amines primaires aliphatiques dérivées d'acide gras a été entreprise. Des diènes synthétisés par la dimérisation de deux dérivés d'acides gras ont été couplés par chimie thiol-ène à la cystéamine, elle-même issue de bioressources.

Une approche parallèle repose sur la conception de carbonates cycliques plus réactifs à partir de dérivés oléagineux, pour la synthèse de PHUs. Pour ce faire, plusieurs voies de synthèse ont été envisagées afin d'accéder à des carbonates cycliques substitués par différentes fonctionnalités (Figure 3). Dans chaque cas, la chimie mise en œuvre implique les fonctions présentes sur les dérivés d'acides gras tels que les insaturations, les alcools, les esters, les acides ainsi que différents composés dérivés du glycérol (épichlorohydrine, carbonate de glycérol, diglycérol, thioglycérol, acrylate de méthyle).

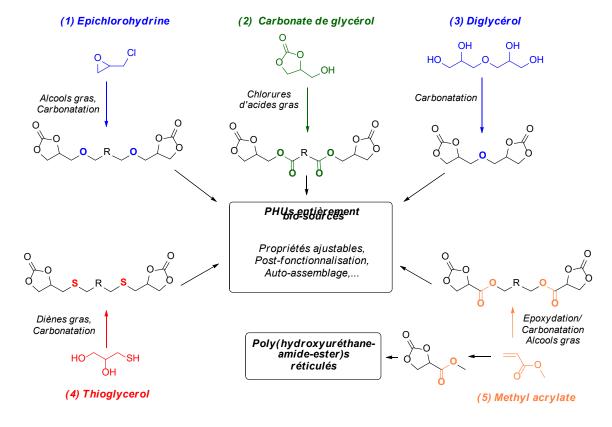


Figure 3- Synthèses de carbonates cycliques substitués à 5 chaînons à partir de dérivés d'acides gras et de glycérol.

Une première plateforme de carbonates cycliques substitués en β par une fonction éther ou ester a été développée à partir de dérivés d'acides gras et de glycérol. Plus précisément, la fonction éther a été apportée au squelette lipidique *via* la substitution nucléophile de l'épichlorohydrine et d'un alcool gras, suivie d'une carbonatation sous CO₂. Concernant les carbonates substitués par une fonction ester, ils ont été conçus à partir de chlorure d'acides gras et du carbonate de glycérol. L'augmentation de la réactivité de ces carbonates cycliques vis-à-vis des amines a été mesurée par RMN et comparée à celle de carbonates « très réactif » (i.e. carbonates à 6 chaînons) et de carbonates cycliques « peu réactifs » (i.e. non-substitués à 5 chainons). La fonction ester apporte une amélioration notable de la cinétique d'aminolyse, à la fois dans le cas des réactions modèles et des polymérisations. Une attention particulière a été portée à l'étude des réactions secondaires comme l'uréthanisation, la formation d'oxazolidinones ou d'amides. Par exemple, les carbonates cycliques activés par une fonction ester sont sujets à des réactions secondaires d'amidation qui occasionnent une baisse des masses molaires des PHUs. D'une façon plus générale, la polymérisation de ces carbonates cycliques bio-sourcés avec diverses diamines a permis d'obtenir

des PHUs de masses molaires allant jusqu'à 33200 g.mol⁻¹ avec des dispersités comprises entre 1.5 and 3.7.

La synthèse de bis-carbonates cycliques à 5 chaînons possédant une fonction thio-éther en position β a été effectué dans un deuxième temps. Pour ce faire, des diènes dérivés d'acides gras ont été couplés par chimie thiol-ène au thioglycérol. Les tétraols résultant ont ensuite été carbonatés puis utilisés polymérisation avec des diamines. A l'instar des effets de la fonction éther, la fonction thio-éther en β d'un carbonate cyclique rend ce dernier plus réactif vis-àvis des amines. En tirant profit de la présence d'atomes de soufre dans les monomères synthétisés, la post-fonctionnalisation des PHUs résultants a été entreprise via la sulfonation et la synthèse de sels de sulfonium par la réaction d'époxydes avec les fonctions thio-éther du squelette polymère.

Pour finir un monomère particulier issu de la carbonatation du diglycérol a également été synthétisé. Le DGDC, bis-carbonate cyclique substitué par une fonction éther, a permis l'obtention de PHUs montrant

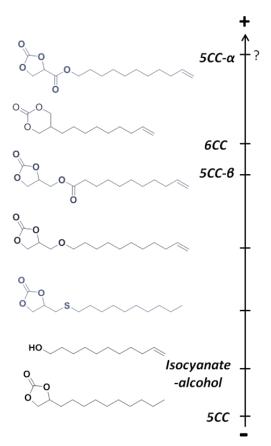


Figure 4- Constante apparente de vitesse pour différents systèmes carbonate cyclique – amine à 1mol/L dans le DMSO-d6.

des propriétés physico-chimiques variables selon le comonomère utilisé. Des PHUs hydrosolubles ou pouvant s'auto-assembler dans l'eau ont été caractérisés et ouvrent des perspectives intéressantes dans le domaine des polyuréthanes sans isocyanate.

Enfin, plus récemment des travaux ont été amorcé autour de l'optimisation du procédé de synthèse. Par exemple, l'extrusion réactive permets la polymérisation de PHUs avec des conversions et des masses molaires jamais atteinte à l'aide de technique plus conventionnelle de polymérisation.

Afin d'assurer le transfert de la voie carbonate/amine à l'échelle industrielle et d'égaler la voie alcool/isocyanate, il est nécessaire de poursuivre les recherches. La conception de catalyseurs sélectifs à l'ouverture de cycle des carbonates par des amines reste encore un sujet majeur. L'impact des procédés de polymérisation sur les matériaux obtenus, ainsi que l'analyse détaillée de leurs propriétés thermo-mécaniques sont de futures orientations à considérer afin de valider le fort potentiel économique des polyuréthanes sans isocyanate (NIPU).

Références:

- 1. Maisonneuve, L.; Lamarzelle, O.; Rix, E.; Grau, E. & Cramail H. "Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly (hydroxy Urethane)s" *Chemical Reviews*, **2015**, *115*, 12407-12439
- 2. Hibert, G.; Lamarzelle, O.; Maisonneuve, L.; Grau, E. & Cramail, H. "Bio-based aliphatic primary amines from alcohols through the 'Nitrile route'towards non-isocyanate polyurethanes" *European Polymer Journal*, **2016**, *82*, 114-121
- 3. Lamarzelle, O.; Durand, P.L.; Wirotius, A.L.; Chollet, G.; Grau, E. & Cramail H. "Activated lipidic cyclic carbonates for non-isocyanate polyurethane synthesis" *Polymer Chemistry*, **2016**, *7*, 1439-1451.
- 4. Rix, E.; Chollet, G.; Grau, E. & Cramail, H. "Synthesis of fatty acid-based non-isocyanate polyurethanes, NIPUs, in bulk and mini-emulsion" *European Polymer Journal*, **2016**, *84*, 863-879.
- 5. Lamarzelle, O.; Hibert, G.; Lecommandoux, S.; Grau, E. & Cramail, H. "A thioglycerol route to bio-based bis-cyclic carbonates: poly (hydroxyurethane) preparation and post-functionalization" *Polymer Chemistry*, **2017**, 8, 3438-3447
- 6. Magliozzi, F.; Chollet, G.; Grau, E. & Cramail, H. "Benefit of the Reactive Extrusion in the Course of Polyhydroxyurethanes Synthesis by Aminolysis of Cyclic Carbonates" *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2019**, 7 (20), 17282-17292
- 7. Magliozzi, F.; Scali, A.; Chollet, G.; Montarnal, D.; Grau, E. & Cramail, H. "Hydrolyzable Biobased Polyhydroxyurethane Networks with Shape Memory Behavior at Body Temperature" *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2020**, *8*, 9125–9135
- 8. Bizet, B.; Grau, E.; Cramail, H. & Asua, J.M. "Volatile Organic Compound-Free Synthesis of Waterborne Poly(hydroxy urethane)—(Meth)acrylic Hybrids by Miniemulsion Polymerization" *ACS Applied Polymer Materials*, **2020**, https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00657

Synthèse de polymères biosourcés à architectures controlée.

La synthèse de polymères biosourcés à l'architecture contrôlée représente aussi une part importante de nos travaux ces dernières années. Ainsi des polymères di-blocs, multi-blocs mais aussi hyper-ramifiés ont été obtenus. Dans le cas des hyper-ramifiés, des techniques de caractérisation avancées ont permis de déterminer avec précision leur microstructure.

Travaux de thèse de Blandine Testud, Goeffrey Hibert, Quentin Passet et Christopher Costa

Un intérêt particulier se porte depuis maintenant une trentaine d'années sur les polymères à architecture dendritique. Dotés d'une densité de ramification élevée, ces matériaux sont caractérisés par une topologie compacte et globulaire. Du fait de cette conformation sphérique, ils ont un comportement très différent de leurs homologues linéaires : ils présentent par exemple en solution une viscosité bien plus faible même pour des masses molaires élevées, une solubilité plus importante, ainsi qu'une fonctionnalité plus élevée. Les polymères hyper-ramifiés appartiennent au même titre que les dendrimères⁸ à la famille des polymères dendritiques. Ces matériaux sont néanmoins très différents sur le plan moléculaire. Les polymères hyper-ramifiés sont en effet dotés d'une structure beaucoup plus irrégulière que les dendrimères du fait de leur mode de préparation en 'one-pot'. La simplicité de synthèse de ces polymères a néanmoins favorisé leur développement à grande échelle. Ils sont aujourd'hui très largement utilisés comme additifs pour des formulations variées (peintures, adhésifs) ou matériaux d'encapsulation (cosmétiques, médecine), etc.

Alors que l'ensemble des polymères hyper-ramifié sont d'origine pétrosourcé, nous avons développer la synthèse de polyesters hyper-ramifiés à partir de dérivés oléagineux. Pour ce faire, deux voies de fonctionnalisation ont été envisagées afin d'accéder à des précurseurs plurifonctionnels de type AB_{n_i} ($n \ge 2$). Dans chacun des cas, la chimie mise en œuvre implique des réactions sur les doubles liaisons internes ou terminales de ces acides gras.

Une première plateforme comprenant 5 monomères de type AB₂/AB₃ a été obtenue par *époxydation* suivie d'une *hydrolyse acide* des oxiranes formés. Ce procédé permet d'introduire en deux étapes des alcools secondaires en position vicinale. Appliqué à l'oléate de méthyle, cette méthode a permis l'accès à un monomère singulier de type AB₂: le 9,10-dihydroxystéarate de méthyle. Ce synthon a été utilisé comme modèle afin d'appréhender la réactivité de tels précurseurs en polymérisation. Une étude fine de l'influence des conditions opératoires (temps, température, nature et concentration en catalyseurs, etc.) a abouti à la construction de polyesters hyper-ramifiés présentant des masses molaires comprises entre 3000 et 10000 g.mol⁻¹, ainsi que de larges dispersités allant jusqu'à 15. Les meilleurs résultats ont été obtenus en présence de trois catalyseurs aux mécanismes d'activation très différents: la base organique 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBD), le méthanolate de sodium et l'acétate de zinc anhydre.

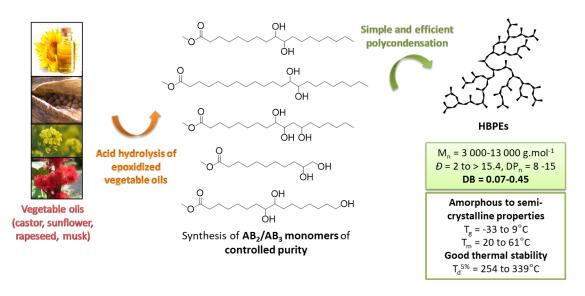


Figure 5- Propriétés des polymères hyper-ramifiés obtenus à partir de la première génération de monomères.

La caractérisation de la structure fine de ces polyesters hyper-ramifiés a été conduite par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton. Cette technique nous a permis de distinguer des signaux caractéristiques de chacune des unités terminales (T), linéaires (L) et dendritiques (D) de nos matériaux et ainsi, de calculer leurs degrés de ramifications (DB). Les valeurs obtenues sont comprises entre 0,07 et 0,45, ce qui reste inférieurs au 0,5 prédit par la théorie. Plusieurs facteurs se sont révélés influencés ce degré de ramifications, (i) le taux de conversion, (ii) les masses molaires et plus étonnant encore, (iii) le catalyseur de polymérisation utilisé. En effet, nous avons pu constater que l'acétate de zinc favorisait la formation d'architectures plutôt linéaires caractérisées par des degrés de ramifications inférieurs à 0,26, alors que les polymérisations catalysées par le TBD aboutissaient à des polyesters présentant des structures beaucoup plus ramifiées et caractérisées par des degrés de ramifications allant jusqu'à 0,45. Enfin comme attendu, ces polyesters hyper-ramifiés se sont révélés amorphes, la présence de ramifications empêchant l'enchevêtrement des chaines. Des températures de transition vitreuse comprises entre -33 et -20°C ont d'ailleurs été atteintes. Pour finir, des analyses thermogravimétriques ont montré que ces polyesters hyper-ramifiés présentaient de bonnes stabilités thermiques, caractérisées par des températures de dégradation à 5% comprises entre 254 et 332°C.

Nous avons par la suite cherché à diversifier cette plateforme de monomères tout en conservant une méthodologie de synthèse simple et efficace. Pour ce faire, le procédé d'époxydation/ ouverture d'époxyde a été appliqué à d'autres substrats comme les esters méthyliques d'acide ricinoléique, undécénoique et érucique issus des huiles de ricin et de colza. Des synthons aux architectures variées présentant une fonctionnalité plus élevée (AB₃), un espacement plus important entre les points de ramifications (11 atomes de carbone contre 7), ou marqué par l'absence de chaines pendantes ont ainsi été obtenus. L'aleuritate de méthyle, un

synthon naturel de type AB₃ issu de l'huile de musc, a également été inclus dans cette étude. Ce monomère a attiré notre attention car il présente un alcool primaire en position terminale non encombré stériquement.

L'ensemble de ces différences structurales ont eu un impact sur les propriétés thermiques des polyesters hyper-ramifiés correspondants. La fonctionnalité supérieure des AB₃ , a notamment permis de moduler leurs températures de transition vitreuse. En effet, à masses molaires égales, les polyesters hyper-ramifiés dérivés d'AB₃ présentent des T₉s plus élevées que les matériaux obtenus à partir d'AB₂, et comprises entre -20 et 9°C. Ceci s'explique par le fait que contrairement aux polymères linéaires, la température de transition vitreuse de polymères hyper-ramifiés est gouvernée par leurs extrémités de chaine. caractère semi-cristallin. Des températures de fusion comprises entre 20 et 60°C ont été atteintes.

Des suivis cinétiques réalisés avec cette première génération de monomères ont néanmoins mis en évidence un effet de substitution négatif. La proximité des deux alcools secondaires portés par les monomères de cette première plateforme, s'est en effet révélée sensiblement limiter par gêne stérique les degrés de ramifications et probablement, les masses molaires atteignables. D'autres voies de fonctionnalisation ont alors été envisagées afin de synthétiser des monomères plus réactifs. Une seconde plateforme comprenant 5 synthons de type AB₂/A₂B a ainsi été développée en faisant appel à des réactions d'addition de thiol-ène et de métathèse. Cela a permis d'introduire des alcools primaires plus réactifs que les alcools secondaires portés par les monomères de la précédente plateforme ; ainsi que des fonctions ester aboutissant à la synthèse de monomères de type A₂B, par opposition aux structures de type AB₂ préparées jusqu'à présent. La fonctionnalisation par addition de thiol-ène a également été couplée à des réactions de métathèse de manière à espacer les fonctions réactives, et ainsi minimiser l'encombrement stérique durant la polymérisation.

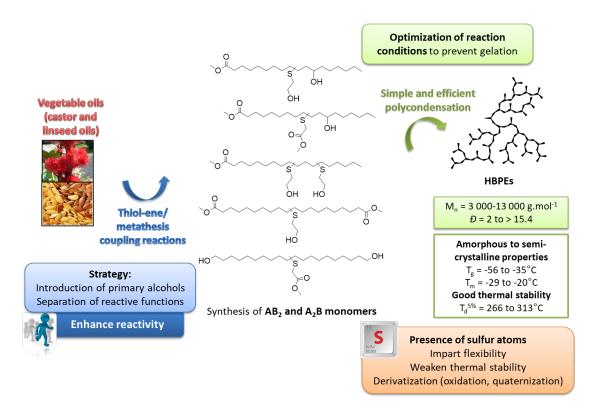
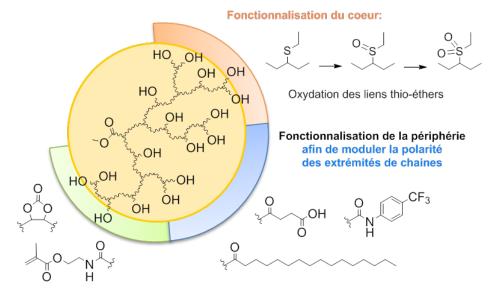


Figure 6- Propriétés des polymères hyper-ramifiés obtenus à partir de la seconde génération de monomères.

Les premiers essais ont très vite démontré que ces monomères soufrés présentaient une réactivité plus importante que leurs prédécesseurs en polymérisation. Des polyesters hyperramifiés de masses molaires équivalentes voire supérieures, comprises entre 3000 et 13000 g.mol⁻¹, ont été obtenus en des temps plus courts et/ou en travaillant à des températures de polymérisation bien inférieures. Ces matériaux se sont révélés présenter des propriétés amorphes comme semicristallines en fonction de la structure du monomère départ, ainsi que de bonnes stabilités thermiques ($T_d^{5\%} = 266-313$ °C). Des températures de transition vitreuse plus faibles que les polymères hyper-ramifiés issus de la première plateforme, dans l'intervalle -56 à -35°C, ont été atteintes du fait de la présence de liens thio-éthers conférant une flexibilité plus importante aux chaines polymères.

En conclusion, nous pouvons affirmer sur la base de l'ensemble de ces résultats, que nous avons atteint nos objectifs initiaux à savoir le développement d'une gamme de polyesters hyperramifiés à partir d'une ressource renouvelable peu onéreuse : la biomasse oléagineuse. Pour ce faire, plusieurs méthodologies de synthèse simples et sure impliquant des réactions d'époxydation, d'addition de thiol-ène et de métathèse, ainsi que des polycondensations en masse (soit en l'absence de solvant) ont été privilégiées. La plateforme ainsi obtenue rassemble 10 monomères plurifonctionnels aux structures variées. L'ensemble des différences structurales ont permis de moduler la densité de ramifications des polyesters hyper-ramifiés correspondants, ainsi que leurs propriétés thermiques.



Fonctionnalisation de la périphérie: introduction de terminaisons réactives

Figure 7. Fonctionnalisation du cœur et de la périphérie de polyesters hyper-ramifiés biosourcés

Pour finir, et ce afin de valoriser les polyesters hyper-ramifiés développés, nous avons plus récemment envisagé de les fonctionnaliser. Nous avons cherché à mettre à profit d'une part la présence de liens thio-éthers au cœur de polymères issus de la seconde plateforme dans des réactions d'oxydation, et d'autre part la multivalence de ses matériaux, c'est-à-dire leurs grands nombres de fonctions terminales dans diverses réactions de dérivatisation. En ce sens, plusieurs groupements d'intérêt ont été introduits en périphérie de polyesters hyper-ramifiés dont des fonctions acide, des chaines alkyles ainsi que des composés fluorés afin de moduler la polarité des extrémités de chaine, ou encore des unités réactives de type carbonate cyclique à 5 centres ou encore des entités méthacrylate. Pour ce faire, des réactions simples et sûres d'estérification des fonctions hydroxyles terminales de ces polymères hyper-ramifiés, ou d'addition d'isocyanates fonctionnels, ont été privilégiées. L'ensemble de ces modifications chimiques ont permis de moduler à la fois les propriétés thermiques, ainsi que la solubilité des polymères obtenus.

Références:

- 9. Testud. B.; Pintori, D.; Grau, E.; Taton, D. & Cramail, H. "Hyperbranched polyesters by polycondensation of fatty acid-based AB n-type monomers" *Green Chemistry*, **2017**, *19*, 259-269
- 10. Hibert, G.; Grau, E.; Pintori, D.; Lecommandoux, S.& Cramail H. "ADMET polymerization of α , ω -unsaturated glycolipids: synthesis and physico-chemical properties of the resulting polymers" *Polymer Chemistry* **2018**, 8 (24), 3731-3739

Remerciements:

Je remercie tout particulièrement pour leur participation à ces travaux mes collègues de l'équipe « Biopolymères et polymères biosourcés » au sein du LCPO, ainsi que tous mes différent collaborateurs avec lesquels j'ai eu la chance d'intéragir au cours de ces années de recherche.

Etienne Grau est Maitre de Conférences au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (UMR 5629) de l'université de Bordeaux.*

*Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques Univ. Bordeaux, CNRS UMR 5629, Bordeaux INP 16 avenue Pey Berland 33607, Pessac, France Tél: +33 5 56 84 6189

Email : <u>egrau@enscbp.fr</u>
Site internet : <u>www.lcpo.fr</u>

