

UNIVERSITÉ LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES
ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIÈRE, DU RAYONNEMENT ET DE
L'ENVIRONNEMENT, UNIVERSITÉ LILLE NORD DE FRANCE

THÈSE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE 1

Discipline : *Chimie* **Spécialité :** *Molécules et Matière Condensée*

Présentée et soutenue publiquement le 29 Novembre 2012 par

Mickaël AGACH

Ingénieur ENSCL

SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS
STRUCTURALES, PHYSICO-CHIMIQUES ET
FONCTIONNELLES D'OLIGOESTERS TENSIOACTIFS
BRANCHÉS À BASE D'ACIDE SUCCINIQUE BIO-
SOURCÉ ET DE GLYCÉROL

Thèse dirigée par

Pr. Véronique NARDELLO-RATAJ

Composition de la commission d'examen :

| | |
|-------------------------------------|---------------------|
| Pr. Isabelle PEZRON | Présidente |
| Pr. Dr. André LASCHEWSKY | Rapporteur |
| Pr. Luc AVÉROUS | Rapporteur |
| Dr. Frédéric LEISING | Examineur |
| Dr. Siniša MARINKOVIĆ | Examineur |
| Pr. Véronique NARDELLO-RATAJ | Directrice de thèse |

UNIVERSITÉ LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES
ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIÈRE, DU RAYONNEMENT ET DE
L'ENVIRONNEMENT, UNIVERSITÉ LILLE NORD DE FRANCE

THÈSE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE 1

Discipline : Chimie **Spécialité : Molécules et Matière Condensée**

Présentée et soutenue publiquement le 29 Novembre 2012 par

Mickaël AGACH

Ingénieur ENSCL

SYNTHÈSE ET ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS
STRUCTURALES, PHYSICO-CHIMIQUES ET
FONCTIONNELLES D'OLIGOESTERS TENSIOACTIFS
BRANCHÉS À BASE D'ACIDE SUCCINIQUE BIO-
SOURCÉ ET DE GLYCÉROL

Thèse dirigée par

Pr. Véronique NARDELLO-RATAJ

Composition de la commission d'examen :

| | |
|-------------------------------------|---------------------|
| Pr. Isabelle PEZRON | Présidente |
| Pr. Dr. André LASCHEWSKY | Rapporteur |
| Pr. Luc AVÉROUS | Rapporteur |
| Dr. Frédéric LEISING | Examineur |
| Dr. Siniša MARINKOVIĆ | Examineur |
| Pr. Véronique NARDELLO-RATAJ | Directrice de thèse |

À tous ceux que j'aime et que j'aimerai

À tous ceux qui auront le courage de me lire

Nul ne sait ce qu'il peut faire avant d'avoir essayé

Publius Syrus

Il faut rire de tout. C'est extrêmement important.
C'est la seule humaine façon de friser la lucidité sans tomber dedans

Pierre Desproges

L'âge de pierre ne s'est pas terminé par manque de pierres,
l'âge du pétrole ne s'achèvera pas avec le manque de pétrole

Ahmed Zaki Yamani

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier solennellement le **Pr. Jean-Marie AUBRY** directeur du laboratoire de Chimie Moléculaire et Formulation de l'Université Lille 1 Sciences et Technologies et de l'équipe Oxydation et Physico-chimie de la Formulation. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée dans la réalisation de ce travail. Je tiens ensuite à exprimer ma gratitude au **Pr. Véronique NARDELLO-RATAJ**, ma directrice de thèse, qui a guidé mes travaux pendant ces trois années. Tes conseils ont été essentiels à la réalisation de ce travail. Ton exigence a parfois été difficile à satisfaire, mais ta ténacité et tes encouragements m'ont donné une plus grande rigueur scientifique et m'ont permis de donner le meilleur de moi-même.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé en majeure partie au sein du service chimie de la société Agro-industrie Recherches et Développement (A.R.D.). Je tiens donc à remercier messieurs **MM. Dominique DUTARTRE** et **Yvon Le HENAFF**, respectivement président et directeur de la société A.R.D., pour leur accueil et leur profond respect des autres. Je tiens aussi à remercier très chaleureusement le **Dr. Boris ESTRINE**, directeur du service Chimie Verte de la société A.R.D. et co-encadrant de ma thèse pour son accueil, sa patience, ses conseils avisés, sa disponibilité, son aide mais aussi et surtout pour ses qualités humaines. Ceux-ci m'ont été indispensables pendant ces 3 ans. Soit assuré de ma profonde gratitude. Je tiens également à exprimer mes très sincères remerciements au **Dr. Siniša MARINKOVIĆ**, ingénieur Recherche et Développement chez A.R.D. et polymériste ingénieux s'il en est, pour son aide constante, sa disponibilité et ses réponses à mes nombreuses questions estimées à l'heure d'aujourd'hui à plus de 7000 (à raison de 10 par jour pendant 3 ans). Merci infiniment pour tout. Sans vous, ce travail n'aurait pas été possible.

Je tiens à remercier le **Pr. Dr. André LASCHEWSKY**, de l'institut Fraunhofer pour la recherche appliquée sur les polymères (FhG-IAP) ainsi que, le **Pr. Luc AVÉROUS** de l'Université de Strasbourg et de l'École européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg (ECPM) de m'avoir fait l'immense honneur de consacrer leurs temps précieux à la lecture de ce mémoire, et de l'avoir jugé en tant que rapporteurs.

Je remercie aussi le **Pr. Isabelle PEZRON**, Professeur de l'Université de Technologie de Compiègne, le **Dr. Frédéric LEISING**, chercheur associé pour la société Chryso et encore une fois le **Dr. Siniša MARINKOVIĆ**. Vous m'avez fait l'honneur d'accepter de siéger dans ce jury, soyez en vivement remerciés.

Je remercie sincèrement le **Pr. Stéphanie DELBAERE**, spécialiste de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire au laboratoire d'application de résonance magnétique nucléaire de la faculté de pharmacie de l'Université Lille 2, pour sa disponibilité et son engagement dans ma thèse.

Un grand et chaleureux merci aux **Drs. Valérie MOLINIER** et **Christel PIERLOT**, Maîtres de conférences à l'ENSCL, pour leur gentillesse, leur écoute, leur disponibilité et leur amour des sciences.

Les résultats présentés dans ce mémoire sont évidemment le fruit d'un travail d'équipe. Je tiens donc à remercier particulièrement les membres de l'équipe chimie d'A.R.D. Tout d'abord merci à **Magali LIMOUSIN** pour tous ses conseils scientifiques, capillaires et nutritionnels. Merci à **Nicolas HAUSSER** pour sa précision technique, sa bonne humeur et ses traits d'esprit. Merci à **Jérémy KUBIK**, expert en production et en génie chimique pour sa patience et son sens critique pointu. Merci à **Thomas BLETZACKER**, pour sa gentillesse et son envie d'apprendre. Merci à **Camille LUDOT**, **Solenne DESPAX** et **Caroline LAUGEL**, doctorantes méticuleuses, pour leur bonne humeur, leur esprit d'équipe et tous ces bons moments passés ensemble, y compris tous ces kilomètres de course à pied. Merci à **Guillaume CAMUS** de m'avoir appris la patience mais aussi toute l'étendue du langage corporel. Pour avoir supporté tant de questions, de vocalises et de gesticulations, veuillez trouver ici toute ma gratitude. Et à celles qui sont parties, **Ségoène RICHARD** et **Lucie PODEVIN**, un très chaleureux merci pour tout ce que vous m'avez apporté.

Merci aussi à l'équipe analytique d'A.R.D. dirigée par **Mme Marianne DARGELOS**. Un merci tout particulier à **Patrice TESTE** pour tous ces bons moments et sa disponibilité et à **Sandrine RICHARD**, la patience incarnée.

Merci aussi à l'équipe environnement d'A.R.D. dirigée par **M. Christian BELLOY** et à **Sophie LEPORINI**.

Merci aux membres de la société Wheatoleo, **Cédric ERNENWEIN** et **Lucie CHELAN** pour leur sympathie et leur présence à nos côtés.

Et plus largement merci à toutes les équipes des deux sociétés A.R.D. et Soliance avec une attention toute particulière pour **Farida ZBIB**, **Marine LEBRUN**, **Erell KUBIK**, **Sandrine NOËL**, **Caroline SIMON**, **Julie CORFA**, **Arnaud GUILLERET**, **Aurélien TROIANO**, **Damien DELMAS**, **Brice CORNU**, **Romain FOURDRINIER**, **Tony PIGNARD**, **Gérald HOSTANIOL** et tant d'autres.

Un énorme merci à mes deux anciennes stagiaires. Tout d'abord, un chaleureux merci à **Laurianne MOITY** (C.#12), doctorante de l'équipe Oxydation et Physico-chimie de la Formulation et COSMO-RSiste de renom. Je te suis très reconnaissant de ce que tu as fait et je suis persuadé que tu iras loin. Je tiens à remercier **Ioanna MELIDI** (**Ιωάννα ΜΕΛΙΔΙ**) pour son engagement tout au long de son stage et de ses grandes qualités techniques mais surtout pour le *ένα κιλό πατάτες παρακαλώ, σας ευχαριστώ*.

Merci aussi à **Loïc LECLERC**, maître de conférences de l'Université Lille 1 pour sa disponibilité. Merci au membre de la fine équipe des futurs docteurs de l'équipe Oxydation et Physico-chimie de la Formulation que je n'ai pas cité précédemment, **Delphine BLONDE**, **Clémentine MARTEAU**, **Andrea MUEHLBAUER**, **Adrien MOURET**, **Jesus Fermin ONTIVEROS** (Chevere !), **Adrien BENAZZOUZ**, **Roberto COMPANYY** et **Hong BING**. Merci aussi aux **Drs. Marion COLLIGNON**, **Raphaël LEBEUF**, **Morgan DURAND**, **Aldo PIZZINO** et à l'ingénieur d'études **Christophe PENVERNE** pour leur accueil.

Je remercie l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie et la société A.R.D. pour l'aide technique et financière dont ils m'ont fait bénéficier.

Merci à l'équipe de Chimie Bioinorganique Supramoléculaire de l'Université Paris Descartes dirigée par le **Pr. Olivia REINAUD** pour tout ce qu'ils m'ont apporté. Notamment les anciens membres et invités, le **Pr. Xianshun ZENG** (**曾宪顺教授**) et aux **Drs. Diana OVER**, **Geoffroy GUILLEMOT** et **Benoît COLASSON**, Merci, vielen Dank, 谢谢 et surtout *no problem*.

Merci à l'équipe des films et revêtements de la société TOYOBO (東洋紡会社のフィルムのチーム) en particulier à **M. OYA (大谷さん, 大谷リーダー)** directeur de l'équipe NU4 (NU4グループ). Merci aux membres de l'équipe NU4, **Mmes OKADA (岡田さん)** et **KUMANO (熊野さん)** ainsi qu'à **MM. NAKAMURA (中村さん), SUGIYAMA (杉山さん), TATAMI (多々見さん)** et au **Dr. MURAKAMI (村上博士)**. Un grand merci aussi à toute l'équipe NK (NKグループ).

時間が経ちましたが私はNU4グループたちにとNKグループたちに私の約束を忘れなかったです。この素晴らしい時について皆さんに本当にどうもありがとうございます。私は東洋紡の皆さんに私の論文原稿を捧げます。

Merci de tout cœur à mes grand-mères **Monique, Daïse** et **Élie** pour tout ce qu'elles sont, bonté, douceur et force.

Merci à ma mère, **Maryline**. Je n'aurai de mots assez forts pour t'exprimer ma reconnaissance ni d'actes assez signifiants pour te rendre la pareille. Comme le dit la chanson, c'est cadeau. Mais sache que je le garderai à jamais au fond de moi.

Merci à mon père, **Félix**, pour tout ce qu'il a fait pour moi toutes ces années. S'il faut du temps pour marcher, il faut aussi du temps pour voir. Tu auras toujours une place spéciale pour moi.

Nicole, merci de ne pas avoir fait de différence, merci d'avoir été là dans les bons et les mauvais moments merci d'être toi. Cela a représenté et représente toujours beaucoup pour moi.

À ma fraterie, **Romain** et **Maud**. Il n'est de plus grande chance que de vous avoir et de grandir encore avec vous. Vous me comblez de joies en tant qu'aîné. Cependant pensez bien que si j'avais le choix entre vous garder ou devenir Crésus mon choix se porterait évidemment sur l'argent.

Plus largement merci à ma famille.

À mon ami d'enfance, **Alexandre**, 17 ans et des milliers de kilomètres ne nous ont pas séparés. Dans ce monde qui change, tu es mon repère. Puisseons-nous ne jamais nous lâcher la main. Je serai toujours là pour toi (picore, picore, c'est Naël).

Merci aux Atommy-k. Merci à **Céline** (la globe-trotteuse) de m'avoir supporté toutes ces années, d'avoir partagé mes interrogations et d'apporter plus de sens à l'expression « il faut

réaliser ses rêves ». Merci à **Amélie** (Super Méloch) pour tout ce que tu représentes. Tu es sur-positive, battante, dynamique, ouverte et toujours à l'écoute même quand je te parle des heures. **Jérôme** (J., OMG), ô toi jeunesse incarnée puisses-tu toujours rester d'excellent conseil sur l'état du marché de Paris et d'ailleurs, que le PSG gagne et que les jus de fruits fusent toujours à Barceloneta by night. Reste-toi. À **Cédric** (Doc Cerveau), merci l'ami, pour tout ce que nous avons vécu et de mettre tant d'énergie à me décrypter encore et toujours. Enfin, **Émilien** (Mimile), merci d'être aussi zen et enjoué, merci pour tes rires. Que seraient Paris, Barcelone ou Split sans vous? Nous avons vécu tant de choses ensemble et déjà quelques années. La distance ne les efface pas. Mon amour pour vous est comme le carnaval de Bailleuil. Merci aussi à **Jérémie** avec qui nous avons tous passé de supers moments.

Un grand et vif merci aux parisiens, notamment **Yasser** (toujours de bons conseils), **Florian** (le magnifique), **Sandra** (la voluptueuse), **Antony** (le malin), **P.-Y.**, *etc.* mais aussi aux anciens lillois, **Augustin** (le nocturne) et **Julien** (Procureur), un grand merci les gars. Merci aux iconnaises **Vanessa** (la belle), **Élodie** (Chiro) et **Isabelle** (Optic girl) pour vos pensées. Merci à l'ex-mancunienne **Noémie** (BK chica Naomi). Merci à **Ulli**, la bavaroise. Merci aux faux-rémois **Alex**, **Vanessa**, **Aelig**, **Pierre** et tant d'autres et à la vraie, **Clémentine** (la pétillante) avec une mention très spéciale pour **Kilian** (Super coloc) qui m'a accueilli quand dehors il faisait froid.

Merci aux anciens de la promo 2009 de l'ENSCL, **Guillaume**, **Mirvet**, **Oussama**, **Maryska**, **Amine**, **Jia** et d'autres mais surtout à la future Doktorin der Naturwissenschaften, **Marie-Claire** (DJ-MC). Merci à mon parain ENSCL pour ses conseils, **Jérémy**.

Enfin, merci aux familles qui m'ont accueilli. Aux **CHAPON** une reconnaissance profonde pour tout ce que vous avez fait pour moi et tous ces rires depuis tant d'années.

Aux **PETITPREZ**, est-il une famille plus ouverte sur les arts du monde et carnavalesque que la vôtre ? Je ne le pense pas. Tout le monde ne peut être du Nord et c'est bien regrettable. Merci pour ces moments.

Aux **MARTIN** merci infiniment. À celui qui doute du fait que les normands soient de bons vivants et des gens pleins de joies, je lui dirai d'aller voir une famille fort sympathique dans le beau bourg de Garennes.

Liste des techniques et méthodes utilisées

Caractérisation structurale

- RMN ^1H et ^{13}C (quantitative et non-quantitative)
- Chromatographie phase gaz (CPG)
- Chromatographie liquide haute performance (HPLC)
- Détermination d'indices d'acide (IA)
- Spectroscopie de masse (MS)

Caractérisation des propriétés physico-chimiques

- Tensiométrie
- Détermination des points de Krafft et de trouble

Caractérisation des propriétés fonctionnelles

- Pouvoir Moussant
- Pouvoir Mouillant
- Tests de solubilisation micellaire
- Viscosimétrie/Rhéologie

Études environnementales

- Études de biodégradabilité
- Études d'écotoxicité

Abréviations

| | |
|----------------------------------|---|
| APX : | Alkyl PolyXyloside |
| BOC : | Consommation Biologie en Oxygène |
| C ₁₂ E _j : | Dodécanol polyéthoxylé avec j, le nombre d'éthoxylats |
| C12Gly : | Monolaurine ou glycérol monolaurate |
| C12Gly/Chtot : | Rapport molaire de la quantité de monolaurine sur la quantité totale de chaînes |
| CCM : | Chromatographie sur Couche Mince |
| CES : | Chromatographie d'Exclusion Stérique |
| Ch/Succ : | Rapport molaire Chaînes acyles/Acide succinique |
| CMC : | Concentration Micellaire Critique |
| CPG : | Chromatographie Phase Gaz |
| DB : | Degré de Branchement |
| DG : | Degré de Greffage |
| DN : | Nombre moyen d'unités Dendritiques par molécule |
| \overline{DP} : | Dégré de Polymérisation moyen |
| \overline{DP}_n : | Dégré de Polymérisation moyen en nombre |
| DR-13 : | Rouge disperse 13 |
| Gly/Succ : | Rapport molaire Glycérol/Acide succinique |
| HMDS | 1,1,1,3,3,3-Hexaméthylsilazane |
| Ip : | Indice de polydispersité |
| JG : | Jaune au Gras W1201 |
| m% : | Pourcentage massique |
| m% / mSucc : | Pourcentage massique par rapport à la quantité d'acide succinique |
| MALDI-TOF MS : | Spectroscopie de Masse par Désorption-Ionisation Laser Assistée par Matrice |
| min : | Minutes |
| M _n : | Masse molaire moyenne en nombre |
| Nch : | Nombre de chaînes lauroyles par oligoester moyen |
| PEG : | Poly(Éthylène Glycol) |
| PGS : | Poly(Glycérol-Succinate) |
| PGSC : | Acyles Poly(Glycérol-Succinate) |

| | |
|----------|--|
| PGSCX : | Acyles Poly(Glycérol-Succinate-X), X étant le nom du comonomère |
| RMN : | Résonance Magnétique Nucléaire |
| SR-7B : | Rouge Soudan 7B |
| TBME : | Tert-ButylMéthylÉther |
| THF: | TétraHydroFurane |
| ThOD : | Demande Théorique en Oxygène |
| TMSCl | ChloroTriMéthylSilane |
| X/Succ : | Rapport molaire Solvant/Acide succinique, X étant le nom du comonomère |

Résumé

L'acide succinique est un diacide polyvalent utilisé dans de nombreuses applications (biopolymères, solvants, plastifiants, antigels, *etc.*) et répertorié en 2010 comme l'une des 10 principales molécules bio-sourcées pouvant servir de blocs de construction moléculaire. Dans ce contexte, nous avons envisagé la synthèse et l'étude de nouveaux oligoesters amphiphiles agro-sourcés et branchés à base d'acide succinique bio-sourcé, de glycérol, d'acides gras et d'autres synthons agro-sourcés pour des applications tensioactives dans des domaines variés (cosmétique, détergence, *etc.*) en remplacement des tensioactifs pétro-sourcés. La stratégie mise en place s'inscrit dans une démarche d'éco-conception visant à obtenir des propriétés organoleptiques acceptables ainsi que des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles (moussabilité, stabilité des mousses, mouillabilité, solubilisation micellaire) comparables à celles de composés de référence (PEG-7 glycéryl cocoate, huile de ricin hydrogénée PEG-40 et octyl-décyl polyglucoside). Les voies de synthèse ont été choisies dans la perspective d'un possible dimensionnement industriel et dans le respect des principes de la chimie verte (synthons agro-sourcés, économie d'atomes, catalyse, *etc.*)

Dans un premier temps, l'impact de la succinylation sur les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles de tensioactifs non-ioniques dérivés des alcools gras éthoxylés, du monolaurate de glycérol et des alkyl polyxylosides, a été étudié, montrant que cet impact dépend de la polarité initiale des tensioactifs et que leur biodégradabilité en est améliorée. Dans un deuxième temps, des oligomères hydrophiles de poly(glycérol-acide succinique), PGS, non-toxiques et biodégradables, ont été synthétisés sans solvant ni catalyseur et caractérisés dans le but de développer de nouvelles têtes polaires bio-sourcées de tensioactifs. Ces études ont montré que les rapports molaires glycérol/acide succinique affectent drastiquement les propriétés des oligoesters PGS. Des modèles mathématiques ont été développés à partir des données obtenues par RMN ^{13}C quantitative afin d'extraire des informations structurales telles que le degré de polymérisation moyen en nombre, \overline{DP}_n . Dans un troisième temps, des oligomères d'acyles poly(glycérol-acide succinique) ont également été préparés et étudiés. Il a ainsi été montré que les dérivés lauroyles forment des mousses abondantes et stables, présentent un large éventail de temps de mouillage (de 140 à plus de 500 s) et d'excellentes propriétés de solubilisation micellaire par comparaison aux composés étalons commerciaux et aux dérivés possédant des chaînes acyles plus courtes ou plus longues. Enfin, afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des lauroyles PGS obtenus par synthèses catalysées en augmentant l'homogénéité des mélanges réactionnels, des comonomères (acide lactique, éthylène glycol, propylène glycol, 1,3-propanediol et 1,4-butanediol) servant de solvants copolymérisables ont été utilisés. Les produits synthétisés en présence de comonomères ont tous montré de meilleures propriétés que les lauroyles PGS des synthèses catalysées. Dans le cadre d'une législation de plus en plus stricte, ce type de macromolécules biodégradables et bio-sourcées constitue une plate-forme prometteuse ouvrant la voie à d'autres modifications chimiques dans le but de cibler d'autres applications potentielles, en particulier en tant que substitués pour les esters de polyglycérol gras, co-surfactifs dans les produits formulés, agents moussants ou solubilisants.

Mots clés: Acide succinique bio-sourcés, glycérol, polycondensation, oligoesters amphiphiles, RMN ^{13}C quantitative, biodégradabilité, polarité, solvant copolymérisable.

Abstract

Succinic acid is a versatile dicarboxylic acid used in many applications (biopolymers, solvents, plasticizers, antifreezes, *etc.*) and short-listed in 2010 as one of the top 10 potentially bio-sourced molecules which can be used as building blocks. In this context we have considered the synthesis and the study of new crop-sourced and branched amphiphilic oligoesters based on bio-sourced succinic acid, glycerol, fatty acids and other crop-sourced building blocks for surfactive applications in various fields (cosmetics, detergents, *etc.*) as substitutes for petrochemicals. The implemented strategy is part of an eco-design approach to obtain acceptable organoleptic, physico-chemical and functional properties (foamability, foam stability, wettability, micellar solubilization) comparable to those of benchmarks (PEG-7 glyceryl cocoate, PEG-40 hydrogenated castor oil and octyl-decyl polyglucoside). Synthetic routes have been selected in view of a possible industrial development and with respect to the principles of green chemistry (renewable feedstocks, atom economy, catalysis, *etc.*).

At first, the impact of succinylation on the physico-chemical and functional properties of non-ionic surfactants derived from ethoxylated fatty alcohols, glycerol monolaurate and alkyl polyxylosides has been studied, showing that this effect depends on the initial polarity of surfactants and that their biodegradability is improved.

In a second step, non-toxic and biodegradable poly(glycerol-succinic acid) oligomers, PGSs, were synthesized without solvent nor catalyst and characterized with the intention of developing new bio-sourced polar heads of surfactants. These studies showed that the glycerol/succinic acid molar ratios drastically affect the properties of oligoesters. Mathematical models have been developed so as to extract the widest range of structural information such as the number-average degree of polymerization, \overline{DP}_n from the quantitative ^{13}C NMR data.

In the third phase, acyl poly(glycerol-succinic acid) oligomers or acyl PGSs were synthesized and studied. It has been shown that lauroyl derivatives form abundant and stable foams, exhibit a wide range of wetting powers (from 140 to more than 500 s) and display excellent properties of micellar solubilization compared to commercial benchmarks and to oligoesters made of shorter or longer acyl chains. Finally, to improve the physico-chemical and functional properties of the lauroyl PGSs obtained by catalyzed synthesis by increasing the homogeneity of the reaction mixtures, comonomers (lactic acid, ethylene glycol, propylene glycol, 1,3-propanediol and 1,4-butanediol) were used as copolymerizable solvents. The products synthesized with comonomers have been proved to be more efficient than lauroyles PGSs obtained from catalyzed syntheses. Within the context of a tightening legislation, this type of bio-sourced macromolecules constitutes a promising platform paving the way for further chemical modifications and various grafting to target other potential applications, especially as a substitute for polyglycerol fatty esters, cosurfactant in formulated products, foaming agents or solubilizers.

Keywords: Biosourced succinic acid, glycerol, polycondensation, amphiphile oligoesters, quantitative ^{13}C NMR, biodegradability, polarity, copolymerizable solvent.

Sommaire

| | |
|---|------------|
| Remerciements | i |
| Abréviations | ix |
| Résumé | xi |
| Abstract | xii |
| | |
| Introduction générale | 7 |
| Références bibliographiques | 17 |
| | |
| Chapitre I : Influence de l'acide succinique sur la polarité des molécules tensioactives | 21 |
| Introduction | 23 |
| I.1 Généralités sur les tensioactifs | 23 |
| I.1.1 Définition | 23 |
| I.1.2 Classes de tensioactifs | 24 |
| <i>I.1.2.1 Les tensioactifs non-ioniques</i> | 24 |
| <i>I.1.2.2 Les tensioactifs anioniques</i> | 25 |
| <i>I.1.2.3 Les tensioactifs cationiques</i> | 25 |
| <i>I.1.2.4 Les tensioactifs zwitterioniques</i> | 26 |
| I.1.3 Marché des tensioactifs | 26 |
| <i>I.1.3.1 État du marché mondial et perspectives</i> | 26 |
| <i>I.1.3.2 État du marché par classes de tensioactifs</i> | 26 |
| <i>I.1.3.3 État du marché ouest-européen par domaine d'application</i> | 27 |
| <i>I.1.3.4 État du marché ouest-européen par origine et les agro-tensioactifs</i> | 29 |
| I.1.4 Les propriétés des tensioactifs..... | 30 |
| <i>I.1.4.1 La notion de tension de surface</i> | 30 |

| | | |
|------------------------------------|---|----|
| I.1.4.2 | <i>La concentration micellaire critique (CMC) et les micelles : Définition et généralités</i> | 31 |
| I.1.4.3 | <i>Facteur influençant la CMC</i> | 34 |
| I.1.4.4 | <i>La concentration d'agrégation critique (CAC) et les agrégats</i> | 39 |
| I.1.4.5 | <i>La balance Hydrophile-Lipophile (HLB)</i> | 41 |
| I.1.4.6 | <i>Les points de trouble et de Krafft</i> | 42 |
| I.1.4.7 | <i>La double couche électrique</i> | 43 |
| I.1.4.8 | <i>Les propriétés fonctionnelles</i> | 45 |
| I.2 | Généralités sur les tensioactifs possédant des motifs succiniques | 49 |
| I.2.1 | Généralités sur l'acide succinique | 49 |
| I.2.1.1 | <i>L'acide succinique et le marché</i> | 49 |
| I.2.1.2 | <i>Origines de l'acide succinique et son marché</i> | 49 |
| I.2.1.3 | <i>Les applications et voies de valorisation de l'acide succinique</i> | 51 |
| I.2.1.4 | <i>Synthèse de l'anhydride succinique</i> | 51 |
| I.2.2 | Autres groupements modificateurs de polarité | 53 |
| I.2.3 | Des tensioactifs de masses molaires faibles portant des groupements succinyles | 53 |
| I.2.3.1 | <i>Les hémiesters</i> | 53 |
| I.2.3.2 | <i>Les tensioactifs géminés possédant un motif succinyle</i> | 54 |
| I.3 | Influence de la succinylation sur la polarité des molécules tensioactives | 56 |
| I.3.1 | Synthèses et purifications des tensioactifs succinylés | 57 |
| I.3.2 | Relations structure/propriétés | 59 |
| I.3.3 | Polarités et calculs relatifs | 62 |
| I.3.4 | Tendances expliquées par la polarité | 65 |
| I.3.5 | Désirabilité, approche de l'optimum | 68 |
| I.3.6 | Biodégradabilité | 71 |
| Conclusion | | 73 |
| Partie expérimentale | | 75 |
| Références bibliographiques | | 91 |

| | |
|--|------------|
| Chapitre II : Les poly(glycérol-acide succinique) | 97 |
| Introduction | 99 |
| II.1 Synthèses et caractérisation structurale des poly(glycérol-succinate), PGS | 101 |
| II.1.1 Généralités sur la polycondensation..... | 101 |
| II.1.1.1 Définition de la polycondensation et différences entre polymérisations en chaînes et par étapes | 101 |
| II.1.1.2 Équilibre de la polycondensation..... | 102 |
| II.1.2 Théorie du point de gel et calculs relatifs | 103 |
| II.1.3 Conversion des fonctions et degré d'avancement..... | 107 |
| II.1.3.1 Taux de conversion des fonctions..... | 107 |
| II.1.3.2 Taux de conversion des monomères..... | 108 |
| II.1.4 Topologie et structures des PGS | 110 |
| II.1.4.1 RMN ¹³ C quantitative..... | 110 |
| II.1.4.2 Étude des topologies et des structures | 112 |
| II.1.4.3 Étude en spectroscopie de masse | 122 |
| II.2 Biodégradabilité des PGS | 124 |
| II.3 Étude des viscosités dynamiques des PGS | 126 |
| II.4 Stabilité chimique des PGS | 129 |
| II.4.1 Stabilité chimique en masse | 129 |
| II.4.2 Stabilité chimique en solution..... | 130 |
| II.5 Écotoxicité | 136 |
| Conclusion | 137 |
| Partie expérimentale | 139 |
| Références bibliographiques | 151 |

| | |
|---|------------|
| Chapitre III : Les acyles poly(glycérol-acide succinique) | 153 |
| Introduction | 155 |
| III.1 Les lauroyles poly(glycéro-succinate) en synthèse non-catalysée | 157 |
| III.1.1 Synthèses et caractéristiques structurales des acyles poly(glycérol-succinate) ou PGSC | 157 |
| <i>III.1.1.1 Les synthèses réalisées</i> | 157 |
| <i>III.1.1.2 Calculs relatifs au point de gel</i> | 159 |
| <i>III.1.1.3 Conversion des fonctions et degré d'avancement</i> | 161 |
| <i>III.1.1.4 Topologies et structures des PGSC</i> | 164 |
| III.1.2 Relations structure-propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des PGSC | 175 |
| <i>III.1.2.1 Les propriétés physico-chimiques</i> | 176 |
| <i>III.1.2.2 Les propriétés fonctionnelles</i> | 177 |
| III.1.3 Biodégradabilité des PGSC en synthèse non-catalysée | 183 |
| III.2 Les acyles poly(glycérol-succinate) en synthèse catalysée | 184 |
| III.2.1 La catalyse dans les réactions d'estérification | 184 |
| III.2.2 Synthèses et caractéristiques structurales des acyles poly(glycérol-succinate)..... | 186 |
| <i>III.2.2.1 Les synthèses réalisées</i> | 186 |
| <i>III.2.2.2 Influence des différents facteurs sur les caractéristiques structurales des PGSC en synthèses catalysées</i> | 188 |
| III.2.3 Relations structure-propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des PGSC en synthèses catalysées..... | 200 |
| <i>III.2.3.1 Les propriétés physico-chimiques</i> | 201 |
| <i>III.2.3.2 Les propriétés fonctionnelles</i> | 203 |
| III.2.4 Biodégradabilité des PGSC en synthèse catalysée | 211 |
| Conclusion | 213 |
| Partie expérimentale | 217 |
| Références bibliographiques | 233 |

| | |
|--|------------|
| Chapitre IV : Les lauroyles poly(glycérol-succinate-comonomère) | 237 |
| Introduction | 239 |
| IV.1 Synthèses et caractéristiques structurales des lauroyles poly(glycérol-succinate-comonomère) | 239 |
| IV.1.1 Les solvants copolymérisables | 239 |
| IV.1.2 Les synthèses réalisées | 242 |
| IV.1.3 Point de gel | 243 |
| IV.1.4 Influence des comonomères sur les caractéristiques structurales des PGSCX..... | 244 |
| <i>IV.1.4.1 Influence du type de comonomère</i> | 244 |
| <i>IV.1.4.2 Influence de la quantité d'acide lactique</i> | 246 |
| IV.2 Relations structure-propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des PGSCX . | 247 |
| IV.2.1 Les propriétés physico-chimiques | 248 |
| IV.2.2 Les propriétés fonctionnelles des PGSCX..... | 250 |
| Conclusion | 253 |
| Partie expérimentale | 255 |
| Références bibliographiques | 261 |
| | |
| Conclusion générale et perspectives | 263 |
| | |
| Annexes | 271 |

Introduction générale

“Heavily eroded margins may be causing consternation among surfactant producers, but many have realized that going green can help wash away their troubles” écrivait **Andy Brice, rédacteur chargé des questions relatives aux marchés pour ICIS Chemical Business en janvier 2008.**

Les tensioactifs sont des molécules indispensables à de nombreux éléments de notre vie quotidienne. Ils sont dès lors présents dans de nombreux domaines de l'industrie comme la cosmétique, la pharmaceutique ou encore la métallurgie^{1,2}. Pierre Gilles de Gennes disait que sans eux nous serions désarmés face à 90 % des problèmes industriels².

Les surfactifs peuvent jouer deux rôles compatibles. Le premier est celui de matière active, c'est-à-dire de remplir les fonctions principales recherchées comme émulsionner s'il s'agit d'un émulsionnant ou agir sur une ou plusieurs pathologies dans le cas d'un principe actif de médicament. Le second rôle qui peut leur être attribué est de servir d'auxiliaires de formulation *i.e.* d'assurer les fonctions secondaires qui seraient souhaitables pour un certain produit. À ce titre, ils sont qualifiés d'adjuvants ou d'additifs qui ont pour but de potentialiser les propriétés de l'actif, améliorer sa formulation et/ou ses propriétés organoleptiques.

De nos jours, de nombreux facteurs peuvent tendre à favoriser l'implantation durable de composés bio-sourcés sur le marché des tensioactifs. Il y a tout d'abord les facteurs économiques tels que l'instabilité du prix du pétrole brut³ qui impacte directement le prix des matières pétrochimiques et indirectement celui des matières premières d'origine végétale. Se trouvent ensuite les facteurs environnementaux (biodégradabilité faible et toxicité élevée de certains composés) qui influent directement sur les facteurs sociologiques, tels que la prise en compte plus importante de l'impact des produits industriels sur la santé et l'environnement et qui amènent les personnes au contact de ces produits à choisir les moins nocifs mais aussi ceux qui sont considérés comme « verts »⁴. Enfin les facteurs politiques et réglementaires, comme la politique agricole commune (PAC) qui impose de limiter les surfaces cultivées qui ont des finalités alimentaires mais n'impose pas de ne pas utiliser les surfaces restantes pour des marchés de commodités non-alimentaires⁵, et le règlement européen (CE) 1907/2006 relatif à l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques (REACH) ainsi que les restrictions applicables à ces substances tendent encore à renforcer la portée des facteurs précédemment cités.

De manière croissante, les composés biosourcés sont utilisés pour remplacer leurs analogues pétrochimiques dans les secteurs d'intérêt (biocarburants, plastiques, lubrifiants, *etc.*). Des molécules telles que l'acide succinique bio-sourcé constitue à ce titre un composé-plateforme de choix avec un potentiel commercial de plusieurs milliards d'euros couvrant de nombreuses applications⁶ (polymères, synthons, solvant, *etc.*). Le marché des tensioactifs n'échappe pas à cette tendance avec presque un tiers de part de marché occupé par des tensioactifs d'origine non-pétrochimique en Europe en 2002⁷. Une nouvelle étude publiée en 2012⁸ analyse plus finement le développement des tensioactifs bio-sourcés sur la période de 2011 à 2018 avec une prédiction de taux de croissance annuel moyen de 3,5 % sur ce segment. Cette tendance s'ajoute à des interrogations des consommateurs directs sur l'impact que peut avoir l'usage répété des surfactifs sur l'environnement ou sur l'impact de leurs propriétés interfaciales sur les protéines de surface⁹. Certains proposent même la mise en œuvre d'agents de surface ayant des masses molaires suffisamment importantes pour empêcher le passage des parois membranaires⁹. Dans cette optique, le domaine des macromolécules bio-sourcées et biodégradables s'inscrit parfaitement dans une politique de développement durable de molécules destinées au marché des tensioactifs. Les macromolécules issues des ressources renouvelables peuvent être classées¹⁰ comme suit (Figure 1).

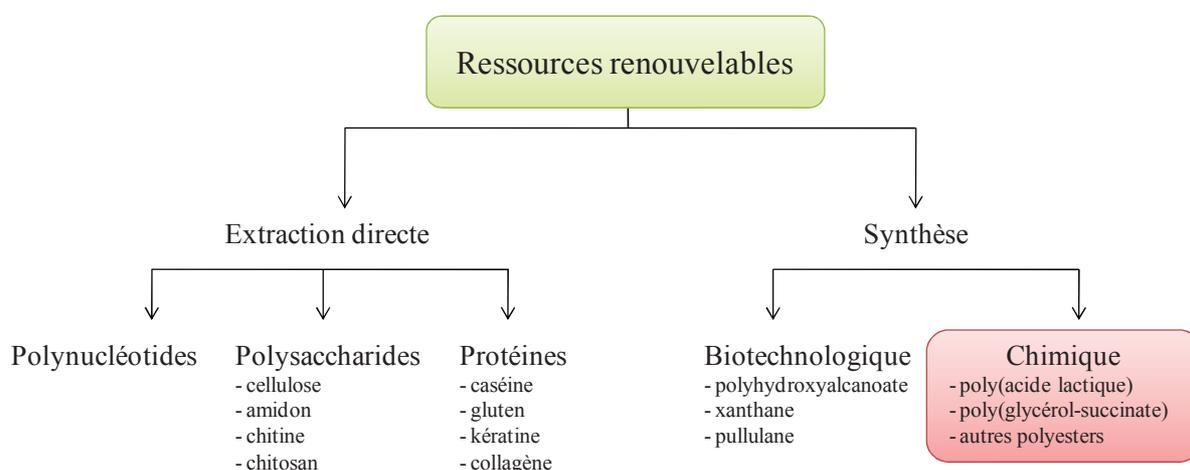


Figure 1. Voies d'obtention des bio-polymères et polymères bio-sourcés

Dans le domaine des macromolécules, les molécules dendritiques attirent l'attention pour leurs propriétés particulières¹¹. Ce sont généralement des polymères ou oligomères potentiellement très ramifiés possédant de ce fait un grand nombre de groupes terminaux. Parmi ces macromolécules, celles qui sont biodégradables et biocompatibles revêtent un intérêt tout particulier en ce qui concerne la vectorisation de principe actifs¹² et plus

particulièrement dans le domaine pharmaceutique¹³ ou dans la composition de matériaux biocompatibles utilisables dans l'ingénierie des tissus¹⁴. Certaines, composés de molécules qui à l'état de monomères sont inactives contre les bactéries, se révèlent être des actifs cytotoxiques¹⁵ avec de bonnes activités antibactériennes et des effets mineurs à l'encontre de cellules humaines. De nombreuses autres applications exploitent le potentiel de ces macromolécules telles que la catalyse¹⁶ ou les systèmes photo-collecteurs¹⁷.

Il existe quatre types de polymères et oligomères dendritiques :

- Les dendrimères
- Les hyperbranchés
- Les hautement branchés
- Les branchés

La différence entre ces quatre types de polymères tient principalement à des paramètres de structure et de coûts (Figure 2) mais aussi au type de synthèse.

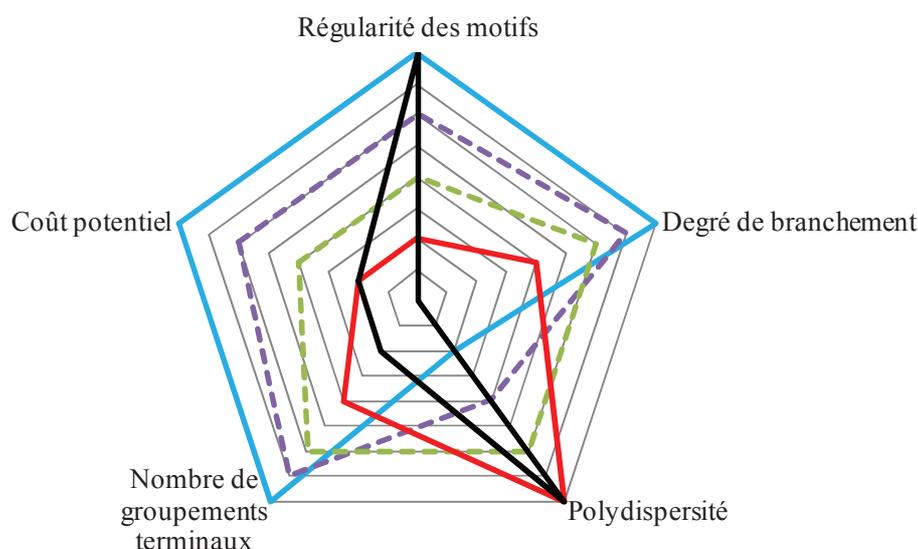


Figure 2. Radar des propriétés structurales et du coût potentiel des différents types de polymères et oligomères dendritiques en comparaison d'une structure linéaire. Dendrimères (—), hyperbranchés (---), hautement branchés (---), branchés (—) et linéaires (—).

Comme exposé dans la figure 2, le passage d'une structure branchée à dendrimère (en passant par les deux types intermédiaires) se fait par une diminution de la polydispersité couplée à une augmentation de la régularité des motifs, du degré de branchement, du nombre de groupes

terminaux mais aussi du nombre d'étapes de synthèse et donc des coûts. En effet, la synthèse de structures dendrimères nécessite des étapes de protection/déprotection, ce qui n'est pas nécessaire pour les autres structures.

Les premiers polymères dendritiques ont été synthétisés en 1847 avec la formation de résines *via* la polycondensation de l'acide tartrique (monomère de type A_2B_2 avec deux fonctions acide A et deux hydroxyles B) et du glycérol (monomère de type $B'B_2 \equiv B_3$) par Berzelius¹⁸. Ces études furent suivies par celles de Watson et Smith sur des réactions de polymérisation de l'anhydride phtalique (monomère latent de type A_2) ou de l'acide phtalique (monomère de type A_2) et du glycérol¹⁸. Kienle *et al.*¹⁸ ont montré que la viscosité spécifique des solutions contenant les polymères issus des réactions entre l'anhydride phtalique et le glycérol étaient faible en comparaison de celles de nombreuses préparations contenant des polymères synthétiques linéaires tels que le polystyrène (mesures des valeurs de viscosité spécifique de ce dernier par Staudinger).

Dans les années 1940, Flory¹⁹ utilisa les probabilités pour calculer la distribution des masses molaires de polymères linéaires et étendit ses calculs aux systèmes branchés contenant des monomères tri- et tétrafonctionnels qui gélifiaient à certains points critiques de conversion des groupes fonctionnels. En 1952, il étendit à nouveau son approche théorique aux polycondensations avec des monomères de type AB_x (X est le nombre de fonctionnalités B dans le monomère) qui produisaient des polymères hyperbranchés mais ne tendaient jamais à la gélification¹⁹.

L'intérêt pour les polymères hyperbranchés connut un nouvel essor dans les années 1990 (développement des premières méthodologies de synthèse) suite à de nouvelles synthèses de dendrimères avec pour bases les toutes premières synthèses de dendrimères faites par Vögte *et al.*²⁰ La dénomination de « polymère hyperbranché » fut donnée par Kim et Webster²¹ pour décrire les polymères issus de la polymérisation des monomères de types AB_x pour clairement indiquer l'analogie limitée avec les dendrimères mais importante avec les polymères branchés de façon non-régulière. Durant les 15 dernières années, l'intérêt pour les polymères hyperbranchés s'est encore accru avec de nouvelles méthodologies de synthèses et surtout les premières commercialisations de tels polymères (ex. Hybrane® de DSM, Boltorn® de Perstorp, Polynim® de BASF, *etc.*). En effet, bien qu'ils possèdent une structure irrégulière,

leurs propriétés sont très semblables à celles des dendrimères. L'intérêt industriel a donc résidé dans le fait de produire des molécules à moindre coup tout en ayant des propriétés similaires et des degrés de branchement variés

Dans ce contexte, la société A.R.D.²² (Agro-Industrie Recherches et Développement), à l'initiative de ces travaux, travaille depuis 1989 à valoriser les ressources issues des végétaux de grandes cultures (céréales, betteraves à sucre, luzerne, oléagineux, *etc.*) et leurs sous-produits (pulpes de betteraves, son et paille de blé, *etc.*). Les recherches présentées ici sont le résultat d'exploitation de plusieurs voies de valorisation de l'acide succinique bio-sourcé dont la synthèse par fermentation de glucides ou de glycérol est issue d'une coopération industrielle entre A.R.D. et la société BioAmber²³.

Ces travaux de thèse sont le fruit d'une collaboration entre la société A.R.D. (Agro-industrie Recherches et Développements) et l'équipe Oxydation et Physicochimie de la Formulation (EA-CMF 4478)²⁴ de l'Universités Lille 1. Cette équipe possède notamment des compétences reconnues en physico-chimie des tensioactifs et de la formulation.

L'objectif du travail a consisté à synthétiser des oligoesters tensioactifs, agro-sourcés et branchés à base d'acide succinique bio-sourcé, de glycérol, d'acides gras et d'autres synthons bio-sourcés pour des applications tensioactives. La stratégie mise en place s'inscrit dans une démarche visant à obtenir des propriétés organoleptiques acceptables ainsi que des propriétés physico-chimiques (CMC, γ_{CMC} , *etc.*) et fonctionnelles (moussabilité, mouillabilité, solubilisation, *etc.*) comparables à celles de composés de référence (benchmark). Les voies de synthèse choisies l'ont été dans la perspective d'un possible dimensionnement industriel et dans le respect des principes de la chimie verte²⁵. Les synthèses à une étape et sans solvant à retraiter ont donc été favorisées.

Ce mémoire comporte quatre chapitres qui traitent de la synthèse, la caractérisation et l'évaluation des tensioactifs possédant des motifs succinates uniques ou répétés et de leurs applications.

Le premier chapitre constitue d'abord une mise au point bibliographique sur les tensioactifs en général et plus particulièrement ceux à base de groupements succinyles (Figure 3). Des

tensioactifs ont été synthétisés et comparés à d'autres tensioactifs déjà étudiés. Cette partie développe l'apport de l'acide succinique en tant que groupement terminal à la polarité de molécules et les propriétés nouvelles qui peuvent en être tirées.

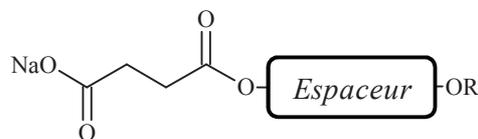


Figure 3. Sel sodique d'un hémier de succinate avec un espaceur polaire reliant l'unité succinyle à un alkyle ou un acyle gras (R).

Après un rappel bibliographique sur les structures branchées, le second chapitre expose les études menées sur les oligomères de poly(glycérol-acide succinique) (PGS) non-greffés (Figure 4). Les relations entre la topologie de ces molécules et leurs propriétés physiques ainsi que les développements mathématiques sous-jacents y sont décrits. Il est aussi question de la stabilité et de la biodégradabilité de ces oligomères, passage nécessaire avant l'utilisation de ces oligomères comme partie polaire de tensioactifs.

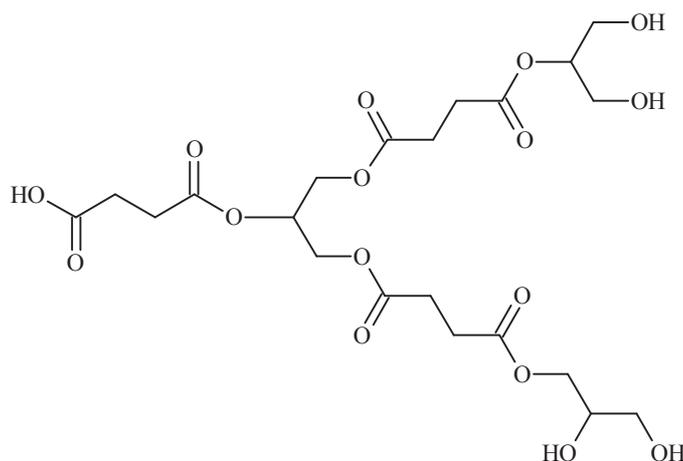


Figure 4. Structure didactique d'un oligomère de poly(glycérol-acide succinique)

Le troisième chapitre traite de la synthèse de tensioactifs en masse. Ceux-ci sont des oligomères d'acyles poly(glycérol-acide succinique) (Figure 5). Ce chapitre décrit l'interdépendance des différentes variables de synthèse telles que le temps, la température et la présence, la quantité et le type de catalyseur utilisé dans les vitesses de réaction. Une attention particulière est portée sur la nature et la quantité du motif apportant la chaîne lauroyle ainsi que les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles de même que les biodégradabilités relatives sont détaillées.

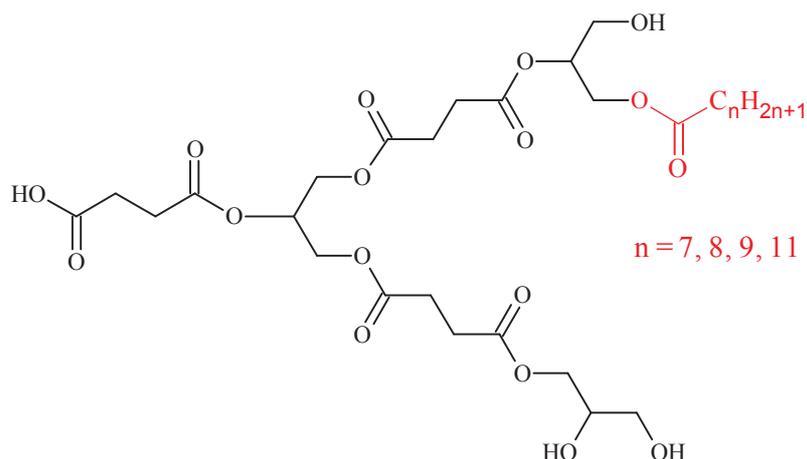


Figure 5. Structure didactique d'un oligomère d'acyle poly(glycérol-acide succinique)

Enfin, le quatrième et dernier chapitre développe les synthèses d'oligomères de lauroyles poly(glycérol-acide succinique-comonomère) (Figure 6). Les synthèses ont été axées sur l'utilisation de comonomères servant de solvants copolymérisables permettant une meilleure homogénéisation des phases lipophile et hydrophile et formant des poly(glycérol-acide succinique-comonomère), notés PGSCX (X étant variable suivant le comonomère utilisé). L'impact sur les propriétés physico-chimiques et la structure des molécules est discuté.

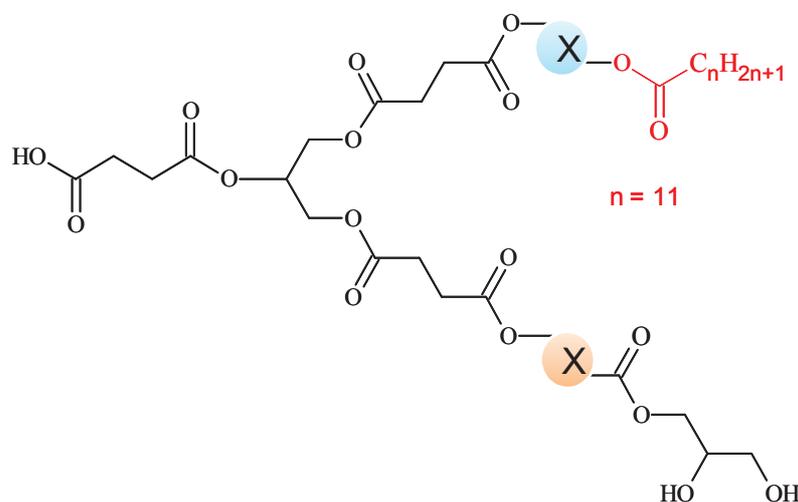


Figure 6. Structure didactique d'un oligomère d'un lauroyle poly(glycérol-acide succinique-comonomère)

Références bibliographiques

- 1 a) D.F. Williams, W.H. Schmitt, *Cosmetic and toiletries industries*, *Blackie academic & professional*, **1992**
b) ASPA, Syndicat national des fabricants d'agents de surface et de produits auxiliaires industriels
- 2 Dossier Tensio-actifs, *Information Chimie*, **1993**, 347, 67
- 3 J.-M. Chevalier, Rapport du groupe de travail sur la volatilité des prix du pétrole, **2010**
- 4 a) G. Dériot, J.-P. Godefroy, Rapport d'information du sénat sur le bilan et les conséquences de la contamination par l'amiante, **2005**
b) Shumpeter, Why firms go green, *The Economist*, 12 novembre **2011**
c) S. Amsili, Les produits « verts » progressent malgré leur coût, *Le Figaro.fr*, Rubrique économie, 31 mai **2010**
- 5 M. Deneux, J.-P. Emorine, Rapport d'information du sénat sur l'avenir de la réforme de la Politique agricole commune, **1998**
- 6 a) J.G. Zeikus, M.K. Jain, P. Elankovan, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1999, 51, 545
b) A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411
- 7 M. Rocher, Segmentation des utilisations des agro-tensioactifs et de leurs marchés potentiels, *Publication ADEME-AGRICE*, **2002**
- 8 Biosurfactants Market - Global Scenario, Raw Material and Consumption Trends, Industry Analysis, Size, Share and Forecasts, 2011 – 2018, *Transparency Market Research*, **2012**
- 9 P. Le Perchec, *Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection*, CNRS Éd., Nathan (Paris), **2002**
- 10 N. Jarroux, *Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications*, Éd. Techniques de l'Ingénieur (Paris), **2008**
- 11 a) G. Draheim, H. Ritter, *Macromolecules Chem. Phys.*, **1995**, 196, 2211
b) R.K. Kainthan, C. Mugabe, H.M. Burt, D.E. Brooks, *Biomacromolecules*, **2008**, 9, 886
c) J. Tolosa, C. Romero-Nieto, E. Diez-Barra, P. Sanchez-Verdu, J. Rodriguez-Lopez, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 3847
d) P. Furuta, J.-M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125 (43), 13173
e) H.R. Kricheldorf, G. Behnken, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2009**, 47, 231
- 12 a) R.M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 181

- b) B. I. Lemon, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12886
- c) S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 74
- d) C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4375
- e) M. Kawa, J.M.J. Fréchet, *J. Chem. Mater.* **1998**, 10, 286
- f) K.W. Pollak, J.W. Leon, J.M.J. Fréchet, M. Maskus, H.D. Abruna, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 30
- g) D.L. Jiang, T. Aida, *Nature*, **1997**, 388, 454
- h) M.S. Wendland, S.C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1389
- i) C.B. Gorman, J.C. Smith, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 60
- j) C.B. Gorman, J.C. Smith, M.W. Hager, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9958
- 13 a) L.A. Tziveleka, C. Kontoyianni, Z. Sideratou, D. Tsiourvas, C.M. Paleos, *Macromolecules Biosci.*, **2006**, 6, 161
- b) S.H.M. Söntjens, D.L. Nettles, M.A. Carnahan, L.A. Setton, M.W. Grinstaff, *BioMacromolecules*, **2006**, 7, 310
- c) N.R. Luman, T. Kim, M.W. Grinstaff, *Pure Appl. Chem.*, **2004**, 76, 1375
- d) E.R. Gillies, J.-M.J. Fréchet, *Drug Discov. Today*, **2005**, 10, 35
- e) M. Liu, J.-M.J. Fréchet, Designing dendrimers for drug delivery, *Pharm. Sci. Technol. Today*, **1999**, 2, 393
- f) M. Liu, K. Kono, J.-M.J. Fréchet, *J. Control. Release*, **2000**, 65, 121
- g) M. Liu, K. Kono, J.-M.J. Fréchet, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1999**, 37, 3492
- h) K. Kono, M. Liu, J.-M. J. Fréchet, *Bioconjugate Chem.*, **1999**, 10, 1115
- i) N. Malik, R. Wimattanapatpee, R. Klopsch, K. Lorenz, H. Frey, J.W. Weener, E.W. Meijer, W. Paulus, R. Duncan, *J. Control. Release*, **2000**, 65, 133
- j) R. Esfand, D.A. Tomalia, *Drug Discov. Today*, **2001**, 6, 427
- k) A.U. Bielinska, A. Yen, H.L. Wu, K.M. Zahos, R. Sun, N.D. Weiner, J.R.J. Baker, B.J. Roessler, *Biomaterials*, **2000**, 21, 877
- l) J. Haensler, F.C. Szoka, *Bioconjugate Chem.*, **1993**, 4, 372
- m) M.X. Tang, F.C. Szoka, *Gene Ther.*, **1997**, 4, 823
- n) P. Seibel, J. Trappe, *Chem. Unserer Zeit*, **1996**, 30, 235
- o) J.F. Kukowska-Latallo, A.U. Bielinska, J. Johnson, R. Spinder, D.A. Tomalia, J.R. Baker, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1996**, 93, 4897
- p) R. Roy, D. Zanini, S.J. Meunier, A. Romanowska, *Chem. Commun.*, **1993**, 1869

- q) H.J. Weinmann, W. Ebert, B. Misselwitz, B. Raduchel, H. Schmitt- Willich, J. Platzek, *Eur. Radiol.*, **1997**, 7, 196
- 14 M.W. Grinstaff, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 13, 2839
- 15 S.R. Meyers, F.S. Juhn, A.P. Griset, N.R. Luman, M.W. Grinstaff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 14444
- 16 a) M. Albrecht, R. A. Gossage, M. Lutz, A.L. Speck, G. van Koten, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 1431
- b) M.E. Piotti, F. Rivera, R. Bond, C.J. Hawker, J.M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9471
- c) G.E. Oosterom, R.J. van Haaren, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *Chem. Commun.*, **1999**, 1119
- d) H.F. Chow, C.C. Mak, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 5116
- e) J.W.J. Knapen, A.W. van der Made, J.C. de Wilde, A.W. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature*, **1994**, 372, 659
- f) M. Mager, S. Becke, H. Windisch, U. Denninger, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 1951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1898
- g) C. Francavilla, M.D. Drake, F.V. Bright, M.R. Detty, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 57
- h) S.C. Bourque, F. Maltais, W.J. Xiao, O. Tardif, H. Alper, P. Arya, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3035
- i) J.J. Lee, W. T. Ford, J. A. Moore, Y. Li, *Macromolecules* **1994**, 27, 4623
- j) M. Enomoto, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 874
- k) A.W. Kleij, R.A. Gossage, R.J.M.K. Gebbink, N. Brinkmann, E.J. Reijerse, U. Kragl, M. Lutz, A.L. Spek, G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12112
- 17 a) J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, T. Vosch, M. Cotlet, F. Kohn, A. Herrmann, K. Mullen, F. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9278
- b) Z. Peng, Y. Pan, J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6619
- c) A. Adronov, J.-M.J. Fréchet, *Chem. Commun.* **2000**, 1701
- d) S.L. Gilat, A. Adronov, J.-M.J. Fréchet, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1422
- e) C. Devadoss, P. Bharathi, J.S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9635
- d) M.R. Shortreed, S.F. Sweallen, T. Shi, W. Tan, Z. Xu, C. Devadoss, J. S. Moore, R. Kopelman, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 6318
- e) G.M. Stewart, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4354

- f) V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 26
- g) J. Issberner, F. Vogtle, L. De Cola, V. Balzani, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 706
- 18 a) R.H. Kienle, A. G. Hovey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 51, 519 (Berzelius cité)
b) R.H. Kienle, P. A. van der Meulen, F. E. Petke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, 61, 2258
- 19 a) P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 3083
b) P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2718
- 20 E.W. Buchleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis*, **1978**, 155
- 21 Y.H. Kim, O.W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4592
- 22 <http://a-r-d.fr>
- 23 <http://www.bio-amber.com/>
- 24 <http://cmf.univ-lille1.fr>
- 25 P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, *Oxford University Press*, **2001**

Chapitre I

Influence de l'acide succinique sur la polarité des molécules tensioactives

| | |
|--|----|
| Introduction | 23 |
| 1 Généralités sur les tensioactifs | 23 |
| 1.1 Définition..... | 23 |
| 1.2 Classes de tensioactifs | 24 |
| 1.3 Marché des tensioactifs | 26 |
| 1.4 Les propriétés des tensioactifs..... | 30 |
| 2 Généralités sur les tensioactifs possédant des motifs succiniques | 49 |
| 2.1 Généralités sur l'acide succinique..... | 49 |
| 2.2 Autres groupements modificateurs de polarité..... | 53 |
| 2.3 Des tensioactifs de masses molaires faibles portant des groupements succinyles | 53 |
| 3 Apport de la succinylation à la polarité des molécules tensioactives | 56 |
| 3.1 Synthèses et purifications des tensioactifs succinylés..... | 57 |
| 3.2 Relations structure/propriétés..... | 59 |
| 3.3 Polarités et calculs relatifs..... | 62 |
| 3.4 Tendances expliquées par la polarité..... | 65 |
| 3.5 Désirabilité, approche de l'optimum | 68 |
| 3.6 Biodégradabilité | 71 |
| 4 Conclusion | 73 |
| Partie expérimentale | 75 |
| Références bibliographiques | 91 |

Introduction

Les tensioactifs sont des éléments précieux pour la réalisation de procédés ou la conception de structures macroscopiques stables dans de nombreux domaines et ce, en leur qualité d'agents interfaciaux. Leurs propriétés sont dépendantes de leur polarité mais aussi de la répartition de cette dernière dans l'espace. Des procédés classiques tels que l'ajout d'une fonction sulfate ou sulfone sont utilisés pour modifier la polarité des tensioactifs, notamment pour les rendre détergents. La succinylation *i.e.* l'ajout d'un groupement succinyle à une molécule est une méthode qui peut être intéressante à de nombreux égards dans le cadre d'une modification de polarité.

1 Généralités sur les tensioactifs

1.1 Définition

Les tensioactifs sont des agents de surface qui peuvent être synthétiques ou naturels. En faible quantité dans un système donné, ils vont avoir la propriété de s'adsorber aux surfaces ou aux interfaces et d'altérer à un certain degré les tensions superficielles. Ils se composent schématiquement de deux parties de polarités distinctes.

La partie apolaire, appelée queue hydrophobe, est la partie lipophile de la molécule. Elle peut être constituée de lipides (chaînes grasses, terpénoïdes, *etc.*) ou de chaînes polymères.

La partie polaire, appelée tête polaire, est la partie hydrophile du tensioactif. Elle peut être constituée de nombreux types de composés tels que des mono- et polysaccharides, des chaînes polymères, des polyols, *etc.*

Cette double affinité pour les phases aqueuses et apolaires fait de ces molécules des substances dites amphiphiles qui peuvent être schématisées comme suit (Figure 1).

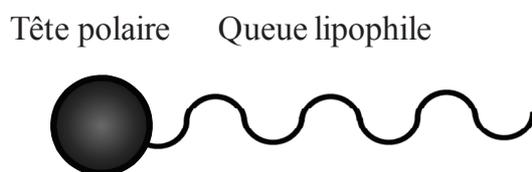


Figure I.1. Schéma d'une molécule amphiphile

1.2 Classes de tensioactifs

Les tensioactifs peuvent être classés suivant leurs formes (mono- ou polycaténaires, bolaformes, géminés, *etc.*), leurs poids économiques, et bien d'autres paramètres. Cependant le premier critère lorsqu'il s'agit de choisir un surfactifs dans le cadre d'une formulation reste la classe à laquelle le tensioactif appartient. Il en existe quatre¹ :

- Les tensioactifs non-ioniques
- Les tensioactifs anioniques
- Les tensioactifs cationiques
- Les tensioactifs zwitterioniques, ampholytes ou amphotères

1.2.1 Les tensioactifs non-ioniques

Les tensioactifs non-ioniques (Figure 2) sont des substances amphiphiles qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse et ce, quelque soit le pH auquel ils sont pratiquement insensibles. Les groupements fonctionnels qui composent la tête polaire sont souvent constitués de diols ou de polyols. Les diols sont principalement des dérivés d'éthylène glycol (ex. le polyéthylène glycol-7 glycéline cocoate) ou de propylène glycol et les polyols, des dérivés du glycérol (ex. polyglycérol polyricinoléate), de sorbitol (sorbitan monostéarate), de mono- et polysaccharides (ex. les alkyl polyglucosides), *etc.* Parmi les alcools éthoxylés, les alkylphénols polyéthoxylés ont beaucoup été utilisés pendant les années 90 dans les lessives mais leur faible biodégradabilité et la persistance des alkylphénols toxiques pour l'environnement ont amené l'union européenne à limiter leur utilisation depuis 2005².

Les surfactifs non-ioniques présentent une solubilité et des propriétés physico-chimiques tributaires de la température. Au dessus de leur point de trouble, leur solubilité décline fortement. Cependant, ils sont généralement compatibles avec les tensioactifs des autres classes.

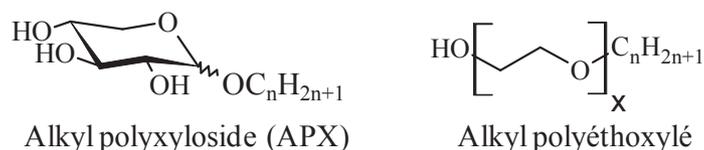


Figure I.2. Exemples de tensioactifs non-ioniques

1.2.2 Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques (Figure 3) s'ionisent en solution aqueuse en fonction du pH, auquel ils sont sensibles. Ils portent une ou plusieurs charge(s) négative(s). Ce sont les surfactifs les plus utilisés industriellement. De nombreux groupes polaires peuvent conférer un caractère anionique à des molécules amphiphiles. Parmi ceux-ci, les sulfates (ex. les lauryléther sulfates), sulfonates (ex. alkylbenzène sulfonates), carboxylates (ex. savons) et phosphates sont les principales fonctions chimiques utilisées.

Les dérivés alkylbenzène sulfonates linéaires ou ramifiés sont les surfactifs qui possèdent les plus importants tonnages et sont utilisés principalement dans le domaine de la détergence. Ils ont souffert d'une mauvaise presse concernant leur toxicité mais des études récentes ont démontré qu'ils n'étaient nocifs ni pour l'homme ni pour l'environnement².

Les tensioactifs anioniques ne sont généralement pas compatibles avec les tensioactifs cationiques.

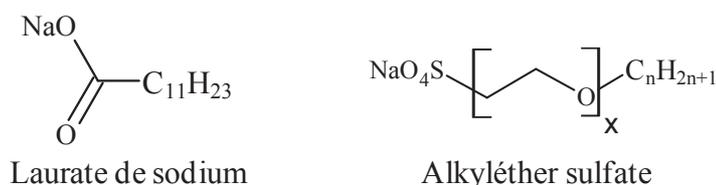


Figure I.3. Exemples de tensioactifs anioniques

1.2.3 Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques (Figure 4) s'ionisent eux aussi en solution aqueuse en fonction du pH ou sont déjà sous-forme ionisée. Ils portent une ou plusieurs charge(s) positive(s). Du fait de cette charge, ces composés s'adsorbent fortement sur les surfaces solides qui sont généralement chargées négativement. Quelques groupes polaires peuvent rendre ces molécules amphiphiles cationiques. Les dérivés ammonium (ex. halogénures d'alkyl triméthylammonium) sont les principales fonctions chimiques utilisées. Ils sont généralement peu détergents et non-compatibles avec les tensioactifs anioniques.

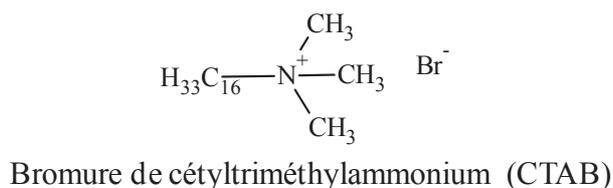


Figure I.4. Exemple de tensioactifs cationiques

1.2.4 Les tensioactifs zwitterioniques

Les tensioactifs zwitterioniques (Figure 5) portent des charges négatives et des charges positives lorsqu'ils sont en solution aqueuse à un pH intermédiaire compris entre les pK de l'acide et de la base de Brønsted. Ils peuvent s'adsorber sur les surfaces positives et négatives mais possèdent une faible solubilité dans les solvants organiques. Les dérivés d'acides aminés, bétaïne, imidazolines et sulfobétaïne sont les principaux groupements utilisés pour la tête polaire. Ils ne sont généralement pas compatibles avec les tensioactifs cationiques et montrent de faibles propriétés moussantes, mouillantes et détergentes à l'approche de leur point isoélectrique (baisse sensible de solubilité).

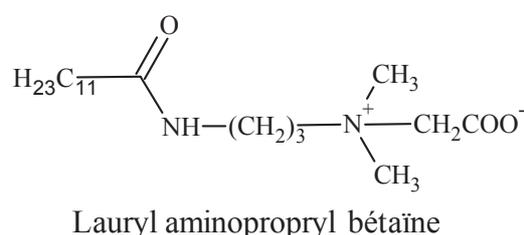


Figure I.5. Exemple de tensioactifs zwitterioniques

1.3 Marché des tensioactifs

1.3.1 État du marché mondial et perspectives

Des études récentes montrent que le marché des tensioactifs est encore un marché porteur. En 2006, au niveau mondial, le chiffre d'affaires relatif aux ventes de tensioactifs s'élevait à 19 milliards d'euros pour un volume correspondant de presque 11 millions de tonnes³. En 2018, ce chiffre d'affaires pourrait atteindre, selon les prévisions des analystes⁴, 32 milliards d'euros avec une croissance globale de 4,35 %. Cette croissance sera poussée et est déjà poussée par les demandes des pays émergents alors que la demande stagnerait en Amérique du Nord et Europe de l'Ouest. À cette date le marché du secteur Asie-Pacifique (Extrême-Orient, Océanie, sous-continent indien) absorbera 37 % de la consommation globale de surfactifs suivi de l'Amérique du Nord et de l'Europe de l'Ouest. L'Amérique du sud devrait aussi voir son pourcentage de part de marché augmenter. Ce phénomène sera principalement dû à une production et une consommation massive au Brésil.

1.3.2 État du marché par classes de tensioactifs

Les tensioactifs anioniques restent en volume une des classes de tensioactifs les plus vendues. En 2010, la demande globale avoisinait les 7 millions de tonnes. Les volumes cumulés de

tensioactifs non-ioniques et anioniques représentaient approximativement 85 % de la demande mondiale. La part de marché des tensioactifs non-ioniques devrait augmenter sensiblement entre 2010 et 2018. Malgré cette tendance, les tensioactifs non-ioniques resteraient le second type le plus exploité en Afrique, Moyen-Orient et les pays asiatiques à l'exception du Japon et de la Corée du Sud⁴. Une étude menée en 1999 sur les types de tensioactifs utilisés en Europe de l'Ouest (Tableau 1) montre déjà la prépondérance des tensioactifs non-ioniques sur ce marché. Comme dit précédemment, les classes non-ioniques et anioniques représentent la quasi-totalité des surfactifs vendus.

Un rapport de l'ADEME⁵ datant de 2002 montrait à l'époque qu'au niveau mondial et en volume les quatre tensioactifs les plus vendus sont les alkylbenzène sulfonates linéaires (LABS) avec presque 3600 kt, suivi par les alcools éthoxylés (AE) avec environ 2500 kt puis les alkyléther sulfates (AES) pour 900 kt et enfin les alkylphenol éthoxylés (APE) pour 400 kt. La plupart de ces tensioactifs sont des tensioactifs contenant des motifs éthylène glycol. Ce motif revêt un caractère important car il compose la plus grande partie des têtes polaires de tensioactifs polymères⁶ (ex. les poloxamères⁷ utilisés en dermatologie). Il peut aussi servir à synthétiser des oligoesters branchés (ex. le polyéthylène glycol (ou PEG)-7 glycéryl cocoate, l'huile de ricin hydrogénée PEG-40, *etc.*) ou linéaires (ex. l'éther de tétraéthylène glycol monododécyl, *etc.*).

Tableau I.1. Consommation des différentes classes de tensioactifs : Comparaison Europe de l'Ouest/Monde

| Classes | Volume en Europe de l'Ouest (kt/an) | Pourcentages en Europe de l'Ouest (%) | Pourcentages mondiaux (%) |
|-----------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| Non-ioniques | 1245 | 51 | > 60 |
| Anioniques | 970 | 40 | 30 |
| Cationiques | 179 | 7 | < 10 |
| Zwitterioniques | 57 | 2 | |

1.3.3 État du marché ouest-européen par domaine d'application

Selon l'ADEME⁵, le marché ouest-européen des surfactifs s'élevait à plusieurs millions de tonnes pour l'année 2002 dont 400 kt pour la France soit environ 16 % de ce marché. La consommation en tensioactifs par domaine d'application pour le marché ouest-européen est représentée dans le tableau 2. Le *distinguo* peut être fait entre deux grandes catégories de

domaines. Il y a tout d'abord la détergence qui représente en 2002 presque la moitié du volume des ventes. Ce grand domaine est caractérisé par des volumes importants et une forte sensibilité aux prix. Il y a ensuite les regroupements des autres domaines d'application (cosmétiques, produits industriels et agricoles et autres) qui regroupent l'autre moitié du volume des ventes. Ces domaines sont plus diversifiés et les prix potentiellement plus élevés.

Tableau I.2. Consommation ouest-européenne de tensioactifs par domaines d'application (2002)

| Domaine | Volumes (kt/an) | Pourcentages associés (%) |
|--|-----------------|---------------------------|
| Détergents ménagers | 1035 | 41 |
| Détergents (collectivités, hôtellerie/restauration et hospitalier) | 146 | 6 |
| Cosmétiques | 247 | 10 |
| Produits industriels et agricoles | 80 | 3 |
| Autres | 1016 | 40 |

Une étude datant de 2011, publiée dans *Speciality Chemicals Magazine*⁸, et dont certains résultats sont retranscrits dans les histogrammes ci-dessous (Figure 6) décrit les volumes et les valeurs marchandes (pourcentages) des différents actifs et additifs cosmétiques sur le marché européen en 2009. En volume, les tensioactifs représentaient 44 % des actifs et additifs cosmétiques utilisés en Europe à cette date pour seulement 18 % du prix global des différents produits.

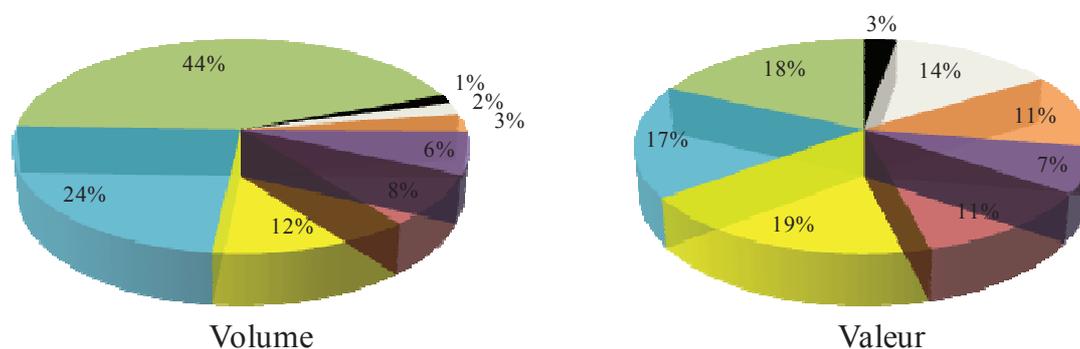


Figure I.6. Volumes et valeurs marchandes en pourcents des actifs et additifs cosmétiques sur le marché européen en 2009 avec : les tensioactifs (●), les émoullissants (●), les polymères conditionnants (●), les agents de contrôle de la rhéologie (●), les antimicrobiens (●), les polymères fixateurs (cheveux) (●), les absorbeurs d'UV (●) et les actifs blanchissants (●)

1.3.4 État du marché ouest-européen par origine et les agro-tensioactifs

État du marché ouest-européen par origine des tensioactifs

Les tensioactifs ont diverses origines dont les principales sont pétrolières et végétales. Leurs origines sur le marché ouest-européen pour l'année 2002 sont indiquées dans le Tableau 3. La grande majorité de ces amphiphiles est d'origine pétrochimique (ex. les lauryléther sulfates). Cependant il est intéressant de noter qu'un quart des tensioactifs utilisés dans cette zone géographique en 2002 est d'origine végétale.

Tableau I.3. Marché ouest-européen des tensioactifs par origine (2002)

| Origine | Volumes (kt/an) | Pourcentages associés (%) |
|------------|------------------|---------------------------|
| Pétrolière | 1720 | 69 |
| Végétale | <i>Tropicale</i> | 22 |
| | <i>Tempérée</i> | 3 |
| Animale | 179 | 6 |

État du marché des agro-tensioactifs

En 2002⁵, le marché des agro-tensioactifs ou surfactifs végétaux s'élevait à environ 625 kt sur le marché ouest-européen avec une distribution proche de 40 % pour la détergence, 30 % pour les cosmétiques et 30 % pour les autres applications cumulées⁵.

En 2012⁹, le marché mondiale des biosurfactifs valait 1,39 milliards d'euros en 2011 et devrait atteindre 1,76 milliards d'euros en 2018 soit 5,5 % de part du marché global des tensioactifs quelque soit l'origine à cette même année. Le taux de croissance annuel moyen de 3,5 % croitrait de 2011 à 2018. Dans l'ensemble du marché mondial, l'espace européen devrait maintenir sa position de meneur en termes de volume consommé et produit et en termes de chiffre d'affaires jusqu'en 2018. En 2018 l'Europe devrait profiter de 53,3 % de part du marché des tensioactifs agro-sourcés en chiffre d'affaires global suivie par l'Amérique du Nord. Parmi tous les segments d'utilisation, les détergents ménagers et de soins personnels seront le point de mire avec une contribution à plus de 56,8 % du marché mondial des biosurfactifs en 2018. Les principaux composés mis à marché sont les alkylpolyglucosides (APG), les esters gras de sorbitan et les alkylpolyentosides (APP).

Le développement récent d'oxyde d'éthylène d'origine végétale (à partir de bio-éthanol)¹⁰ va encore aider au développement de ce marché avec des spécialités de structures connues mais non-pétrochimique (ex. le lauryléther sulfate Rhodapex[®] ESB-70 NAT).

1.4 Les propriétés des tensioactifs

Les tensioactifs non-polymères sont des molécules qui ont la capacité de se structurer dans un solvant donné en fonction de différents paramètres. Ils agissent principalement sur la tension de surface des liquides.

1.4.1 La notion de tension de surface

Considération énergétique

La notion tension de surface est liée à l'existence d'interactions attractives entre des molécules. Chaque molécule est entourée d'un certain nombre de molécules voisines¹¹. Dans un gaz, ce nombre est faible alors que dans des phases solide et liquide, ce nombre peut s'avérer important. Si U représente l'énergie d'interaction entre deux molécules voisines et que n représente le nombre moyen de molécules voisines par molécule à l'intérieur d'une phase liquide, alors l'énergie d'interaction de cette molécule est nV . Pour les molécules situées à l'interface liquide/gaz, le nombre de molécules voisines est divisé par deux ($n/2$) d'où une énergie d'interaction moindre, $nV/2$.

La tension superficielle, γ , rend directement compte de ce défaut d'énergie de cohésion entre les molécules en volume et en surface. Cette dernière est exprimée par unité de surface (Éq. 1). Dans l'eau pure à 20 °C, la tension de surface est égale à 72,8 mJ m⁻² ou mN m⁻¹.

$$\gamma \approx \frac{nV}{a^2} \quad (\text{I.1})$$

a , la dimension moléculaire

V , énergie d'interaction

Considération physique

Si un film de savon tendu sur un support plan est considéré, le travail à fournir pour augmenter sa surface de dS s'écrit suivant l'équation 2. Le coefficient 2 provient du fait qu'il y ait deux interfaces eau/air.

$$dW = 2\gamma dS \quad (\text{I.2})$$

dW , travail à fournir pour augmenter la surface de dS

dS , augmentation de surface

1.4.2 La concentration micellaire critique (CMC) et les micelles : Définition et généralités

Définition de la concentration micellaire critique (CMC)

À faible concentration dans l'eau, les molécules tensioactives sont à l'état de monomères qui tendent à s'adsorber préférentiellement à l'interface eau-air. Lorsque la concentration en tensioactifs augmente dans le milieu, ces molécules finissent par saturer l'interface (Figure 7). Au-delà de la concentration à laquelle l'interface est saturée, ces molécules forment des agrégats moléculaires appelés micelles. Cette concentration est définie comme la concentration micellaire critique ou CMC. Cette valeur dépend néanmoins de facteurs variés.

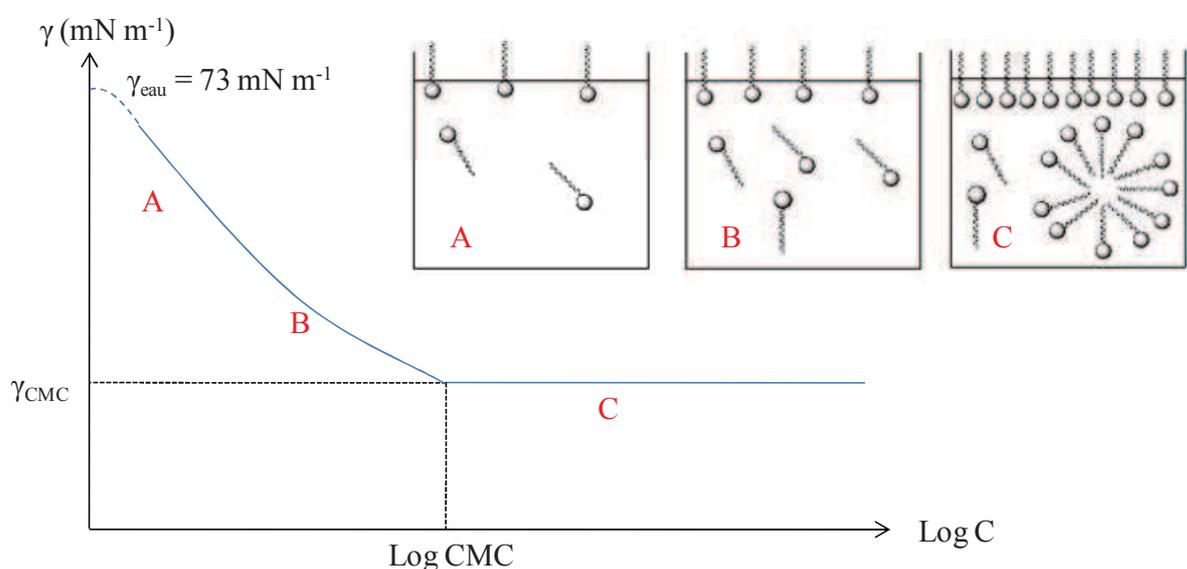


Figure I.7. Schéma de la fluctuation de la tension de surface et des phénomènes interfaciaux en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif

Détermination de la CMC

La micellisation peut être monitorée de différentes manières. Ceci permet la détermination de la CMC. La méthode expérimentale la plus utilisée est la tensiométrie qui enregistre la diminution de la tension de surface en fonction de concentrations croissantes de tensioactifs jusqu'à une limite au-delà de laquelle la tension superficielle ne diminue plus¹². La concentration du tensioactif à la cassure de la pente correspond à la valeur de la CMC. Expérimentalement, cette méthode est basée sur la mesure de la force exercée par un liquide ou une solution sur une lame (méthode de Wilhelmy) ou un anneau (méthode de Lecomte du Noüy). La force mesurée est proportionnelle à la tension superficielle γ suivant l'équation de

Wilhelmy (Éq. 3) avec la figure 8 où F est la force exercée sur la balance, L, la longueur de la lame et θ , l'angle de contact.

D'autres techniques peuvent aussi être utilisées comme la conductimétrie¹¹ pour les tensioactifs chargés, la spectrofluorométrie^{13,14}, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)⁹ et la spectroscopie d'absorption UV-visible¹⁵.

$$\gamma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

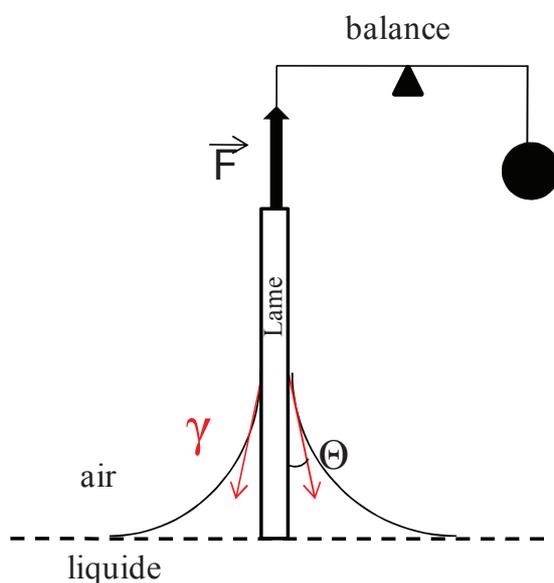


Figure I.8. Schéma d'un dispositif utilisant une lame de Wilhelmy

Types de micelles et paramètre d'empilement

Il existe différents types de micelles¹². Ces dernières peuvent être sphéroïdes, cylindriques avec des extrémités hémisphériques, discoïdes ou inversées. Dans l'optique de prédire la géométrie des micelles, Israelachvili *et al.*¹² ont développé la théorie du paramètre d'empilement basée sur des principes thermodynamiques décrivant l'auto-assemblage des surfactifs et sur l'espace occupé par les parties hydrophile et lipophile d'un tensioactif. Les variables permettant de définir P_e , le paramètre d'empilement sont V, le volume occupé par la partie lipophile du tensioactif, l, la longueur du groupe lipophile et a_0 , l'aire occupée par la tête hydrophile (Figure 9).

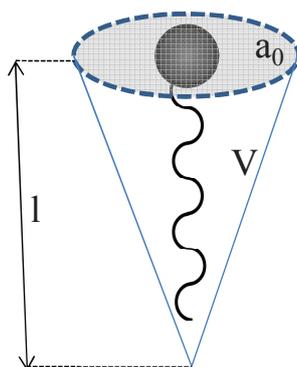


Figure I.9. Représentation schématique d'un tensioactif et l'espace qu'il occuperait dans un agrégat

Les valeurs de a_0 peuvent être déterminées par diffraction des rayons X ou par tensiométrie¹⁶. Dans le cas de la tensiométrie, la mesure de a_0 est indirectement basée sur la valeur de la décroissance de la tension de surface en fonction du logarithme népérien de la concentration en tensioactif *via* l'équation de Gibbs¹⁶ (Éq. 4). Cette équation calcule la valeur de la concentration superficielle ou excès de surface, Γ (mol m^{-2}), à température constante.

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_T \quad (\text{I.4})$$

γ , la tension de surface (mN m^{-1})

R , la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T , la température (K)

C , la concentration en tensioactifs (mol l^{-1})

n , la constante de dissociation ; $n = 1$ pour les tensioactifs non-ionique et $n = 2$ pour les tensioactifs ioniques

À partir de Γ , il est possible de calculer a_0 (\AA^2) au moyen de l'équation 5.

$$a_0 = \frac{10^{20}}{\text{Na} \cdot \Gamma} \quad (\text{I.5})$$

Na , le nombre d'Avogadro ($\text{Na} = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Γ , la concentration superficielle (mol m^{-2})

Les valeurs de l et V sont calculées en tenant compte de la nature de la chaîne hydrophobe. Pour une chaîne alkyle, l et V sont donnés par les équations suivantes (Éq. 6 et 7).

$$l = 1,5 + 1,27 \times (n_C - 1) \quad (I.6)$$

$$V = 27,4 + 26,9 \times (n_C - 1) \quad (I.7)$$

n_C , le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle

V , le volume de la partie hydrophobe (\AA^3)

l , la longueur de la partie hydrophobe (\AA).

P_e est donné par l'équation suivante (Éq. 8).

$$P_e = \frac{V}{l \cdot a_0} \quad (I.8)$$

Ce paramètre décrit la géométrie attendue en fonction de la valeur obtenue comme noté dans le tableau 4.

Tableau I.4. Valeurs du paramètre d'empilement, P_e et structures de micelle correspondantes

| Valeur de P_e | Structure de la micelle |
|-----------------|--|
| 0 - 1/3 | Sphéroïde |
| 1/3 - 1/2 | Cylindrique |
| 1/2 - 1 | Lamellaire ou Discoïde (potentielle vésicule) |
| 1 | Bicouche planaire |
| > 1 | Inversée |

Nombre d'agrégation

Les micelles sont caractérisées par un nombre d'agrégation. Ce dernier est défini comme étant le nombre moyen de monomères qui constituent la micelle. Il augmente avec le caractère hydrophobe du tensioactif. La méthode de choix permettant de déterminer cette donnée est la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS, ou Small Angle Neutron Scattering)¹⁷.

1.4.3 Facteurs influençant la CMC

Les facteurs intrinsèques (la nature des deux entités du composé amphiphile et la nature du contre-ion) sont directement liés à la structure du tensioactif et les facteurs extrinsèques (les additifs, le pH, la température et le solvant) sont des facteurs qui ont trait au milieu.

1.4.3.1 La nature des deux entités du composé amphiphile

La nature des deux entités qui composent un tensioactif joue sur la balance de polarité. De ce fait, elle joue un rôle important sur la CMC et sur la polarité globale du tensioactif (en partie décrite par le HLB, Chapitre I 1.4.2)

Le groupe hydrophobe

Pour une série de tensioactifs avec une même tête polaire, la CMC va tendre à diminuer quand la longueur de la chaîne hydrophobe augmente.

L'addition d'un groupe méthylène supplémentaire à une chaîne hydrophobe de type linéaire divise la valeur de la CMC d'un tensioactif ionique par deux. Dans le cas d'un surfactif non-ionique, cet effet est exalté. La valeur de la CMC est alors divisée par 5¹². La CMC va vers un minimum pour les chaînes contenant plus de 18 atomes de carbone où la variation de sa valeur devient quasi-nulle et ce, dû à un phénomène d'enroulement des chaînes longues¹².

Klevens *et al.*¹⁸ ont décrit une relation (Éq. 9) permettant de déterminer la CMC d'un tensioactifs à partir du nombre d'atomes de carbone (n_C) qui composent la chaîne lipophile et de deux constantes A et B qui seraient caractéristiques du tensioactif.

$$\log_{10}(\text{CMC}) = A - B \cdot n_C \quad (\text{I.9})$$

Le groupe hydrophile

Le groupe hydrophile définit la plupart du temps la classe à laquelle le tensioactif appartient. Cette donnée est importante car la CMC des tensioactifs ioniques est généralement plus élevée¹² de deux ordres de grandeur par rapport à celle des surfactifs non-ioniques avec des concentrations micellaires critiques respectives de l'ordre de 10⁻² mol l⁻¹ et 10⁻⁴ mol l⁻¹.

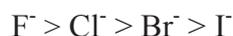
1.4.3.2 La nature du contre-ion

Le cas des contre-ions ne se pose que lorsque les tensioactifs sont ioniques. Un contre-ion va voir sa distance de la tête polaire régulée par son nombre de charge et sa polarisabilité. Plus le nombre de charges et la polarisabilité sont élevés, et plus la liaison ionique créée va être forte. Ceci a des conséquences pratiques. La charge du tensioactif est écrantée, les répulsions électrostatiques sont diminuées entre surfactifs et le tensioactif devient moins polaire, ce qui tend à faire baisser la valeur de la CMC.

Pour une série de tensioactifs anioniques identiques la valeur de la CMC diminue selon l'ordre suivant :



Pour une série de tensioactifs cationiques identiques la valeur de la CMC diminue selon l'ordre suivant :



1.4.3.3 Les additifs

Deux classes d'additifs peuvent être distinguées, les organiques et les minéraux ou électrolytes.

Les additifs organiques

Les additifs organiques peuvent eux aussi modifier la valeur de la CMC dans l'eau. Deux types de composés organiques¹² peuvent être discriminés en fonction des interactions qu'ils modifient.

Le premier type modifie les interactions entre les molécules d'eau et les tensioactifs. Ce sont généralement des composés plutôt polaires ou de faibles masses molaires comme des sucres ou des solvants. Leur action sur la CMC varie en fonction de leur polarité. Le second type modifie les interactions entre tensioactifs. Ce sont des composés plutôt apolaires qui s'incorporent dans les micelles et diminuent la CMC (ex. alcool gras).

Les électrolytes

Les électrolytes affectent différemment les tensioactifs ioniques et non-ioniques.

Dans le cas des tensioactifs non-ioniques, deux phénomènes peuvent se produire. Les électrolytes qui s'adsorbent sur les surfactifs feraient augmenter leur solubilité et donc augmenter leur CMC. Ce phénomène est appelé « salting-in » et ces sels sont dit hydrotropes (ex. SCN⁻). À l'inverse, les électrolytes qui se désorbent ou ne s'adsorbent pas à des agrégats moléculaires feraient diminuer leur solubilité¹⁹. C'est un phénomène de « salting-out » et ces sels sont dits lyotropes (ex. NaCl). Ces phénomènes suivent la série dite de Hofmeister¹⁹ qui décrivait à la base l'effet des électrolytes sur la précipitation des protéines.



Le cas des tensioactifs zwitterioniques est très similaire à celui des tensioactifs non-ioniques^{15,18-20}.

Dans le cas de tensioactifs ioniques cationiques et anioniques, l'ajout de sels conduit à une diminution de la CMC et une diminution plus ou moins forte de la solubilité. Ces surfactifs sont beaucoup plus sensibles aux sels que leurs équivalents zwitterioniques et non-ioniques.

1.4.3.4 Le pH

L'influence du pH est aussi fonction de la classe du tensioactif. C'est un paramètre d'une importance capitale pour les tensioactifs ioniques puisqu'il détermine leur niveau de solubilité et leur polarité. Un tensioactif avec un groupement carboxylate non-ionisé peut n'être que très faiblement soluble dans l'eau et donc ne pas jouer son rôle de surfactif. À l'inverse, un tensioactif non-ionique n'est que peu affecté par le pH.

1.4.3.5 La température

Comme le pH, la température est un facteur clé de la solubilité et de la micellisation des tensioactifs. L'augmentation de la température entraîne une diminution de l'agencement des molécules d'eau entre elles et de la structuration des molécules d'eau avec les groupements chimiques avec lesquelles elles interagissent.

Ceci a pour première conséquence de diminuer l'hydratation des têtes polaires favorisant la micellisation mais ce phénomène autour de la chaîne alkyle défavorise la micellisation. La balance entre ces deux effets opposés détermine l'évolution de la CMC. En règle générale, l'élévation de la température induit, tout d'abord, une diminution de la CMC jusqu'à un minimum puis une nouvelle augmentation^{21,22}. Dans toute notre étude, nous utiliserons un bain thermostaté à 25 °C pour les mesures de la CMC afin de limiter l'influence de la température.

1.4.3.6 Le solvant

Le solvant le plus utilisé dans les études et le seul utilisé dans cette étude est l'eau. Néanmoins, des solvants organiques peuvent être utilisés pour solubiliser des tensioactifs et former des agrégats moléculaires. Les solvants organiques considérés sont de deux types.

Les solvants organiques polaires

Dans ce type de solvant, des phénomènes de micellisation similaires à ceux observés dans l'eau peuvent être observés^{13,22}. Cependant, les micelles directes se forment à des concentrations bien supérieures à celle nécessaires dans l'eau.

Les solvants organiques apolaires

Dans ces solvants, les molécules apolaires vont solvater les chaînes lipophiles des tensioactifs plutôt que les têtes polaires. Ceci a pour effet de faire se former de micelles dites inverses (Figure 10) *i.e.* avec des têtes polaires au cœur de la micelle et des chaînes lipophiles solvatées en périphérie.

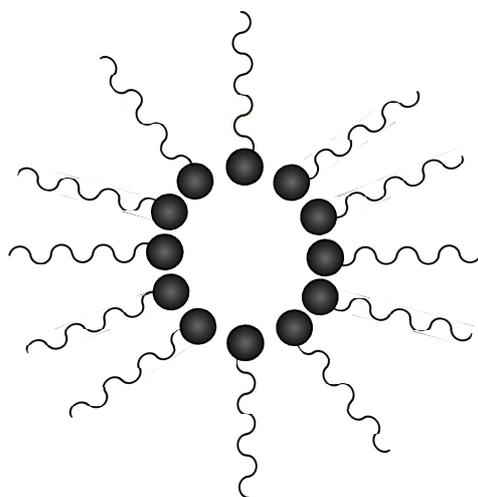


Figure I.10. Schéma d'une coupe de micelle inverse

1.4.3.7 Efficacité et performance

Les notions d'efficacité et de performance sont des notions importantes. Le schéma de la figure 11 décrit la fluctuation de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif avec trois situations A, B et C différentes.

Dans le cas où la tension de surface de C après la CMC est plus basse que celles de A et B *i.e.* $\gamma_{CMC\ C} < \gamma_{CMC\ A\ et\ B}$, alors le composé du cas C sera décrit comme plus performant que les composés des cas A et B. La performance²³ (effectiveness, en anglais) peut être décrite comme l'efficacité d'adsorption aux interfaces.

Dans le cas où le logarithme de la CMC de composé du cas A est plus faible que le logarithme des CMC des cas B et C *i.e.* $\text{Log CMC}_A < \text{Log CMC}_{B\ et\ C}$, alors le composé du cas A sera décrit comme plus efficace que les composés des cas B et C. L'efficacité²⁴ (efficiency, en anglais) peut être décrite comme l'efficacité d'autoagrégation des tensioactifs.

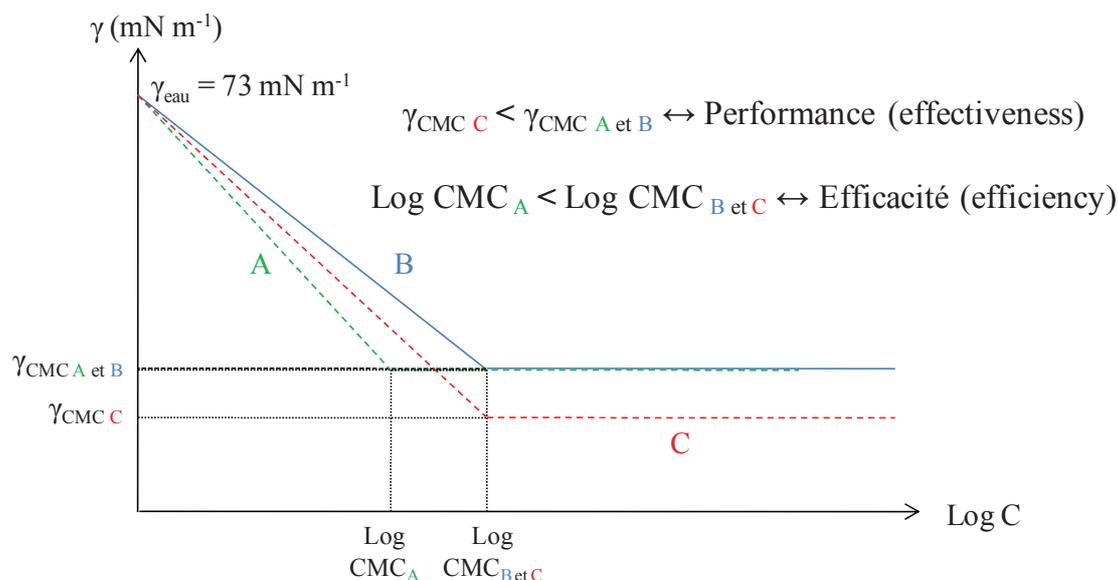


Figure I.11. Schéma de la fluctuation de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif avec trois situations A, B et C différentes

1.4.4 La concentration d'agrégation critique (CAC) et les agrégats

Agrégats formés de tensioactifs et de polymères

Les micelles (cœur hydrophobe) et les vésicules (micelle possédant une ou plusieurs bicouche(s) de surfactifs avec un cœur hydrophile) ne sont pas les seuls agrégats qui peuvent être formés par les tensioactifs en milieu dilué. En présence de polymères, les tensioactifs peuvent former des agrégats mixtes (Figure 12). Il n'est plus alors possible de parler de CMC ou concentration micellaire critique. Il est dès lors question de CAC ou concentration d'agrégation critique.

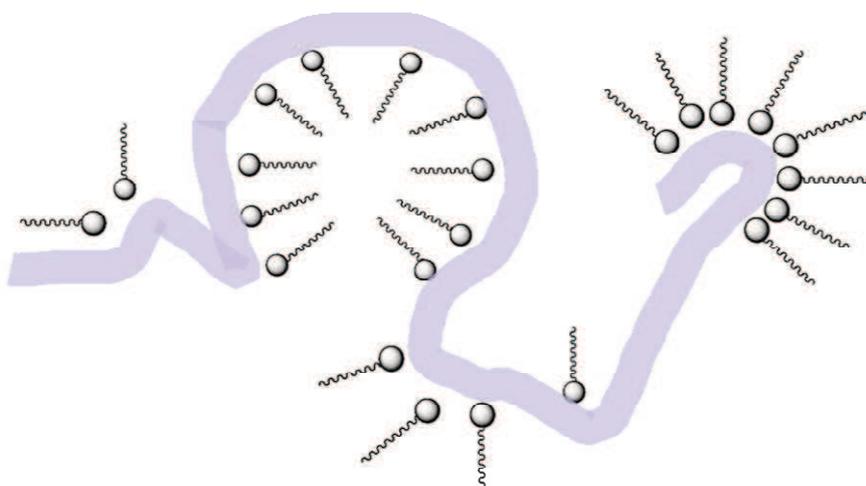


Figure I.12. Agrégat mixte formé d'un polymère linéaire hydrophile (violet) et de tensioactifs

Deux types majeurs d'agrégats polymère-tensioactifs peuvent être distingués²⁵. Le premier type correspond à l'interaction qui se produit entre des surfactifs et un polymère non-chargé. Ce polymère est généralement faiblement tensioactif et plutôt hydrophile. Dans ce cas précis, deux types de transitions peuvent être perçus en tensiométrie. Jones²⁵ les a décrits en 1967 comme T_1 et T_2 qui se produisent respectivement avant et après la CMC du tensioactif seul (Figure 13). Jones définissait T_1 comme la concentration à laquelle débute l'initiation de l'interaction entre le polymère (à concentration fixe) et le tensioactif (à concentration variable), aujourd'hui décrite comme la CAC. T_2 est le point de saturation du polymère au-delà duquel l'ajout de molécules tensioactives ne produit que des micelles.

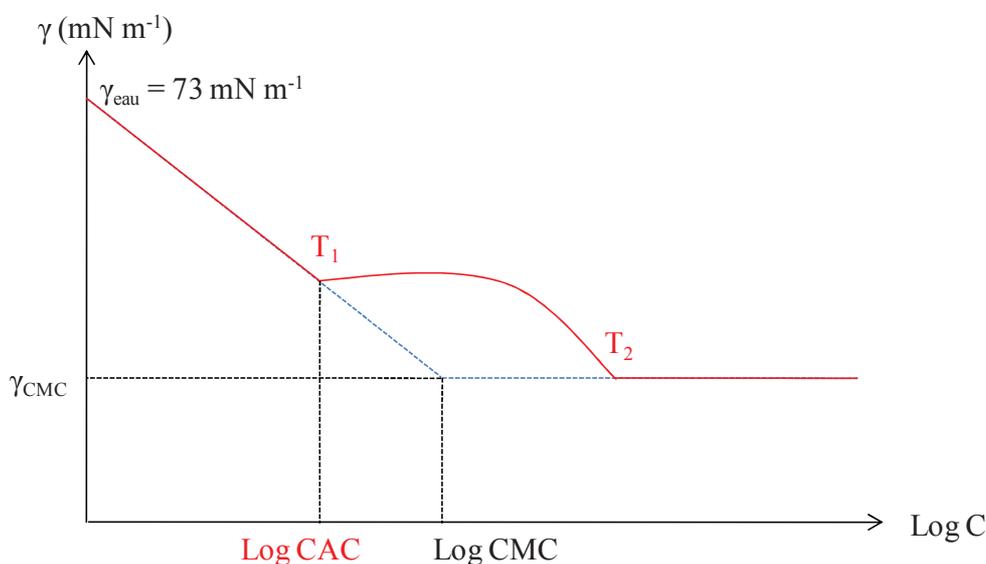


Figure I.13. Évolution idéalisée de la tension de surface en fonction de la concentration dans le cas d'une interaction entre un polymère complexant et un tensioactif

Le second type d'interaction se fait entre un polymère chargé et un tensioactif de charge opposée²⁵. Dans ce deuxième cas, les deux types de transitions peuvent être observés avec une zone de précipitation se situant entre T_1 et T_2 de plus, T_2 correspond alors généralement à la CMC du tensioactif.

Agrégats unimoléculaires

Des études menées sur les structures formées par les polymères et plus spécifiquement dendrimères en milieu aqueux semblent indiquer que ces dernières sont plus stables que celles formées par les surfactifs de faibles masses molaires du fait de leur résistance à la dilution et au cisaillement²⁶. En effet ces dernières sont souvent unimoléculaires. De plus, contrairement

à leurs homologues linéaires, les polymères hyperbranchés présentent un mécanisme d'assemblage singulier. Ils vont tout d'abord former des micelles unimoléculaires d'environ 10 nm (taille variable). Ces micelles vont ensuite s'agglomérer pour former des superstructures (Figure 14) d'une taille supérieure à 100 nm par un mécanisme dit d'agrégation multi-micellaire (Multi Micelle Aggregation *MMA* Mechanism)²⁶.

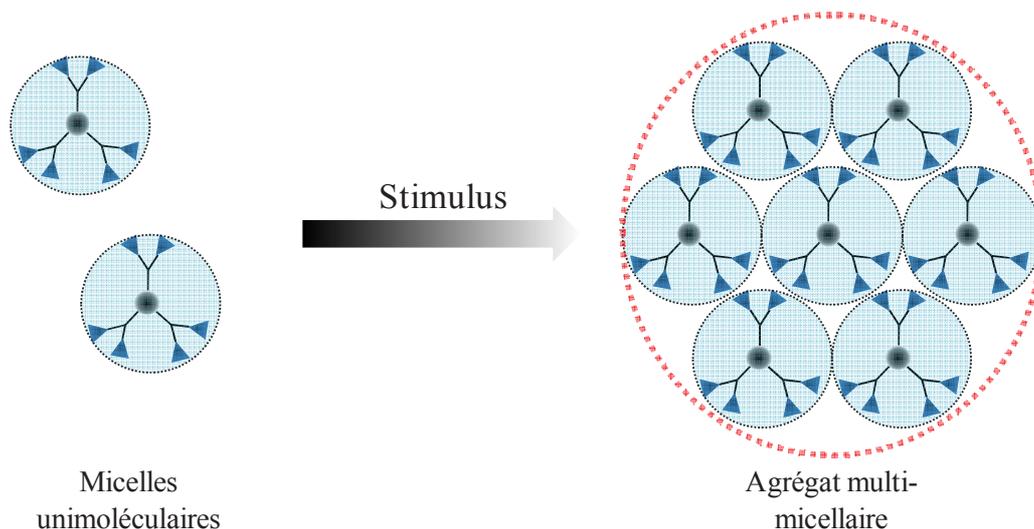


Figure I.14. Schéma du mécanisme d'agrégation multi-micellaire

La taille de ces structures est hautement variable et par fonctionnalisation de ces dernières par des molécules d'acides succiniques en position terminale (via l'utilisation d'un anhydride succinique), la régulation peut se faire *via* le pH^{26,27}. Shi *et al.*²⁷ ont synthétisé de tels polymères hyperbranchés. Leurs résultats montrent de façon significative que pour des pH allant de 1,5 à 3, ils obtiennent des polymères géants d'une taille allant de 1 à 10 μm . Au delà de pH 3 la taille des particules chutait à 200 nm.

1.4.5 La balance Hydrophile-Lipophile (HLB)

La polarité globale d'un tensioactif peut aussi être définie par sa balance hydrophile-lipophile (HLB). Le HLB est une valeur empirique qui permet de définir le caractère lipophile ou hydrophile d'un surfactif et donc d'en déduire des propriétés fonctionnelles. L'échelle de HLB s'étend de 0 à 20 (Tableau 5) avec les valeurs basses associées à la lipophilie et les valeurs hautes associées à l'hydrophilie. La mesure du HLB peut se faire de deux manières. La méthode expérimentale pour les émulsionnants est principalement basée sur les tests d'émulsification²⁸ avec des huiles choisies dont le HLB est connu. D'autres méthodes expérimentales comme la RMN²⁹ et la CPG³⁰ peuvent être utilisées.

Tableau I.5. Classification des surfactifs en fonction de la valeur de leur HLB

| Valeurs de HLB | Propriétés fonctionnelles |
|----------------|------------------------------|
| 1,5 – 3 | Anti-mousses |
| 3 – 6 | Émulsionnants eau dans huile |
| 7 – 9 | Agents de mouillage |
| 8 – 18 | Émulsionnants huile dans eau |
| 13 – 15 | Détergents |
| 15- 18 | Solubilisants |

L'autre manière de calculer le HLB est mathématique. Griffin *et al.*³¹ ont développé une relation (Éq. 10) adaptée aux tensioactifs polyéthoxylés non-ioniques avec H, la masse de la partie hydrophile et L, la masse de la partie lipophile.

$$\text{HLB} = \left(\frac{H}{H + L} \right) \times 20 \quad (\text{I.10})$$

Cette relation n'est pas adaptée aux autres tensioactifs car elle ne prend pas en compte la variété des structures, des groupes fonctionnels et le caractère potentiellement ionique des composés. Davies et Rideal³² ont proposé une relation (Éq. 11) dans laquelle chaque groupe fonctionnel hydrophile ou lipophile représentait une valeur à incrémenter aux autres. Les incréments des parties hydrophiles ($I_{\text{hydrophiles}}$) sont positifs et ceux des parties lipophiles ($I_{\text{lipophiles}}$) sont négatifs.

$$\text{HLB} = 7 + \sum I_{\text{hydrophiles}} + \sum I_{\text{lipophiles}} \quad (\text{I.11})$$

1.4.6 Les points de trouble et de Krafft

Les points de Krafft et de trouble sont deux températures qui marquent les limites basse et haute de solubilité pour un tensioactif.

Le point de Krafft

Les tensioactifs ne peuvent pas être efficaces en tant que tel en dessous du point de Krafft²⁹ définissant la température minimale à laquelle les tensioactifs n'ont pas de concentration micellaire critique (CMC). En dessous de cette température, les surfactifs restent sous-forme cristalline (forte concentration) ou monomère (faible concentration) en solution aqueuse. Pour

les tensioactifs ioniques, cette température est caractéristique du tensioactif et de son contre-ion.

Le point de trouble

Les tensioactifs non-ioniques ne peuvent pas non plus être efficaces en tant que tel au dessus du point de trouble (ASTM D5773). Cette température définit la limite thermique au dessus de laquelle il est observé une chute brutale de la solubilité d'un surfactif dans l'eau. Le trouble est dû à une démixtion avec une phase aqueuse dont la concentration en tensioactifs est faible et une phase riche en tensioactifs. Cette démixtion correspond à une agrégation des micelles en « super micelles » et s'explique par une diminution du degré d'hydratation de la partie hydrophile des amphiphiles³³. En effet la solubilité d'un tensioactif non-ionique est essentiellement due aux interactions faibles que ce dernier forme avec le solvant. Pour palier les problèmes que posent ces limites, les molécules peuvent être chimiquement modifiées ou formulées³⁴.

1.4.7 La double couche électrique

Une particule chargée en solution dans l'eau possède une double couche électrique qui permet d'assurer l'électroneutralité *via* la formation d'un gradient de contre-ions au voisinage de son interface (Figure 15). De nombreux modèles³⁵ ont été développés pour décrire la structure d'une micelle et de sa double couche électrique.

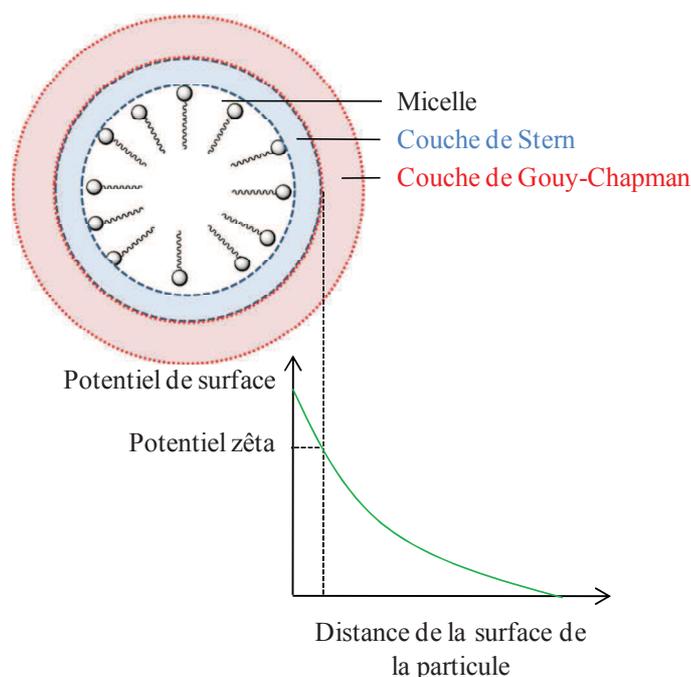


Figure I.15. Schéma d'une micelle, de sa double couche électrique et des potentiels équivalents

La couche de Stern

La première couche est une couche dite stationnaire ou de Stern. Elle contient 60 à 80 % des contre-ions de la double couche et se situe à la surface de la particule (au contact des têtes polaires des tensioactifs dans le cas d'une micelle). Lorsqu'une particule est chargée négativement, la couche de Stern se compose essentiellement de charge positive. Selon le modèle de Hartley, l'épaisseur de cette couche est de 0,1 à 0,6 nm.

La couche de Gouy-Chapman

La force d'attraction des charges varie en effet en $1/r^6$ (r représentant la distance au centre de la particule). Il existe donc une deuxième couche dite diffuse ou de Gouy-Chapman qui n'adhère pas à la particule, mais qui forme un nuage autour d'elle, s'estompe et devient nulle à une certaine distance de la particule. Cette dernière contient beaucoup plus de contre-ions que la couche de Stern mais elle est nettement plus épaisse selon le modèle de Hartley³⁵. Dans un champ électrique, ces ions, de signe contraire à celui de la particule, sont attirés par cette dernière, mais sont attirés également par le pôle opposé. Cette couche freine donc le mouvement électrophorétique (migration de particules colloïdales à l'intérieur de la solution, sous l'effet d'un champ électrique).

Le potentiel zêta et les modèles de calcul

Le potentiel zêta ou potentiel électrocinétique³⁶ est le potentiel électrique qui s'établit dans le plan d'écoulement entre une particule chargée en mouvement et la phase continue. Le potentiel zêta est donc une valeur du potentiel de surface à une certaine distance de la particule. La mesure du potentiel zêta peut être effectuée par plusieurs techniques reposant sur des phénomènes électrocinétiques³⁵. En effet, la vitesse atteinte par des particules en phase dispersée sous l'effet d'un champ électrique peut être corrélée au potentiel zêta. Lors de son déplacement, la particule entraîne avec elle une partie de sa double couche et met à jour son potentiel zêta et la mobilité électrophorétique est donnée par l'équation suivante (Éq. 12).

$$U_e = \frac{V_e}{E} \quad (\text{I.12})$$

U_e , la mobilité électrophorétique ($\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$)

V_e , la vitesse électrophorétique (m s^{-1})

E , le champ électrique (V m^{-1})

Plusieurs modèles permettent ensuite de calculer le potentiel zêta associé. Les trois principaux³⁵ (Figure 16) reposent sur le rapport entre le diamètre de la particule (a) et l'épaisseur de sa double couche ($1/\kappa$), κ étant la longueur de Debye-Hückel. D'autres théories plus modernes existent et prennent en compte la distorsion de la double couche connue sous le nom d'effet relaxation. La résolution des nouvelles équations intégrant cet effet, nécessitent l'utilisation de calcul numérique³⁷. Enfin d'autres auteurs ont pris en compte l'influence du mouvement Brownien³⁸ et des effets viscoélectriques³⁹.

La plupart des travaux sur la mobilité électrophorétique utilise l'approximation de von Smoluchowski. En effet, l'épaisseur de la double couche est en règle générale très faible devant la taille de la particule. De plus, les solutions sont préparées en présence d'une forte concentration en sel ce qui entraîne une compression importante de la double couche ($\kappa \cdot a > 500$).

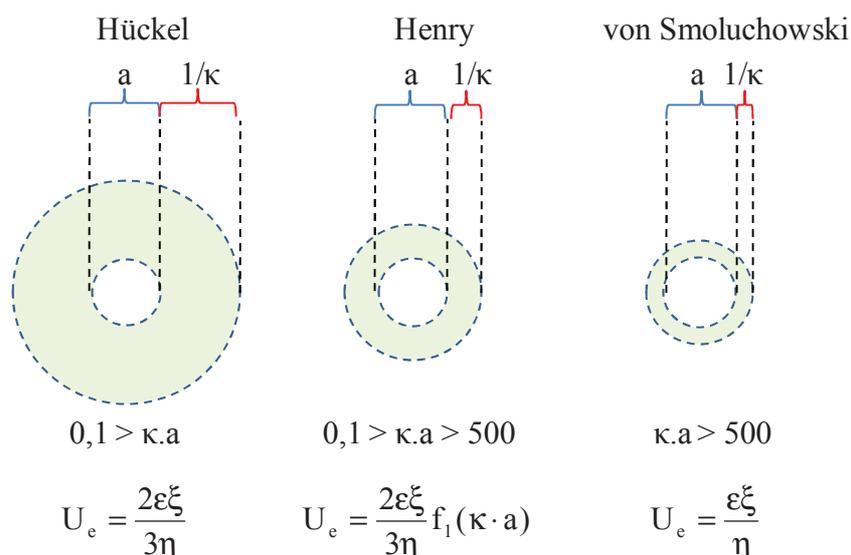


Figure I.16. Théories courantes de calcul du potentiel zêta. Avec U_e , la mobilité électrophorétique ($m^2 s^{-1} V^{-1}$), ε , la permittivité de la solution ($F m^{-1}$), ξ , le potentiel zêta, η , la viscosité du liquide ($Pa s^{-1}$) et $f_1(\kappa \cdot a)$, la fonction de Henry

1.4.8 Les propriétés fonctionnelles

1.4.8.1 Le pouvoir moussant

Une mousse est un gaz dispersé dans un liquide ou un solide. Il y a très peu de matière solide ou liquide dans une mousse et beaucoup de gaz, c'est ce qui lui confère une faible densité. Elle est produite par agitation mécanique, frottement, bullage ou écoulement⁴⁰. La vie de la mousse comprend trois étapes :

- L'étape initiale (formation)
- L'étape intermédiaire (le drainage et le mûrissement)
- L'étape finale (la rupture du film)

Une mousse est un matériau fondamentalement instable. Deux processus sont à l'origine de son évolution (étape intermédiaire): le drainage et le mûrissement. Le drainage a deux origines, gravitationnelle et capillaire. Le drainage capillaire correspond aux mouvements de fluide des films liquides vers les bords de plateau (jonctions entre plusieurs bulles). Le drainage gravitationnel conduit à réduire la fraction volumique de la mousse. Il peut être décrit comme l'écoulement d'un liquide dans un matériau poreux déformable et dépend des conditions de glissement aux interfaces. Le mûrissement, dit d'Ostwald, des mousses est un phénomène induit par la diffusion du gaz entre les bulles. La pression dans les petites bulles étant plus élevée que dans les grosses, le gaz contenu dans les petites bulles va migrer vers les grosses. Ce mûrissement d'Ostwald peut être modulé par le changement de solubilité du gaz dans le liquide *i.e.* en changeant les conditions de l'expérience, le gaz ou le liquide. Dans notre cas, les trois données sont fixes. La stabilité de la mousse formée sera donc liée à la capacité des tensioactifs à stabiliser les films de liquide entre les bulles d'air et à retarder le drainage du liquide.

Les effets de Gibbs-Marangoni

L'effet de Gibbs est lié à la décroissance de la tension de surface avec l'augmentation de la concentration en tensioactifs jusqu'à la CMC. L'effet dit de Marangoni explique que la tension de surface dynamique nouvellement créée est toujours plus élevée que celle à l'équilibre. Pour des temps très courts, les tensioactifs migrent vers l'interface pour l'abaisser, faisant suivre le liquide du film, ce qui limite l'étirement. Ces deux effets⁴⁰ sont complémentaires car ils font intervenir à la fois la concentration en tensioactifs et la vitesse de diffusion des tensioactifs vers la nouvelle interface. Ces effets servent de base pour décrire le mécanisme d'élasticité et de stabilité du film de mousse. En effet, lorsque que le film de liquide entre les bulles de mousse descend par gravité (drainage gravitationnel), la concentration en tensioactifs dans ce film diminue. L'effet Gibbs montre que ceci entraîne une augmentation de la tension de surface. Ainsi, l'effet Marangoni entre en jeu car les tensioactifs vont migrer vers cette zone pour abaisser cette tension de surface. Au final, un retard à l'écoulement de ce film de liquide peut être observé ce qui stabilise la mousse.

Les paramètres responsables de la stabilisation des mousses

Les paramètres responsables de la stabilisation des mousses sont les suivant :

- Une viscosité importante de la phase liquide (rôle des additifs polymères)
- Une grande viscosité de surface (rôle du tensioactif)
- L'élasticité du film
- Les répulsions électrostatiques et stériques entre les interfaces adjacentes (rôle des tensioactifs ioniques et non-ioniques ou macromoléculaires).

Les critères de sélection du tensioactif et des concentrations pour l'étude

Les critères qui suivent peuvent être retenus pour choisir le(s) tensioactif(s) et la concentration requise.

- La quantité de mousse produite varie avec la concentration en tensioactif jusqu'à la concentration micellaire critique (CMC). Il est donc normalement préférable d'opérer à une concentration proche de la CMC, en général très légèrement supérieure.
- Pour une série homologue de tensioactifs, le pouvoir moussant passe par un maximum lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente.
- La présence de ramifications sur la partie hydrophobe du tensioactif provoque une augmentation de la quantité de mousse mais diminue la stabilité. Il en est de même lorsque la tête hydrophile est déplacée d'une extrémité vers l'intérieur de la chaîne.
- Les tensioactifs ioniques sont en général de meilleurs agents moussants que les tensioactifs non-ioniques (volume et stabilité de la mousse plus importants).
- Dans le cas des tensioactifs ioniques (anionique ou cationique), le pouvoir moussant est fonction de la solvatation et donc du contre-ion associé (cation ou anion).
- La présence d'additifs polaires ou l'utilisation de mélanges de tensioactifs qui permettent une diminution de la concentration micellaire critique peuvent conduire à une amélioration de la stabilité de la mousse.

Les méthodes d'étude des mousses

Le pouvoir moussant peut être mesuré *via* deux types de méthodes. Il y a les méthodes statiques telles que le Ross-Miles^{40,41} (norme NF T 73-404) qui permettent d'évaluer un volume de mousse initial et sa stabilité dans le temps. D'autres méthodes de mesure existent reposant notamment sur des principes dynamiques^{40,42}.

1.4.8.2 Le pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant décrit la faculté qu'a une solution à mouiller. Le mouillage est un phénomène aboutissant à la création d'une surface solide-liquide, lorsque deux phases, l'une solide et l'autre liquide, entrent en surface. Ceci revient notamment à substituer l'air à la surface du solide par le liquide.

Le mouillage est lié au module d'Young-Dupré (Éq. 13). Dans cette équation, l'angle de contact θ est exprimé en fonction des tensions de surface aux interfaces qui se dessinent entre l'air (V), le solide (S) et le liquide (L).

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (I.13)$$

Plus l'angle de contact est faible et plus le liquide (solution) mouille la surface (ex. coton). Cet angle de contact, θ permet de définir un type de mouillage (Figure 17).

- $\theta = 180^\circ$, le solide adhère simplement au liquide (mouillage nul)
- $\theta < 90^\circ$, le solide est immergé par le liquide
- $\theta < 1^\circ$, il y a submersion (mouillage presque parfait)

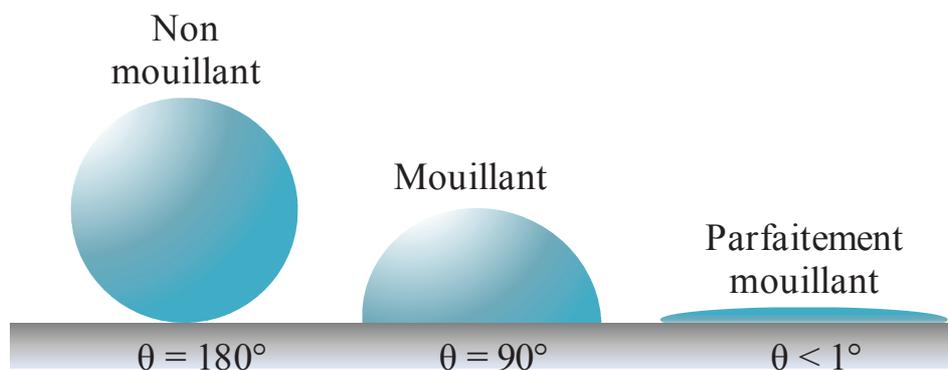


Figure I.17. Schéma du mouillage d'une surface par des gouttes de différentes solutions

Le pouvoir mouillant peut aussi être corrélé au temps de mouillage en suivant le test de Draves⁴³ (norme NF T 73-406) ou test du coton tombant. Plus le temps nécessaire à ce que le coton tombe est court et plus la solution est mouillante.

2 Généralités sur les tensioactifs possédant des motifs succiniques

2.1 Généralités sur l'acide succinique

2.1.1 L'acide succinique, un composé d'intérêt

Le département américain de l'énergie faisait la liste en 2004⁴⁴ de 12 molécules et suivi d'une préconisation de Bozell et Petersen en 2010⁴⁴ de 10 molécules pouvant servir de blocs de construction moléculaire. Ces derniers peuvent être produits à partir de matières brutes non-pétrochimiques tels que les sucres *via* des procédés de conversion chimiques ou biologiques et peuvent être transformés en molécules ou matériaux agro-sourcés à haute valeur ajoutée⁴⁵. L'acide succinique ou butane-1,4-dioïque est l'une de ces potentielles plateformes moléculaires bio-sourcées. Ce diacide est présent dans tous les organismes vivants et intervient dans le métabolisme cellulaire, en particulier dans le métabolisme des lipides et entre l'acide cétylglutarique et l'acide fumarique lors du cycle de Krebs dans la mitochondrie⁴⁶.

2.1.2 Origines de l'acide succinique et son marché

Deux voies de choix permettent de produire de l'acide succinique. La première est pétrochimique par l'hydrogénation de l'acide fumarique, de l'acide maléique ou bien par l'hydrolyse de l'anhydride correspondant. La seconde voie de synthèse est celle de l'acide succinique bio-sourcé (Figure 18). Il est produit grâce à une combinaison de l'amélioration de souches bactériennes et des conditions de la fermentation. Un large choix de matières premières agro-sourcés tels que le glucose dérivé du blé et des produits de la sylviculture peuvent être utilisés et bio-convertis par des microorganismes tels qu'*Escherichia coli* et *Anaerobiaspirillum succiniciproducens*⁴⁷.

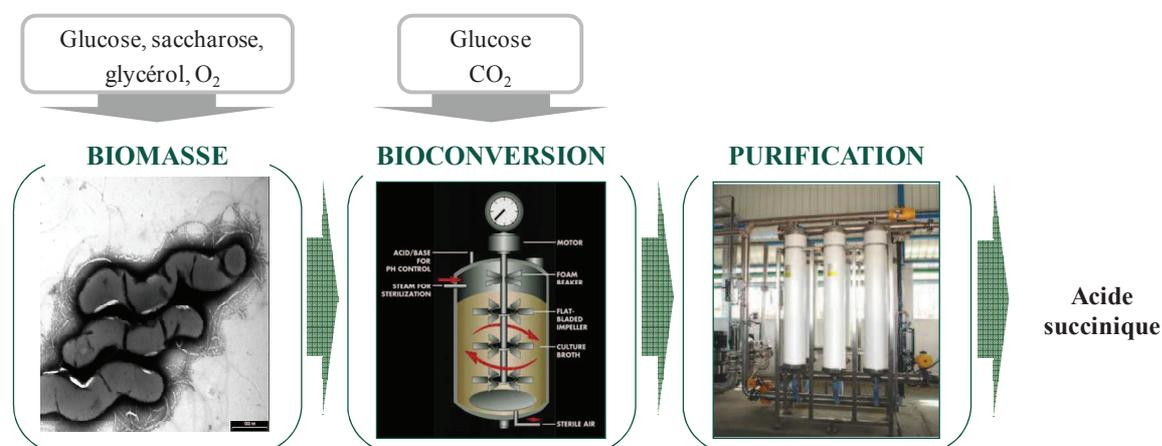


Figure I.18. Schéma de la production d'acide succinique par fermentation

La production du diacide était jusque récemment réservée à un marché de spécialité. De ce fait, la production du diacide restait relativement faible, environ 15 000 t par an⁴⁸. Cependant, l'acide succinique a aujourd'hui un potentiel important dans nombre d'applications et la production espérée pour satisfaire à toutes ses applications serait de 270 000 t par an⁴⁹ et ce, pour un montant estimé à plus de 2,5 milliards d'euros pour le diacide et ses dérivés.

La voie pétrochimique offre l'avantage d'être, à l'heure actuelle, plus rentable que la voie fermentaire. Plusieurs producteurs d'acide succinique d'origine pétrochimique distribuent le composé tels que DSM, Gativ petrochemical industries et Mitsubishi chemicals. Toutefois, il est à noter que le prix du baril d'essence a doublé entre 1998 et 2005⁵⁰, faisant augmenter sensiblement le prix des produits issus de la pétrochimie. Le prix de l'anhydride maléique est passé de 0,95 \$ kg⁻¹ en 2003 à 1,21 \$ kg⁻¹ en 2005⁵¹.

De nombreux efforts ont été fait notamment dans le choix des biocatalyseurs bactériens, sur la réduction des coproduits, sur l'augmentation des rendements et de la productivité, sur la diminution des coûts de récupération, *etc.* Actuellement, 4 projets industriels⁴⁷ développent l'acide succinique bio-sourcé :

- BioAmber (anciennement DNP) et ARD (2008)
 - Matières premières : Sucres (ex. Glucose issu du blé)
 - Microorganisme(s) : *Escherichia Coli* recombinée
- DSM et Roquette (2008)
 - Matières premières : Sucre (issu de l'amidon)
 - Microorganisme(s) : Levures
- BASF et Purac (2009)
 - Matières premières : Glycérol
 - Microorganisme(s) : *Basfi succiniproducens*
- Myriant (2009)
 - Matières premières : Sucres
 - Microorganisme(s) : *Escherichia Coli* recombinée

Ces perspectives laissent donc entrevoir un développement durable du marché de l'acide succinique et surtout de l'acide bio-sourcé qui représente une alternative sûre, économique et

durable pour accommoder une demande croissante et une législation des composés chimiques toujours plus stricte.

2.1.3 Les applications et voies de valorisation de l'acide succinique

Ce diacide carboxylique polyvalent à quatre atomes de carbone est utilisé dans de nombreuses applications⁵²:

- Polymères bio-sourcés et polyesters
- Synthons (succinimide, *etc.*)
- Antigels (sels de succinate)
- Plastifiants (esters d'acide succinique)
- Solvants (esters courts d'acide succinique)
- Industrie alimentaire
- Modificateur de polarité

La figure ci-dessous (Figure 19) décrit différentes voies de valorisation de l'acide succinique.

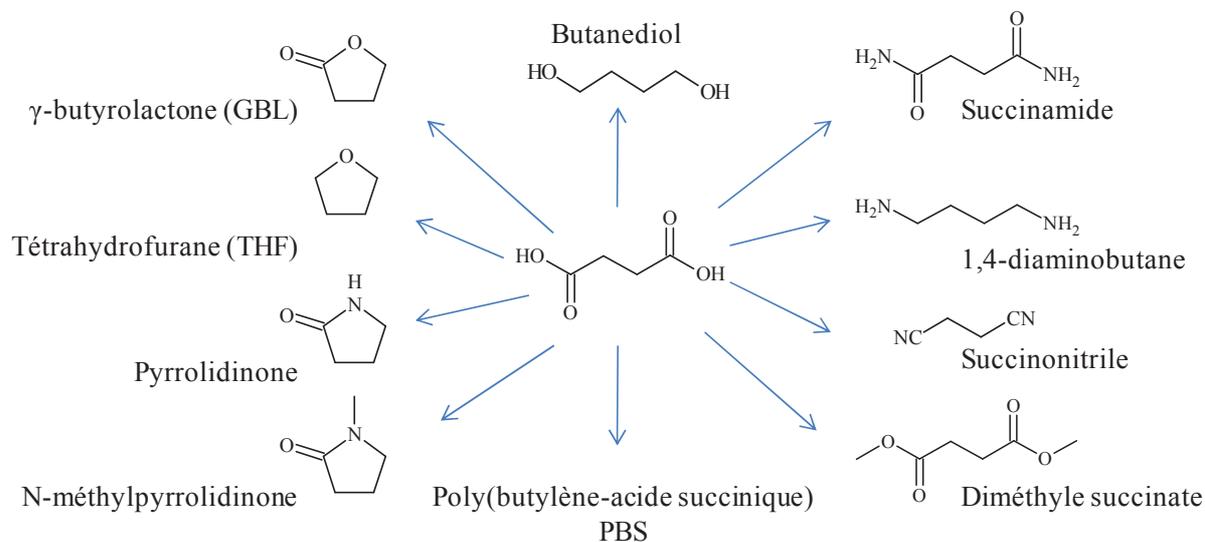


Figure I.19. Molécules obtenues à partir de l'acide succinique⁴⁴

2.1.4 Synthèse de l'anhydride succinique

L'anhydride succinique est la forme activée de l'acide succinique. Sa réactivité est donc plus importante. Il peut résulter de différents processus de transformation (Figure 20). Cet anhydride est actuellement industriellement produit par hydrogénation de l'anhydride

maléique. L'anhydride maléique peut être obtenu par oxydation du benzène, du *n*-butane ou du butadiène⁵³.

L'anhydride succinique est une forme intéressante de l'acide lorsque que le but est de former des groupes succinyles terminaux. Plusieurs voies de synthèse peuvent être explorées pour former l'anhydride succinique à partir de l'acide possiblement bio-sourcées *via* une déshydratation. Des agents déshydratants tels que le pentoxyde de phosphore ou le chlorure de thionyle⁵⁴ peuvent être utilisés. Ces procédés sont néanmoins peu respectueux de l'environnement et dangereux de part la toxicité des molécules utilisées.

Une autre voie possible est l'utilisation d'anhydride acétique ou du chlorure d'acyle. Des études ont été menées sur cette voie de synthèse *via* une activation par micro-ondes avec des rendements proches de 90 % avec une puissance émise de 600 W pour 80 min.

Enfin, les routes thermiques et micro-ondes peuvent être utilisées. La voie thermique utilise des températures comprises entre 200 °C et 250 °C. Dans certains brevets Du Pont de Nemours, Chemstrand Corporation ou encore de BASF⁵⁵, il est décrit que l'anhydride se forme spontanément à 200 °C mais qu'il faut atteindre 250 °C pour une élimination complète de l'eau. L'utilisation des micro-ondes permet une synthèse rapide à des températures plus basses. Une étude montre que la formation d'anhydride peut se faire aisément à 175 °C pendant 5 min à 1200 W dans un four micro-onde. Le problème de cette dernière méthode reste le dimensionnement d'une installation industrielle⁵⁶.

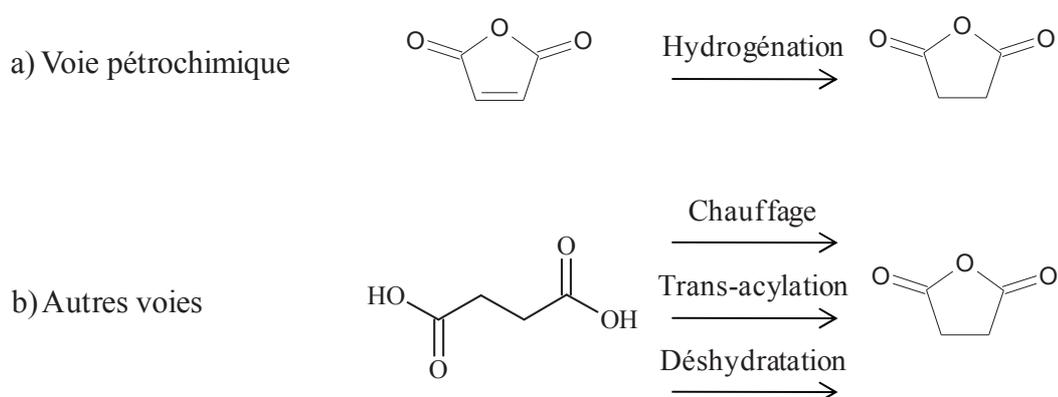


Figure I.20. Voies de transformation de substrats en anhydride succinique

2.2 Autres groupements modificateurs de polarité

La modification chimique est un moyen pratique de donner des propriétés nouvelles à une molécule. Il y a différents moyens de conférer un caractère plus polaire à un composé tels que l'éthoxylation, la sulfatation ou encore la succinylation.

Les molécules résultant d'une sulfatation, telles que le lauryléther sulfate (LES), sont très utilisés dans le domaine de la détergence. Néanmoins, les procédés requièrent l'utilisation de réactifs toxiques comme l'acide sulfamique, le trioxyde de soufre ou l'acide chlorosulfurique et l'irritabilité des produits finaux est élevée⁵⁷.

L'éthoxylation est aussi largement utilisée dans les domaines de la détergence et de la cosmétique (ex. PEG-7 glycéryl cocoate, *etc.*). Les avantages de cette technique résident dans le bas prix de l'oxyde d'éthylène, la bonne biodégradabilité des éthoxylats et le bon contrôle du degré moyen d'éthoxylation⁵⁸. Toutefois, l'oxyde d'éthylène est un réactif décrit comme toxique et cancérigène⁵⁸. De plus, l'utilisation de cette voie de synthèse nécessite le traitement des résidus de dioxane formés⁵⁹.

L'acide et l'anhydride succinique ont une bonne biodégradabilité. La forme acide est approuvée par la FDA (agence fédérale américaine des produits alimentaires et médicamenteux)⁶⁰, peut être bio-sourcée et produite de manière industrielle.

2.3 Des tensioactifs de masses molaires faibles portant des groupements succinyles

Divers dérivés tensioactifs possédant des groupements succinyles sont décrits dans la littérature.

2.3.1 Les hémiesters

Les hémiesters d'acide succinique sont les formes les plus simples de succinylation. Les esters d'alcools gras de longueurs variables (Figure 21) et leurs propriétés physico-chimiques en fonction de la longueur de la chaîne ont été étudiés par Chailloux-Lemaire *et al.*⁶¹. Une comparaison a été faite avec des acides gras de longueurs correspondantes. Il ressort de cette étude que les valeurs du point de Krafft, de la CMC et de la γ_{CMC} des molécules possédant des groupements succinyles sont plus basses que pour les équivalents acides gras. Ces molécules peuvent avoir des applications variées en fonction de leur polarité. Alors que les tensioactifs pourvus de chaînes courtes peuvent avoir les propriétés détergentes des savons, ceux pourvus de chaînes plus longues (ex. succinate de *n*-hexadécanol) ont montré des propriétés

intéressantes pour la polymérisation en émulsion d'un mélange styrène/acrylate de butyle⁶². À la différence du SDS (dodécylsulfate de sodium), ce tensioactif peut facilement flocculer en présence de sels *i.e.* à de faibles concentration de NaCl et des concentrations plus faibles de MgSO₄.

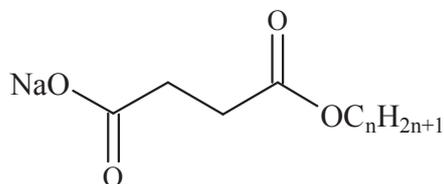


Figure I.21. Sel sodique de succinates d'alkyls

2.3.2 Les tensioactifs géminés possédant un motif succinyle

Les tensioactifs géminés (Figure 22) possédant un motif succinyle sont définis comme des surfactifs formés de deux parties amphiphiles, différentes ou identiques, ayant la structure d'un surfactif et liées de façon covalentes par un espaceur au niveau des têtes amphiphiles ou à proximité immédiate⁶³.

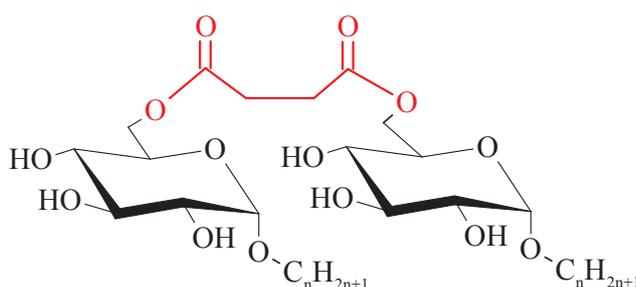


Figure I.22. Exemple de surfactif géminé

Il est rapporté dans la littérature^{63,64} que les surfactifs géminés montrent une plus grande efficacité à diminuer les tensions superficielles (γ) comparés aux monomères correspondants, la CMC diminuant de un à deux ordres de grandeur associés à une tension superficielle à la CMC (γ_{cmc}), elle aussi, plus faible. Ils augmenteraient de ce fait le mouillage, promouvraient l'émulsification d'une huile dans l'eau, amélioreraient la dispersion de solides, et stabiliseraient les mousses. Ceux à base de sucres sont aussi reconnus pour leur sensibilité amoindrie aux ions multivalents, leur non-agressivité vis-à-vis de la peau et leur bonne biodégradabilité ce qui en fait de bonnes molécules candidates pour les formulations cosmétiques. Dans leur cas, la position de l'espaceur sur les deux sucres (position 2 ou 6) peut importer.

Le cas qui nous intéresse est celui des surfactifs géminés dont l'espaceur forme des liaisons esters avec les têtes hydrophiles et dont X, le nombre de carbone entre les deux fonctions esters, est égal à deux⁶⁴. Dans des études plus récentes sur des tensioactifs géminés et non-géminés basées sur des alkyl polyglucosides (APG)⁶⁴, l'influence de la direction de la liaison en position α ou β , de la position du pontage, du changement de la longueur de la chaîne grasse et/ou de la longueur de l'espaceur ont été discutés plus précisément. Il en ressort des différences entre APG et APG géminés. Avec des HLB similaires, la valeur de la CMC est réduite de 5 à 40 fois (jusqu'à 40 fois lorsque l'espaceur ponté les sucres en position 2) et les énergies libres de micellisation et d'adsorption considérablement réduites. Il y a aussi des différences entre géminés. Les tensioactifs pontés en position 2 offre une CMC plus basse que ceux pontés en position 6. Ceci est dû à un problème de rigidité de la molécule qui diminue sa solubilité. Enfin, l'isomère β présente une CMC plus importante que l'isomère α .

3 Influence de la succinylation sur la polarité des molécules tensioactives

La succinylation est un moyen aisé pour augmenter le caractère polaire d'une molécule et pour conférer à cette dernière un caractère ionique si elle en était dépourvue.

Les polarités globale et locale ainsi que les interactions faibles (forces de Van der Waals et liaisons hydrogènes) qu'elle induit, sous-tendent de nombreuses propriétés physiques et physico-chimiques⁶⁵ telles que la tension de surface, la solubilité et les points de fusion et d'ébullition.

La polarité d'un agent de surface est de ce point de vue une des clés pour expliquer ses propriétés physico-chimiques. Les surfactifs au même titre que les autres molécules montrent des polarités globales et locales. Cependant, les polarités locales des tensioactifs doivent être distinctes et étendues pour ne pas que ces derniers soient classés comme solvotrope ou solvant ainsi qu'équilibrées en fonction de l'application visée.

Des paramètres ont été développés pour tendre à exprimer la polarité globale des molécules. Les paramètres le plus communément utilisés sont la balance hydrophile-lipophile (HLB)⁶⁶, la déviation hydrophile-lipophile (HLD)⁶⁷ et le logarithme du coefficient de partage de la molécules ($\log(P)$) entre deux solvants largement immiscibles tels que l'eau et le *n*-octanol ($\log(P_{o/e})$).

Des tensioactifs non-ioniques possédant différentes structures ont été sélectionnés afin de subir une ou plusieurs succinylation(s).

Le premier type de surfactifs choisi est un ensemble d'alkyl polyxylosides (APX) avec chaînes linéaires de 8, 10 et 12 atomes de carbone (Figure 23). Ce sont classiquement des molécules respectueuses de l'environnement avec des propriétés moussantes et mouillantes dépendantes de la longueur de la chaîne alkyle. Les APX sont pleinement bio-sourcés et peuvent être estérifiés une à trois fois. Les travaux les concernant ont été initiés par Renault *et al.*⁶⁸ dans le cadre d'une thèse précédente chez ARD.

Le second type de surfactifs proposé est composé de deux éthers de polyéthylène glycol monododécyl (Figure 23) ou $C_{12}E_x$ (où C représente le nombre d'atomes de carbone et E, le nombre d'oxydes d'éthylène). Le nombre d'oxydes d'éthylène est de deux ou quatre. Ce sont

des surfactifs apolaires avec des propriétés moussantes et mouillantes médiocres et qui sont le plus souvent sulfatées pour grandement améliorer leurs propriétés (ex. lauryl éther sulfates). Ces agents de surface hémi-synthétiques peuvent être estérifiés une seule fois. Ces tensioactifs sont encore moins polaires que l'APX le plus lipophile.

Enfin, la monolaurine ou glycéryl α -monolaurate (figure 23) a été également sélectionnée et étudiée pour son caractère apolaire fort et ses deux positions estérifiables, α et β . Ce monoglycéride trouve des applications importantes dans les industries pharmaceutique, alimentaire et cosmétique. Il a également été montré que ce composé peut avoir des applications en tant qu'inhibiteur des microorganismes pathogènes⁶⁹.

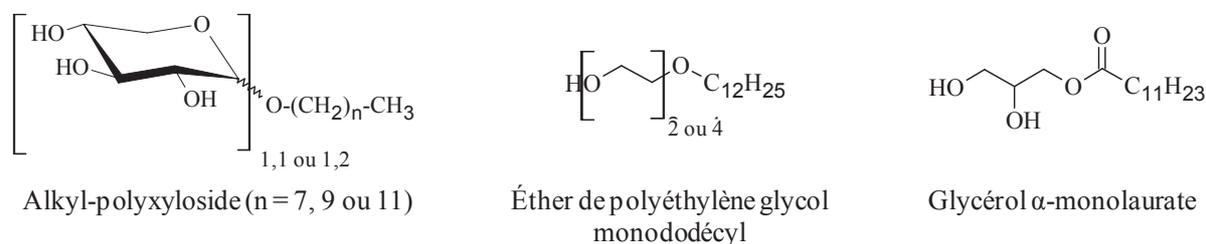


Figure I.23. Structures des tensioactifs non-ioniques utilisées dans l'étude

Ces trois types de surfactifs couvrent une large gamme de polarités ce qui fait d'eux de parfaits candidats pour la modification chimique et les changements de polarité induits. Néanmoins, la plupart de ces composés sont peu solubles dans des conditions standards de température et de pression. La succinylation peut être ici un moyen de faire évoluer la balance hydrophile-lipophile de manière à ce que ces tensioactifs au nombre d'hydroxyles estérifiables variables acquièrent des propriétés physiques et physico-chimiques intéressantes.

Dans la présente étude, nous rapportons la succinylation d'alkyl polyxylosides, d'éthers de polyéthylène glycol monododécyl et de glycéryl α -monolaurate. Le but de ce travail est d'étudier l'effet de la succinylation en comparant et en corrélant le $\log(P_{o/e})$ avec les propriétés physico-chimiques et la biodégradabilité de ces molécules.

3.1 Synthèses et purifications des tensioactifs succinylés

Le procédé de succinylation (Figure 24) des APX a été décrit dans une étude réalisée par B. Renault *et al.*⁷⁰ dont sont issus certains résultats physico-chimiques. Ce procédé a été adapté afin de le transposer à la succinylation d'autres tensioactifs. Les éthers de polyéthylène glycol

monododécyl succinylés ($C_{12}E_2S_1$ et $C_{12}E_4S_1$) et du glycéryl α -monolaurate disuccinylé ont été synthétisés en utilisant environ deux équivalents molaires d'anhydride succinique par fonction hydroxyle libre. Les mélanges réactionnels ont été mélangés mécaniquement et chauffés à 130 °C durant 3 à 5 heures sous pression atmosphérique sans solvant ni catalyseur. L'anhydride succinique résiduel a été éliminé par sublimation et précipitation dans le cyclohexane ou dans l'hexane dans le cas des éthers de polyéthylène glycol monododécyl succinylés. Dans le cas du glycéryl α -monolaurate disuccinylé, le tétrachlorure de carbone a dû être utilisé pour faire précipiter l'anhydride succinique compte tenu de la faible solubilité de ce tensioactif disuccinylé dans les hydrocarbures. La procédure est détaillée en partie expérimentale. Les rendements isolés sont reportés au tableau 6. Avec ce procédé, nous avons obtenus des puretés chimiques évaluées par RMN 1H , 98,4 % et 99,3 % pour $C_{12}E_2S_1$ et $C_{12}E_4S_1$, respectivement. En ce qui concerne le glycéryl α -monolaurate disuccinylé, la chromatographie en phase gaz a été utilisée pour déterminer un degré de succinylation proche de 1,9 et une pureté chimique atteignant 96,9 %. Les glycéryl α -monolaurate mono- et disuccinylés sont difficilement séparables. Seul l'HPLC donnait des résultats concluants. Cependant le composé disuccinylé était en partie dégradé par cette méthode (Tableau 3).

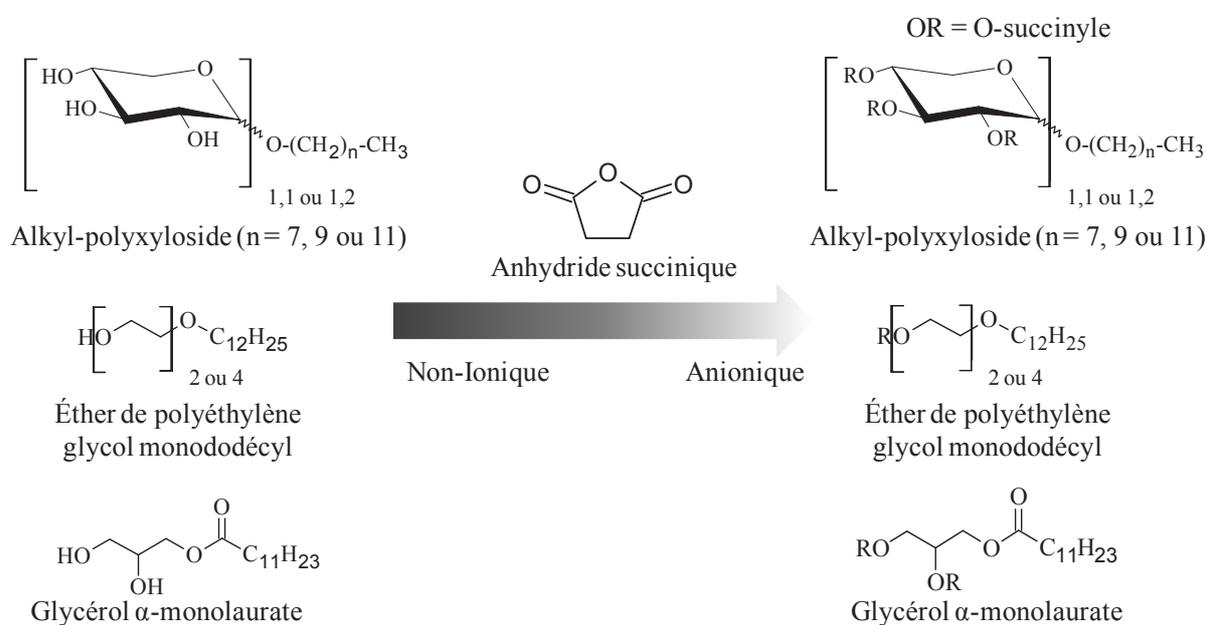


Figure I.24. Succinylation de tensioactifs non-ioniques

Tableau I.6. Degrés de succinylation, DS, rendements isolés, rapports molaires d'anhydride succinique/molécule (An. Succ/molécule) et temps de synthèse pour les différents composés succinylés

| Molécule de départ | | Rapport molaire An. Succ/molécule | Temps de synthèse | Pureté chimique (%) | Degré de succinylation (DS) |
|---|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------|---------------------|-----------------------------|
| Éther de diéthylène glycol monododécyl | C ₁₂ E ₂ | 1,97 | 3 h | 98,4 ^a | 1 |
| Éther de tétraéthylène glycol monododécyl | C ₁₂ E ₄ | 1,96 | 3 h | 99,3 ^a | 1 |
| Glycéril α -monolaurate | C ₁₂ Gly | 3,93 | 5 h | 96,9 ^b | 1,9 |

^a Pureté vérifié par RMN ¹H, ^b pureté vérifié par CPG

3.2 Relations structure/propriétés

Les points de Krafft et de trouble sont, comme expliqué précédemment, d'une importance pratique capitale puisqu'ils définissent les limites thermiques de haute solubilité d'un surfactif dans l'eau. La succinylation est un moyen efficace et pratique de rendre les agents de surface plus hydrophiles. Les points de Krafft, limites basses de solubilité et de trouble ont donc été mesurés pour les molécules avant et après succinylation. Les résultats sont reportés au tableau 7.

Les éthers de diéthylène glycol monododécyl (C₁₂E₂) et de tétraéthylène glycol monododécyl (C₁₂E₄) possèdent des points de troubles respectifs d'une température inférieure à 0 °C et de 4 °C⁵³ vérifiés expérimentalement. Le glycerol α -monolaurate est, quant à lui, à peine soluble en solution aqueuse. Ces composés n'ont pas de point de Krafft cependant comme l'eau gel en deçà de 0 °C, cette température définit la limite en dessous de laquelle ces tensioactifs ne sont plus solubles dans les conditions de l'expérience. Pour de telles molécules, la succinylation et donc le fait d'apporter un caractère anionique permet une gamme de température d'utilisation de 0 °C à 100 °C dans l'eau.

Dans le cas des alkyl polyxylosides (APX)⁷⁰, plus le composé est apolaire et plus le point de Krafft⁷¹ est élevé. L'élargissement de la gamme de température à laquelle ces tensioactifs peuvent être utilisés suite à une ou plusieurs succinylation(s) est dépendant du point de Krafft initial de ces molécules. Dans le cas d'APX₈ (*i.e.* un alkylpolyxyloside possédant une chaîne

carbonée à 8 atomes de carbone), une succinylation fait chuter le point de Krafft de 21 °C à une valeur inférieure à 0 °C alors que pour APX₁₂, cette valeur passe de 45 °C à 30 °C. Pour un degré de succinylation, DS, de 2,4 APX₁₂ (devenant APX₁₂S_{2,4}) aura une gamme d'utilisation comprise entre 0 °C et 100 °C.

Il est donc possible de conclure que l'impact de la succinylation est directement lié au point de Krafft du composé à succinylé. Plus le point de Krafft de ce dernier est élevé et plus le degré de succinylation devra être important pour garantir un abaissement suffisant de cette limite et donc une large gamme de température d'utilisation. Dans tous les cas, la diminution de la température définissant de le point de Krafft a été observée (jusqu'à la limite de 0 °C) après succinylation.

La concentration micellaire critique ou CMC est un facteur physico-chimique clé qui est influencé par la polarité de tensioactifs. Augmenter la polarité, et de ce fait le caractère hydrophile, tend généralement à faire augmenter la valeur de la CMC. Le greffage de groupements succinyles sur des molécules surfactives non-ioniques va par voie de conséquence faire augmenter la valeur de la CMC. Les mesures de tensions de surface ont été réalisées à pH 6 et à 25 °C sur les composés synthétisés. La tension de surface minimale ou γ_{CMC} a aussi été déterminée. Les résultats sont reportés au tableau 7. Ces données indiquent que la valeur de la CMC est plus ou moins impactée par la succinylation en relation avec leur polarité initiale (liée à la valeur de la CMC). Pour les composés fortement apolaires (ex. C₁₂E₂, C₁₂E₄ et APX₁₂) *i.e.* dont la valeur de la CMC est basse, une succinylation accroît drastiquement la valeur de la CMC. Cette dernière prend une valeur de 3 à presque 9 fois supérieure. Pour des tensioactifs, dont nous dirons que leur polarité est plus équilibrée (ex. APX₈ et APX₁₀), une succinylation ne change pas vraiment la valeur de la CMC. Dans ces cas, le facteur de multiplication applicable à la valeur initiale de la CMC est compris entre 0,9 et 1,1.

Il est important de noter que la succinylation n'altère pas l'activité de surface des tensioactifs car la γ_{CMC} des surfactifs non-ioniques et de leurs équivalents succinylés sont similaires et restent dans une gamme de 26 à 30 mN m⁻¹. Les tensioactifs succinylés sont donc généralement moins efficaces²⁴ mais tout aussi performants²³.

Les pouvoirs moussants ont été déterminés à pH 6 et en suivant la méthode Ross Miles (méthode statique). Les résultats du test sont retranscrits dans le tableau 7. Il est à noter que la stabilité des mousses à 20 min ne suit aucune tendance claire. L'effet de la succinylation sur la moussabilité des différents tensioactifs dépend aussi de la polarité initiale des tensioactifs. Dans le cas des composés fortement apolaires (ex. C₁₂E₂, C₁₂E₄ et APX₁₂) une succinylation accroît significativement la moussabilité. L'effet inverse peut être observé pour les composés les plus polaires (ex. APX₈ et APX₁₀).

Tableau I.7. Influence de la succinylation sur les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles de tensioactifs non-ioniques

| Composés ^a | Point de Krafft (°C) | CMC (x 10 ⁻² mmol L ⁻¹) | γ_{CMC} (mN m ⁻¹) | Temps de mouillage (s) | Moussabilité (mL) | Stabilité des mousses (%) |
|---|----------------------|--|---|------------------------|-------------------|---------------------------|
| C ₁₂ E ₂ | - | 2 (3 ^c) | 26,5 | 206 | 45 | 0 |
| C ₁₂ E ₂ S ₁ | < 0 | 20 | 29,6 | 10 | 300 | 0 |
| C ₁₂ E ₄ | - | 5 (6 ^c) | 28,5 | 17 | 35 | 0 |
| C ₁₂ E ₄ S ₁ | < 0 | 33 | 29,4 | 27 | 320 | 0 |
| C ₁₂ Gly | - | - | - | - | - | - |
| C ₁₂ GlyS _{1,9} | < 0 | 107 | 28,2 | 79 | 345 | 17 |
| APX ₈ ^b | 21 | 171 | 26,0 | 56 | 208 | 7 |
| APX ₈ S ₁ ^b | < 0 | 195 | 28,0 | 402 | 110 | 0 |
| APX ₈ S _{2,9} ^b | < 0 | 739 | 30,0 | > 3600 | 20 | 0 |
| APX ₁₀ ^b | 36 | 74 | 26,5 | 21 | 480 | 75 |
| APX ₁₀ S ₁ ^b | < 0 | 66 | 26,0 | 48 | 400 | 80 |
| APX ₁₀ S _{2,3} ^b | < 0 | 120 | 28,5 | 518 | 100 | 20 |
| APX ₁₂ ^b | 45 | 5 | 27,5 | 50 | 190 | 79 |
| APX ₁₂ S ₁ ^b | 30 | 15 | 26,5 | 32 | 430 | 84 |
| APX ₁₂ S _{2,4} ^b | < 0 | 42 | 28,0 | 208 | 200 | 0 |

^a S_n l'indice n indique le nombre moyen de succinylation, ^b selon la référence⁷⁰, ^c selon la référence⁷².

Les temps de mouillage des agents de surface ont été évalués *via* le test de Draves (test du coton tombant) à pH 6. Comme exprimé précédemment (Chapitre I.1.4.6.2) plus le temps de mouillage est faible et plus la capacité à mouiller le coton ou mouillabilité est importante. Il apparait que l'effet de la succinylation suit les mêmes tendances que pour les propriétés précédentes. Les surfactifs les plus polaires (ex. APX₈) ont une mouillabilité décroissante après succinylation alors que les tensioactifs les moins polaires (ex. APX₁₂) montrent eux des mouillabilités croissantes après modification chimique.

L'augmentation de la polarité *via* la succinylation met donc au jour la présence d'optimum pour les propriétés physico-chimiques (CMC) et fonctionnelles (moussabilité et mouillabilité) avec une amélioration importante de ces propriétés pour les tensioactifs les moins polaires.

3.3 Polarités et calculs relatifs

La polarité est une caractéristique intrinsèque d'une molécule ou d'un groupe chimique qui est liée à la répartition des charges électriques négatives et positives dans un dipôle électrique. La polarité d'une molécule ou d'une liaison chimique résulte essentiellement de la différence d'électronégativité entre les éléments chimiques dont ils se composent, de leur distribution dans l'espace et de la différence de charges qu'ils induisent. Une molécule ou une partie d'une molécule est considérée comme apolaire si ses charges sont distribuées symétriquement dans l'espace. À l'inverse, une répartition asymétrique des charges électriques confère un caractère polaire.

Une façon d'appréhender la balance de polarité est le $\log(P_{o/e})$ (Éq. 14). Il représente le logarithme du partage de la concentration d'une molécule entre le *n*-octanol et l'eau non-ionisée.

$$\log(P_{o/e}) = \log\left(\frac{[\text{Soluté}]_{\text{oc tan ol}}}{[\text{Soluté}]_{\text{eau}}}\right) \quad (\text{I.14})$$

Il a plusieurs applications telles que la prédiction des propriétés de transport des principes actifs pharmaceutiques à travers les membranes cellulaires et la détermination quantitative des relations structure-activité (QSARs) de ces dernières dans l'industrie pharmaceutique⁷³. Le $\log(P_{o/e})$ peut aussi servir à prédire la toxicité de certains polluants⁷⁴. En parfumerie, le coefficient de partage utilisé est celui entre l'eau et le dioxane. Ce dernier est défini comme

K_d et utilisé par Bonadeo *et al.* pour expliquer l'effet des parfums sur les émulsions et la corréler au HLB requis⁷⁵.

Le $\log(P_{o/e})$ est largement influencé par le pH dans le cas de composés ioniques. Le logarithme du coefficient de partage $\log(P)$ est alors appelé logarithme du coefficient de distribution ou $\log(D)$ (Éq. 15) lorsque le pH est une variable. Comme le $\log(P)$, le $\log(D)$ est proportionnel au caractère hydrophobe d'une molécule.

$$\log(D) = \log\left(\frac{P}{1 + 10^{pK_s - pH}}\right) \quad (I.15)$$

Des méthodes variées peuvent être exploitées pour déterminer le $\log(D)$. Les méthodes expérimentales décrites dans les normes OCDE 107, 117 et 123 sont les plus précises. Néanmoins, les molécules doivent être synthétisées et de nombreuses expériences doivent être réalisées dans le but de déterminer l'influence des différents paramètres tels que le pH, la polarité des solvants ou la température.

La modélisation mathématique prend alors le relais. Différents modèles mathématiques ont été développés dans le but d'appréhender la polarité des molécules. Il est admis qu'il existe deux types majeurs de prédictions mathématiques.

Le premier type est la prédiction basée sur l'atome. Cette méthode est fondée sur le paramétrage des contributions des différents atomes qui composent une molécule permettant ainsi de considérer un coefficient de partage en fonction des effets de l'environnement chimique des atomes à l'intérieur de la molécule et du solvant (ex. COSMO-RS⁷⁶).

Le second type de prédiction mathématique est la méthode fragmentaire. Ce modèle suppose que le coefficient de partage d'une molécule peut être estimé en faisant la somme de ses fragments moléculaires définis. Ces fragments sont composés d'un ou plusieurs atomes liés de manière covalente et ne se recouvrent pas dans la molécule. La relation fragmentaire de Leo et Hansch⁷⁷ corrigée par l'algorithme de Crippen⁷⁸ disponible sur ChemDraw[®] a été utilisée dans la présente étude.

Cette méthode donne des valeurs (Tableau 8) avec lesquelles il est possible de dessiner une cartographie (Figure 25) en deux dimensions du degré de succinylation des molécules en fonction de leurs polarités globales représentées par les valeurs de $\log(D)$. Ce dernier est

proportionnel au caractère apolaire d'une molécule. Pour les évaluations, le pH a été fixé à 6 pour des raisons pratiques. Il permet de tenir compte des propriétés fonctionnelles des tensioactifs présents (pH proche de celui de la peau). Les tests de moussabilité et mouillabilité sur lesquels s'appuie la majeure partie de la discussion et les approches mathématiques, notamment la désirabilité, se font donc à pH 6.

Les molécules sont classées selon trois catégories :

- Les molécules possédant une polarité équilibrée (détergents potentiels)
- Les molécules fortement polaires (hydrotropes potentiels)
- Les molécules fortement apolaires (émulsionnants potentiels)

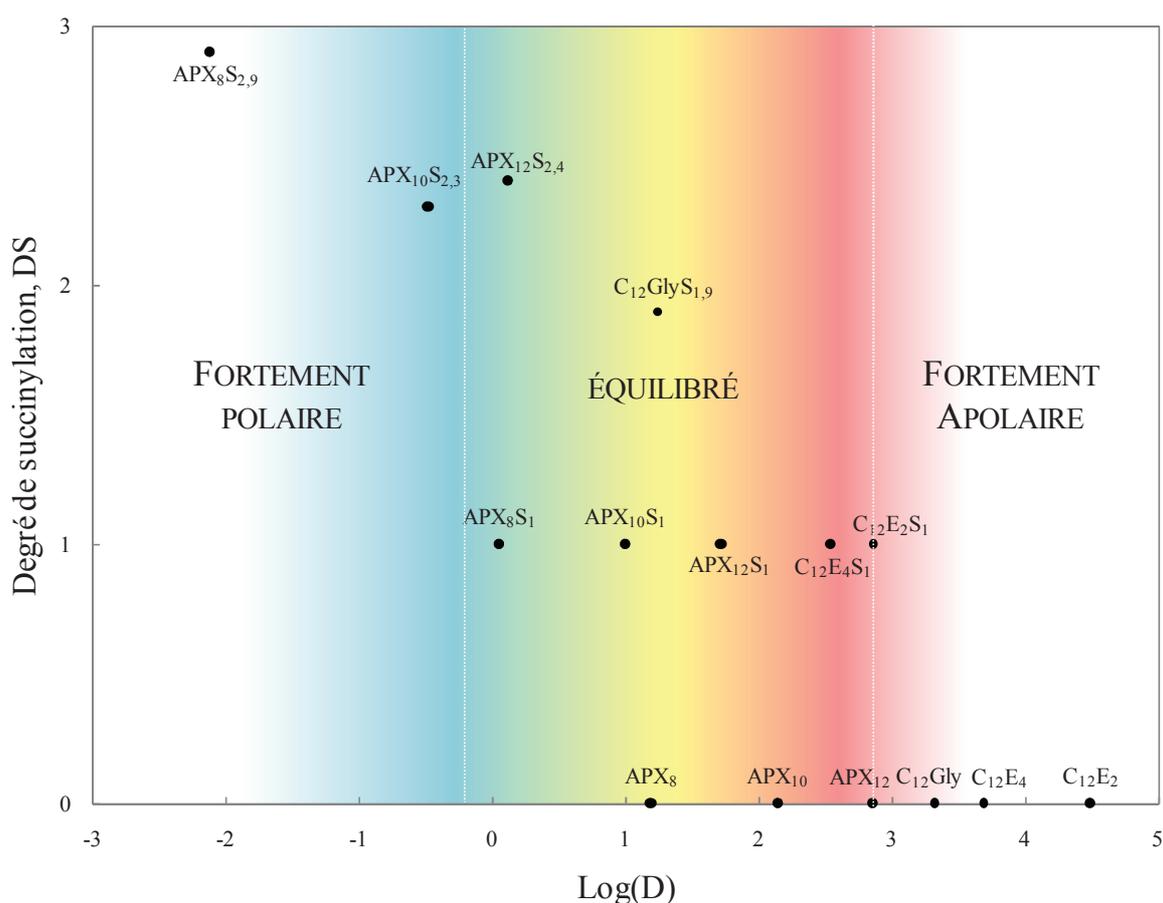


Figure I.25. Cartographie de la polarité représentée par le degré de succinylation (DS) en fonction de $\log(D)$ (logarithme du facteur de partage eau/octanol, à pH 6).

Tableau I.8. Polarités relatives exprimées par le log(P) et le log(D) à pH 6

| Composés | log(P) | log(D) (à pH 6) |
|-------------------------------------|---------------|----------------------------|
| C ₁₂ E ₂ | 4,49 | 4,49 |
| C ₁₂ E ₂ S | 3,89 | 2,85 |
| C ₁₂ E ₄ | 3,68 | 3,68 |
| C ₁₂ E ₄ S | 3,58 | 2,54 |
| C ₁₂ Gly | 3,31 | 3,31 |
| C ₁₂ GlyS _{1,9} | 3,11 | 1,03 |
| APX ₈ | 1,19 | 1,19 |
| APX ₈ S | 1,09 | 0,05 |
| APX ₈ S _{2,9} | 0,89 | -2,12 |
| APX ₁₀ | 2,14 | 2,14 |
| APX ₁₀ S | 2,04 | 1,00 |
| APX ₁₀ S _{2,3} | 1,91 | -0,48 |
| APX ₁₂ | 2,86 | 2,86 |
| APX ₁₂ S | 2,76 | 1,72 |
| APX ₁₂ S _{2,4} | 2,61 | 0,12 |

3.4 Tendances expliquées par la polarité

En suivant les valeurs du log(D), les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles ont été évaluées et projetées en fonction du degré de succinylation des différentes molécules.

Influence de la succinylation sur la solubilité expliquée par la polarité

Les résultats précédents ont montré que la modification de la polarité apportée par la succinylation impacte les limites de solubilité, les points de Krafft et de trouble. Les alkyl polyxylosides (APX) avec une valeur de log(D) inférieur 1,19 peuvent être utilisés à température ambiante (ex. APX₈). En dessous de cette valeur, pour des log(D) proche de 1, la gamme de température d'utilisation court de 0 °C à 100 °C sans besoin de formulation (ex. APX₁₀S₁).

Influence de la succinylation sur la CMC expliquée par la polarité

Les résultats qui précèdent ont aussi montré que la valeur de la CMC, à la différence de γ_{CMC} , est tributaire de la polarité que le degré de succinylation contribue à l'augmenter. Dans la figure 26, l'accroissement de la valeur de la CMC en fonction du degré de succinylation (DS) additionnel est exprimé en fonction du $\log(D)$ avant les succynylations additionnelles. L'accroissement de la valeur de la CMC en fonction du degré de succinylation (DS) est, comme noté en ordonnée, le nombre par lequel la valeur de la CMC a été multipliée après succinylation, divisé par le nombre de succynylations supplémentaires pour l'obtenir (ex. de APX₈S₁ à APX₈S_{2,9} il y a DS additionnel de 1,9). Ce traitement mathématique exprime l'impact de la succinylation sur la valeur de la CMC en fonction de la polarité d'un composé avant la ou les succinylation(s) additionnelle(s). Dans notre cas d'étude, le degré de succinylation additionnel à prendre en compte peut varier de 1 à 1,9.

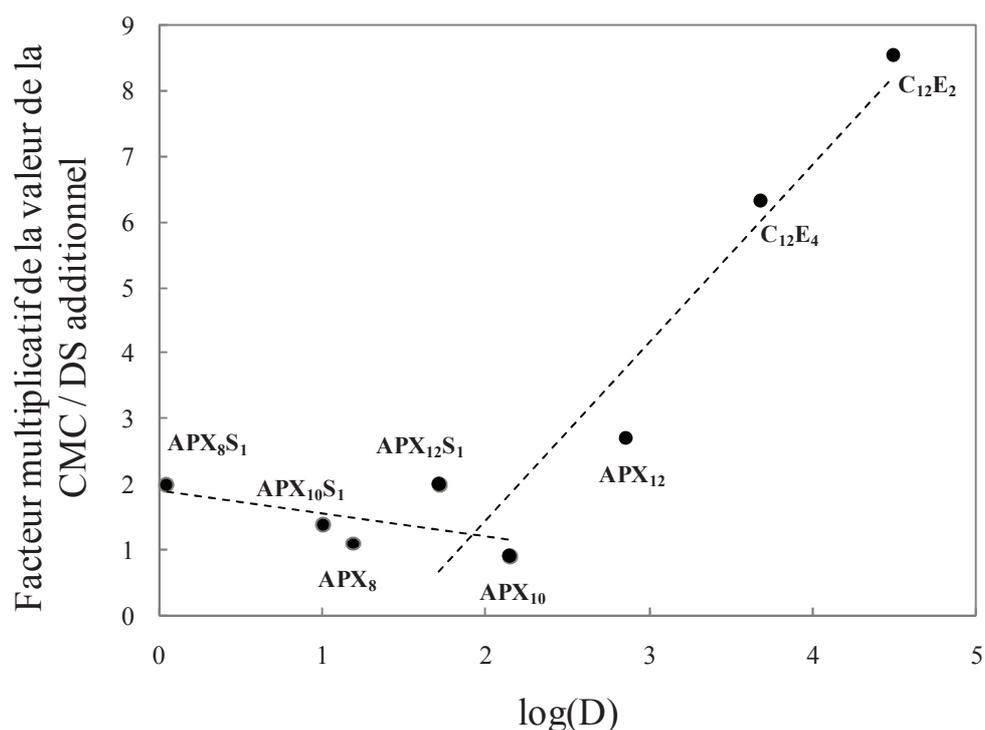


Figure I.26. Droites représentant l'évolution du facteur multiplicatif de la valeur de la CMC divisé par le degré de succinylation additionnel (DS) en fonction du $\log(D)$ avant la/les succinylation(s) additionnelle(s)

Ces résultats soulignent le fait que d'un côté si le $\log(D)$ (représentant l'apolarité) d'un tensioactif est proche de 1, la valeur de la CMC ne va pas être drastiquement affectée si le degré de succinylation est considéré. C'est le cas de APX₈ dont la valeur de la CMC a été multiplié par 1,1 quand il a été succinylé une fois *i.e.* dans le cas de APX₈S₁. Pour des valeurs de $\log(D)$ élevées *i.e.* des composés plus hydrophobes, les valeurs de CMC augmentent plus fortement. C'est le cas de C₁₂E₂ dont cette valeur est multipliée par 8,6 pour un DS additionnel de 1.

Influence de la succinylation sur les propriétés fonctionnelles expliquée par la polarité

Dans le but d'expliquer les tendances des résultats relatifs au temps de mouillage et à la moussabilité, les dits résultats ont aussi été exprimés en fonction d'une polarité décroissante ($\log(D)$) et sont représentés dans la figure 27. Des courbes de tendances ont été dessinées dans le but de souligner la façon dont les propriétés fonctionnelles évoluent en fonction de la polarité. Il faut souligner le fait que dans le cas de la moussabilité, deux points expérimentaux ($x = 4,49$ and $1,19$) ont été exclus du panel pour obtenir un meilleur coefficient de régression ($R^2 = 0,905$). Les temps de mouillage sont optimaux (atteignent des minima numériques) autour de $\log(D) = 3$ et la moussabilité (optima numériques) quand le $\log(D)$ se situe entre 1 et 2. Une approche vers les deux optima applicatifs peut dès lors être dessinée par un traitement mathématique considérant la désirabilité.

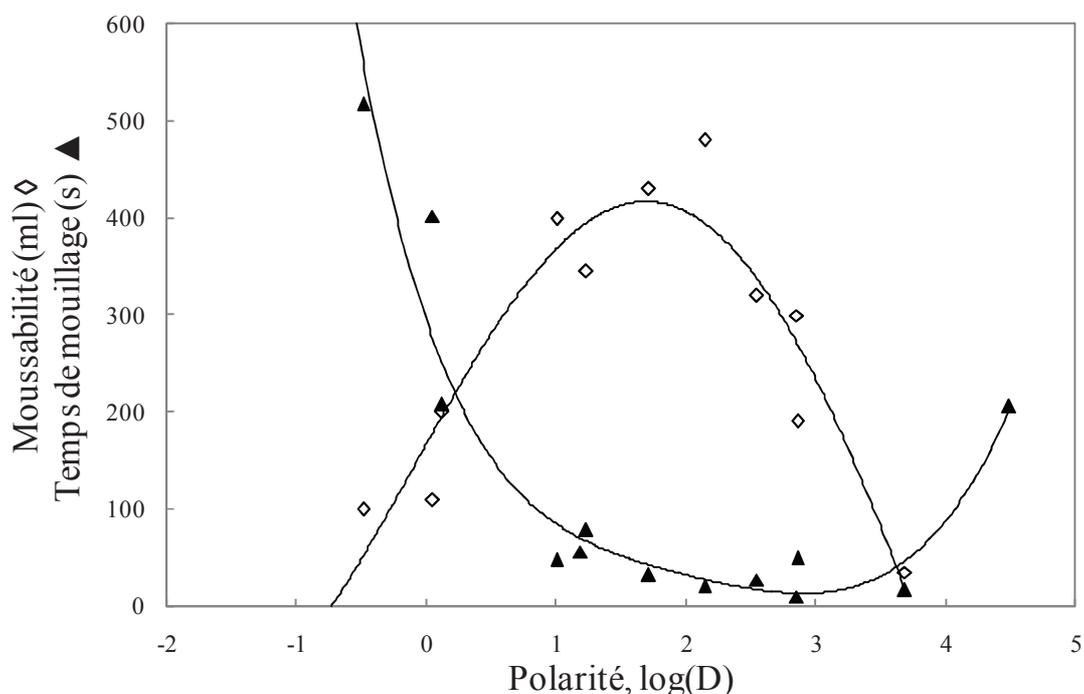


Figure I.27. Moussabilité (◇) et temps de mouillage (▲) en fonction de la polarité ($\log(D)$)

3.5 Désirabilité, approche de l'optimum

La désirabilité est un concept défini par Harrington⁷⁹ et par Derringer et Suich⁸⁰. L'idée de désirabilité repose sur le fait que le développement de produits nécessite de trouver un ensemble de conditions (variables mathématiques, X) qui engendre le produit le plus souhaitable (désirable) en termes de caractéristiques (réponses mathématiques, Y).

Les procédures utilisées pour résoudre ce problème impliquent généralement trois étapes. La première étape consiste à développer des modèles mathématiques permettant la prédiction des réponses (Y) en fonction des variables X. La seconde étape consiste à rechercher les niveaux des variables produisant simultanément les réponses les plus souhaitables prévues par les modèles. La troisième et dernière étape (étape de notation) est la transformation de toutes les réponses obtenues à partir de différentes échelles de mesure (ml, s, *etc.*) en réponses extraites d'une échelle identique de désirabilité dimensionnelle. Les valeurs des fonctions de désirabilité sont comprises entre 0 et 1. La valeur de 0 est attribuée lorsque les facteurs conduisent à une réponse inacceptable (non désirable) et celle de 1 lorsque la réponse représente la performance maximale désirée pour les facteurs considérés (Figure 28). Certaines caractéristiques ou réponses peuvent avoir plus ou moins d'importance. Afin de les hiérarchiser, il faut les pondérer. Il est de fait possible d'appliquer des coefficients d'importance en puissance (Éq. 16) avec A et B, les coefficients d'importance des fonctions Y₁ et Y₂ ayant passé l'étape de notation. Dans cette équation, D est la désirabilité. C'est la fonction qui combine les résultats des réponses Y₁ et Y₂.

$$D = f(Y_1^A \cdot Y_2^B) \quad (I.16)$$

Dans le cas présent, le but est de concevoir un tensioactif mouillant et moussant. Il est donc important d'optimiser ces deux paramètres à la fois dans la mesure du possible. Il n'y a qu'une seule variable X. C'est la polarité, représentée par le log(D) à pH 6. Les réponses évaluées (Y) sont au nombre de deux, la moussabilité et le temps de mouillage. Ces deux réponses sont considérées comme d'importance égale. A et B (cf. Éq. 16) sont donc égaux et valent donc 1 (Éq. 17).

$$D = f(Y_{\text{moussabilité}} \cdot Y_{\text{mouillage}}) \quad (I.17)$$

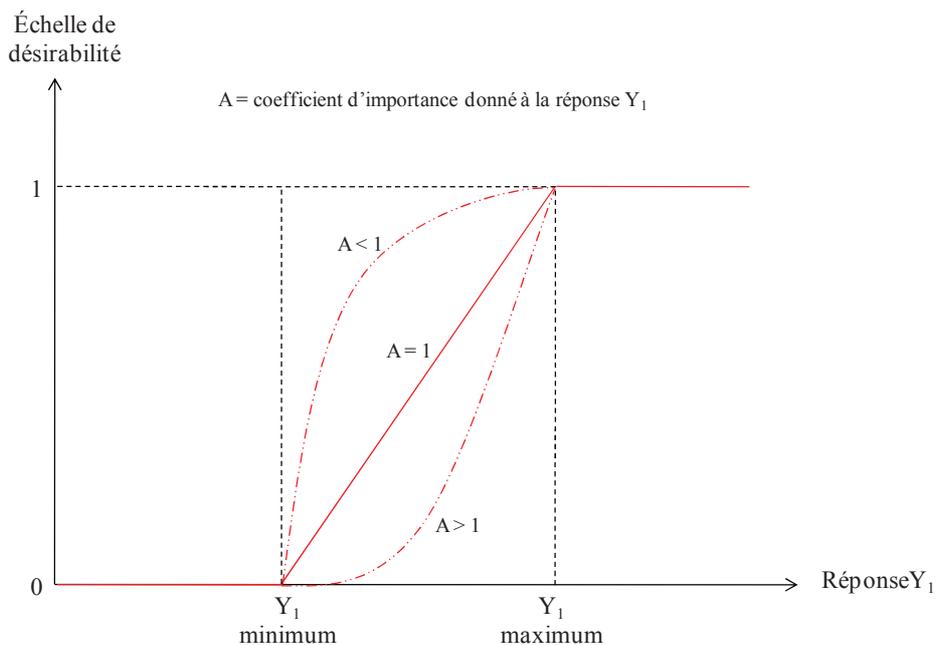


Figure I.28. Désirabilité d'une réponse Y_1 avec un coefficient d'importance (A) variable

En accord avec les courbes de tendances tracées (Figure 27), des fonctions associées aux résultats expérimentaux pour la moussabilité et le temps de mouillage ont été établies à l'aide du logiciel Excel. Le détail de ces équations est donné en partie expérimentale. Ces fonctions ne peuvent pas être utilisées en tant que telles. En effet, une échelle de notation doit être implémentée à chaque résultat de chaque réponse (moussabilité et temps de mouillage) de manière à ce que la meilleure réponse possible soit égale à 1 et la moins bonne possible à 0 (Étape de notation). La notation est aussi détaillée dans la partie expérimentale. Le résultat du traitement mathématique appliqué à la moussabilité, au temps de mouillage et à la multiplication des réponses des courbes *i.e.* la courbe de désirabilité, est représenté dans la figure 29 (Processus décrit en partie expérimentale). La courbe associée à la fonction de désirabilité est représentée seule dans la figure 30.

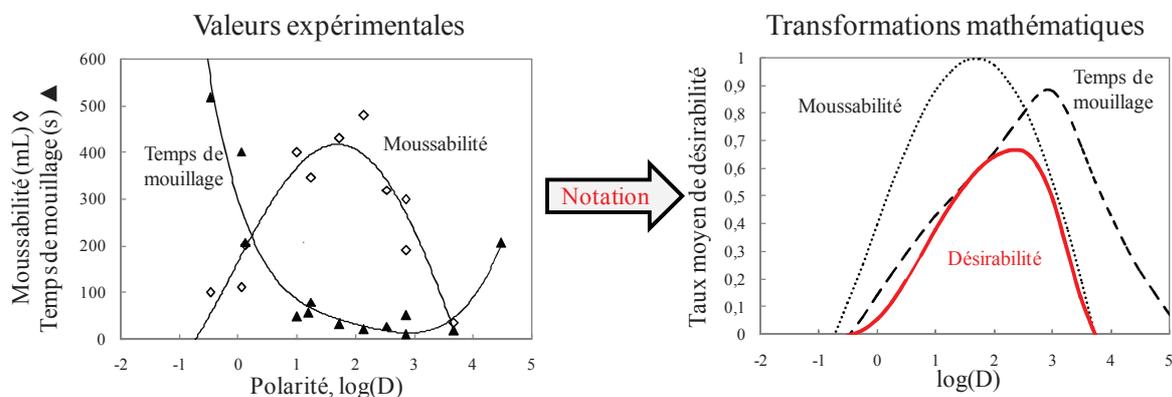


Figure I.29. Résumé des traitements mathématiques associés à la désirabilité

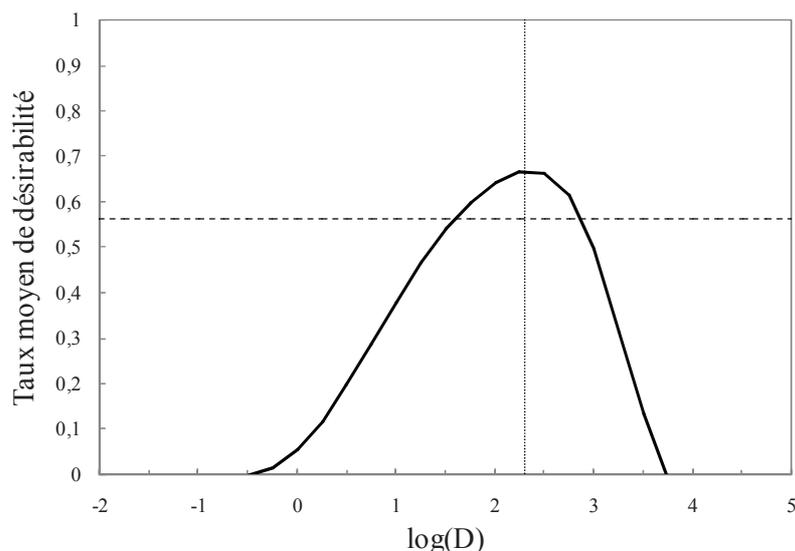


Figure I.30. Fonction de désirabilité appliquée à la moussabilité et au temps de mouillage

La ligne horizontale représente la limite du taux 0,57 et la ligne verticale, l'optimum à $\log(D) = 2,3$

Selon cette courbe (Figure 30), l'optimum de polarité qui permet d'obtenir à la fois la meilleure moussabilité et le meilleur temps de mouillage dans ce système expérimental large est $\log(D) = 2,3$ avec une note globale de 0,67 et des notes moyennes multipliées de 0,82 *i.e.* une moussabilité moyenne couplée à un temps de mouillage moyen équivalents à respectivement 341 ml et 16 s. Autour de cette valeur, il est possible de trouver les tensioactifs avec les meilleures propriétés fonctionnelles possibles (ex. APX₁₀). Une fenêtre optimale de polarité a aussi été définie comme l'ensemble des valeurs obtenant une note supérieure à 0,76 pour chaque propriété ce qui donne une note globale supérieure à 0,57 pour la désirabilité (0,1 points de moins que la désirabilité maximale du système). Une ligne horizontale a été dessinée à $y = 0,57$. Cette dernière coupe la courbe de désirabilité en deux points qui encadrent l'intervalle [1,65; 2,85]. Dans cet intervalle, les surfactifs sont supposés avoir des propriétés moyennes de moussabilité supérieures à 314 ml et de temps de mouillage inférieur à 21 s. Les quatre tensioactifs dans cette zone sont APX₁₀ qui respecte parfaitement ces valeurs, C₁₂E₄S₁ et C₁₂E₂S₁ dont les propriétés fonctionnelles sont proches de celles attendues et APX₁₂S₁ dont la forte moussabilité compense son temps de mouillage légèrement plus bas.

Comme expliqué précédemment, la succinylation fait varier le $\log(D)$. Cette variation est d'environ une unité par unité succinyle ajoutée à pH 6. En fonction des propriétés souhaitées et du nombre de succynylations possibles par molécule, il est dès lors possible de modifier les molécules les moins polaires pour atteindre une zone proche de $\log(D) = 2,3$.

3.6 Biodégradabilité

La biodégradabilité de composés exprime la capacité de microorganismes à dégrader une molécule ou un mélange de molécules. Elle représente une donnée importante car elle est liée à la persistance des produits de synthèse dans l'environnement. Selon la réglementation européenne REACH d'enregistrement, d'évaluation et d'autorisation des produits chimiques (Réglementation (EC) No 1907/2006), les nouveaux composés chimiques doivent faire l'objet de tests sur la biodégradabilité ultime pour pouvoir être mis à marché. De ce fait, la biodégradabilité (%B) d'une série de tensioactifs succinylés, couvrant toute la cartographie de la polarité décrite précédemment, a été évaluée. Les résultats. sont reportés au tableau 9.

Tableau I.9. Biodégradabilité (%) périodes de latence de surfactifs succinylés

| Composés | log(D) (à pH 6) | Période de latence %B < 10 % (jours) | | |
|---|--------------------|---|-------------------|-------------------|
| | | %B à 10 jours Après que les 10 % soient atteints | %B après 10 jours | %B après 28 jours |
| C ₁₂ E ₄ | 3,68 | 2 | 60 ± 1 | 84 ± 1 |
| C ₁₂ E ₄ S ₁ | 2,54 | 1 | 47 | 76 |
| C ₁₂ Gly | 3,31 | 1 | 57 ± 8 | 83 ± 1 |
| C ₁₂ GlyS _{1,9} | 1,03 | 3 | 73 ± 1 | 79 ± 1 |
| APX ₈ S ₁ | 0,05 | 3 | 57 ± 9 | 77 ± 11 |
| APX ₁₀ S ₁ | 1,00 | 3 | 57 ± 7 | 75 ± 2 |
| APX ₁₂ S _{2,4} | 0,12 | 2 | 63 ± 19 | 95 ± 9 |

Premièrement, il est important de noter que tous les tensioactifs testés sont reconnus comme facilement biodégradables après 28 jours selon le test OCDE 301 F puisque tous les résultats sont supérieurs à 60 %. La période de latence correspond à la phase qui commence au tout début de l'expérimentation et se termine quand les microorganismes du milieu sont acclimatés. Cette période se termine donc quand le degré de biodégradation de la substance chimique atteint un niveau détectable *i.e.* 10 % dans le test présent. Ces périodes sont courtes et similaires ce qui démontre que les molécules succinylées testées sont non-toxiques pour ces microorganismes. Les composés les plus biodégradables sont ceux dont la polarité est distante des zones optimales de moussabilité et surtout de mouillabilité *i.e.* APX₁₂S_{2,4}, C₁₂E₄ et

C₁₂Gly. Ces agents de surfaces sont rapidement assimilés par le biotope et facilement dégradés.

Enfin, les composés dont le degré de succinylation est le plus élevé ($DS \geq 1,9$) *i.e.* C₁₂GlyS_{1,9} et APX₁₂S_{2,4} montrent une bonne biodégradabilité à 10 jours après la période de latence ce qui n'est pas le cas pour les tensioactifs dont le DS est égal ou inférieur à 1 et qui ont la même valeur de polarité. APX₈S₁ et APX₁₂S_{2,4} ont des valeurs de polarités similaires (respectivement, $\log(D) = 0,05$ et $0,12$). Néanmoins, la biodégradabilité des APX₁₂S_{2,4} est bien meilleure que celle de APX₈S₁ au cours du temps d'évaluation. La présence de motifs succiniques augmente donc la biodégradabilité à polarité constante. Ce phénomène peut être dû à la présence plus importante de fonctions esters pour une même quantité de produit. Or, il est décrit dans la littérature que les fonctions facilement hydrolysables telles que les liaisons amide, ester, anhydride, urée, uréthane ou acétal sont largement présentes dans les polymères biodégradables⁸¹.

Conclusion

L'acide succinique est un diacide polyvalent à quatre atomes de carbone utilisé dans de nombreuses applications (biopolymères, modificateur de polarité, *etc.*). Il est approuvé par l'agence fédérale américaine des produits alimentaires et médicamenteux (FDA), peut être bio-sourcée et produit de manière industrielle. Il est aussi possible de la transformer en anhydride succinique *via* différentes voies. C'est dans ce cadre que des tensioactifs non-ioniques ont été modifiés par ajout de groupements succinyles. Ils ont été synthétisés en une étape sans solvant ni catalyseur en utilisant l'anhydride succinique. Les dérivés succinylés ont ensuite été purifiés donnant des puretés chimiques supérieures à 96,9 % avant utilisation. Les propriétés physiques, physico-chimiques et fonctionnelles des composés ont été évaluées avant et après succinylation et en fonction de leurs degrés de succinylation (DS).

En ce qui concerne les propriétés physiques, il a tout d'abord été montré pour tous les tensioactifs évalués que leur gamme de température d'utilisation, *i.e.* la gamme de température comprise entre le point de Krafft et le point de trouble, était plus étendue pour les composés succinylés que pour leurs équivalents non-succinylés dans l'eau. Néanmoins, plus le point de Krafft des tensioactifs est élevé et plus le degré de succinylation devra être important pour garantir une large gamme.

Les propriétés physico-chimiques sont aussi grandement impactées par la succinylation. Tout d'abord, il est important de remarquer que la succinylation n'altère pas l'activité de surface des tensioactifs car les tensions de surface obtenues au-delà de la CMC (γ_{CMC}) des surfactifs non-ioniques et de leurs équivalents succinylés sont similaires et restent dans une gamme de 26 à 30 mN m⁻¹. À l'inverse, les valeurs de CMC des composés succinylés sont généralement plus grandes que pour les composés de départ. Cette valeur de la CMC augmente drastiquement après succinylation si le degré de succinylation (DS) est important ou si le tensioactif de départ est très peu polaire. Les surfactifs succinylés sont donc généralement moins efficaces mais tout aussi performants que leurs dérivés non-succinylés.

L'étude des propriétés fonctionnelles a encore une fois montré que les effets de la succinylation sur la moussabilité et la mouillabilité des différents tensioactifs dépendent aussi de la polarité initiale des tensioactifs. Des composés fortement apolaires (ex. C₁₂E₂, C₁₂E₄ et APX₁₂) obtiennent des propriétés fonctionnelles nettement améliorées après une succinylation alors que des tensioactifs plus polaires (ex. APX₈ et APX₁₀) voient leurs propriétés fonctionnelles clairement dégradées par une succinylation.

Les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles ont ensuite été couplées dans une étude mathématique afin de pouvoir évaluer plus facilement l'influence des changements de polarité induits par l'addition de groupements succinyles sur une large gamme de molécules tensioactives. L'incrément de polarité apporté par un groupe succinyle à pH 6 a été évalué à 1. À travers l'approche de la fonction de désirabilité, les prédictions mathématiques ont été corrélées aux propriétés pour trouver un optimum de polarité à $\log(D) = 2,3$. Ainsi il devient possible de concevoir des tensioactifs avec des propriétés physico-chimiques optimales en ciblant un nombre de succinylations. Pour les tensioactifs étudiés dans ces travaux, les meilleures propriétés physico-chimiques ont été obtenues dans un intervalle de polarité ou de $\log(D)$ de [1,65; 2,85].

Les tests de biodégradabilité illustrent le fait que les composés succinylés sont biodégradables et que la succinylation tend à accroître la biodégradabilité de composés à polarité comparables.

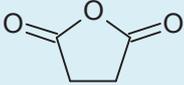
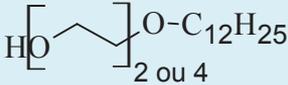
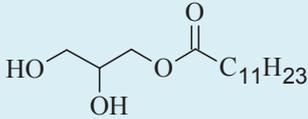
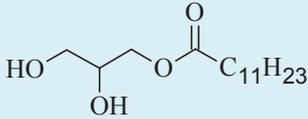
Dans le cadre d'une législation des produits chimiques de plus en plus contraignante dans les domaines cosmétique et l'agro-alimentaire, l'acide succinique et sa forme-activée représentent un parfait compromis pour une utilisation comme modificateur de polarité.

Partie expérimentale

1 Chimiques utilisés

Tous les solvants et produits chimiques sont commerciaux et utilisés comme reçus. L'octanol, le décanol et le dodécanol ont été achetés chez Cognis et le xylose chez Danisco. L'anhydride succinique a été fourni par ACROS. Les autres composés sont décrits dans le tableau 10.

Tableau I.10. Réactifs utilisés durant les synthèses

| Nom courant | Anhydride succinique (AnS) | C ₁₂ E ₂ | C ₁₂ E ₄ | Monolaurine (C ₁₂ Gly) |
|---------------------------|---|--|---|---|
| Numéro CAS | 108-30-5 | 3055-93-4 | 5274-68-0 | 142-18-7 |
| Autres dénominations | dihydro-2,5-furandione, oxyde de succinyl, anhydride butanedioïque | Éther de diéthylène glycol monododécyl | Éther de tétraéthylène glycol monododécyl | Glycérol α -monolaurate |
| Formule brute | C ₄ H ₄ O ₃ | C ₁₆ H ₃₄ O ₃ | C ₂₀ H ₄₂ O ₅ | C ₁₅ H ₃₀ O ₄ |
| Formule chimique |  |  |  |  |
| Pureté % | 99 | 95 | 98 | 98 |
| MM (g mol ⁻¹) | 100,07 | 274,44 | 362,54 | 274,4 |
| T _{fus.} (°C) | 119,6 | 16 | 20 | 63 |
| T _{éb.} (°C) | 261 | 162 | 185 | 186 |
| Densité | 1,503 | 0,9 | / | / |
| Solubilité | Soluble dans CHCl ₃ , CCl ₄ et les alcools Très peu soluble dans H ₂ O et l'éther | Soluble dans CHCl ₃ , EtOH, CH ₂ Cl ₂ et l'éther | Soluble dans CHCl ₃ , EtOH, CH ₂ Cl ₂ et l'éther | Soluble dans CHCl ₃ , EtOH, CH ₂ Cl ₂ et l'éther |
| Fournisseur | ACROS | TCI | TCI | TCI |

2 Matériel instrumental et méthodes d'analyse

2.1 Spectroscopie RMN ^{13}C et ^1H

Les spectres RMN ^{13}C et ^1H ont été réalisés au moyen des spectromètres de 300 MHz, sur Bruker Avance 300 équipés d'une sonde QNP. Les solvants utilisés sont CD_3OD et CDCl_3 .

2.2 Chromatographie phase gaz (CPG)

Appareillage

L'appareil utilisé est un chromatographe SHIMADZU GC-14B. Deux voies peuvent être utilisées sur l'appareil mais seule la voie 1 a été utilisée dans le cadre de ce projet puisque les programmes d'analyses sont spécifiques à cette voie.

Les expériences ont été réalisées avec un équipement composé de :

- Une colonne capillaire CP-sil 13CB (Varian) avec un diamètre intérieur de 0,32 mm, une épaisseur de 1,2 μm pour une longueur de 25 m. La nature de la phase est la suivante : 14% phényle, 86% diméthylsiloxane, la polarité étant décrite comme « médium »
- Un détecteur à ionisation de flamme

Et des conditions spécifiques telles que :

- Le gaz vecteur (Hélium) à 50 kPa.
- Le débit et la température de l'injecteur varient suivant le dosage effectué.

Protocole de dérivation des échantillons

Ce protocole est initialement utilisé pour le dosage des sucres mais peut aussi s'appliquer à nos composés. Les sucres cristallisés sont extrêmement stabilisés dans les phases solides et liquides par un réseau de liaisons hydrogène, puisque chaque hydroxyle peut être éventuellement donneur ou accepteur. La destruction totale du réseau n'est pas possible à des températures inférieures à celle où s'amorce la décomposition de la molécule. Les sucres sont indistillables. La substitution de tous les hydrogènes acides par le groupement $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ supprime toute possibilité de liaison hydrogène. L'accumulation de groupements méthyle à la périphérie donne à la molécule la forme approximative d'une boule limitée par 45 atomes d'hydrogène neutres (cas du glucose), de cohésion minimale. Bien que considérablement alourdie, la molécule devient volatile. On peut ainsi séparer rapidement les dérivés persilylés par chromatographie gazeuse.

La réaction impliquée est la suivante :



Cette réaction est complète après 5 min à température ambiante.

Les réactifs sont les suivant :

- 1-Docosanol
- Pyridine anhydre (ACROS, 99 +%)
- 1,1,1,3,3,3-Hexaméthylidisilazane (HMDS) (ACROS, 98 %)
- Chlorotriméthylsilane (CITMS) (ALDRICH, 98 %)
- Tert-butylméthyléther (TMBE) (ACROS, 99 %)

Les échantillons se font de la manière sus-décrite :

- Dans un ballon de 50 ml peser environ exactement 250 mg de produit
- Ajouter environ exactement 110 mg de 2-docosanol

Déroulement de la silylation

- Introduire 10 ml de pyridine anhydre puis refermer le ballon
- Evaporer sous vide à 55 °C
- Reprendre le résidu avec 10 ml de pyridine anhydre
- Fermer et mettre sous agitation magnétique
- Lorsque tout est solubilisé, ajouter dans cet ordre 5 ml de HMDS et 3 ml de TMSCl
- Fermer et mettre sous agitation magnétique environ 10 min
- Evaporer la pyridine sous vide à 55 °C en piégeant les vapeurs (on prendra le soin d'ouvrir le robinet lentement pour ne pas envoyer de pyridine dans la pompe primaire)
- Reprendre avec 6 ml de TBME et filtrer sur plissé.

La solution est prête pour l'injection.

Programmes de température

Lors de l'étude, deux programmes de température ont été utilisés (Figure 31).

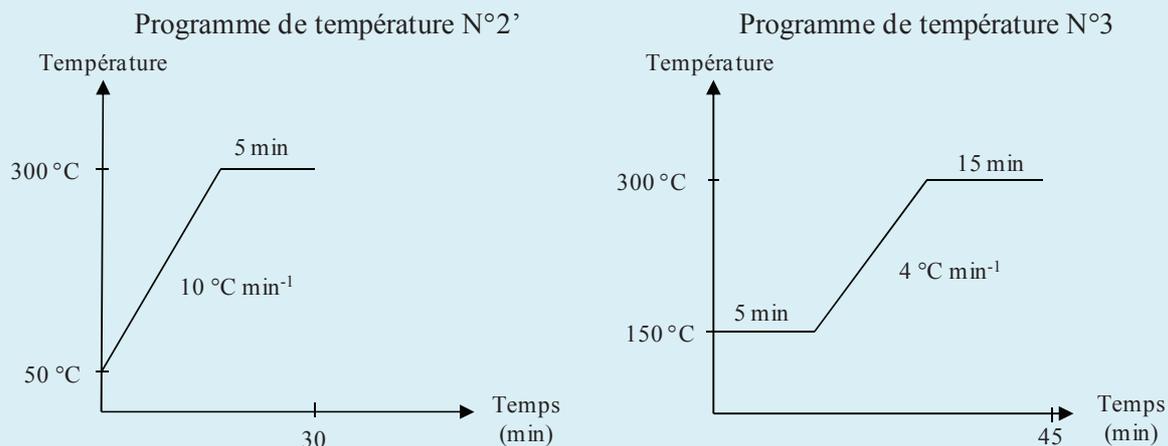


Figure I.31. Programmes de température 2' et 3

Le programme N°2' a été mis au point spécialement pour l'analyse de l'acide et l'anhydride succinique présents dans nos échantillons avec comme étalon interne le 1-docosanol. Le programme N°3 est utilisé pour les molécules aux points d'ébullition les plus élevés.

Temps de rétention

Les temps de rétention sont répertoriés en fonction du programme et de la molécule (Tableau 11).

Tableau I.11. Temps de rétention des différents composés

| Composés silylés | Temps de rétention | |
|---------------------------------------|--------------------|-------------|
| | Programme 2' | Programme 3 |
| C₁₂E₂ | 14,596 | 11,371 |
| C₁₂E₂S | 19,542 | 23,859 |
| C₁₂E₄ | 18,913 | 22,268 |
| C₁₂E₄S | 23,188 | 32,139 |
| C₁₂Gly | 15,742 | 14,267 |
| C₁₂GlyS | 28,699 | 25,470 |
| C₁₂GlyS₂ | / | 34,133 |
| 1-docosanol non-silylé | 17,857 | / |
| 1-docosanol | 18,497 | 21,410 |
| | 5,757 | |
| Anhydride succinique | 6,172 | / |
| | 71643 | |

Dosage de l'anhydride succinique

La méthode choisie est celle de l'étalon interne (1-docosanol). La droite obtenue est présentée en figure 32. Cet étalonnage a été effectué programme N°2'.

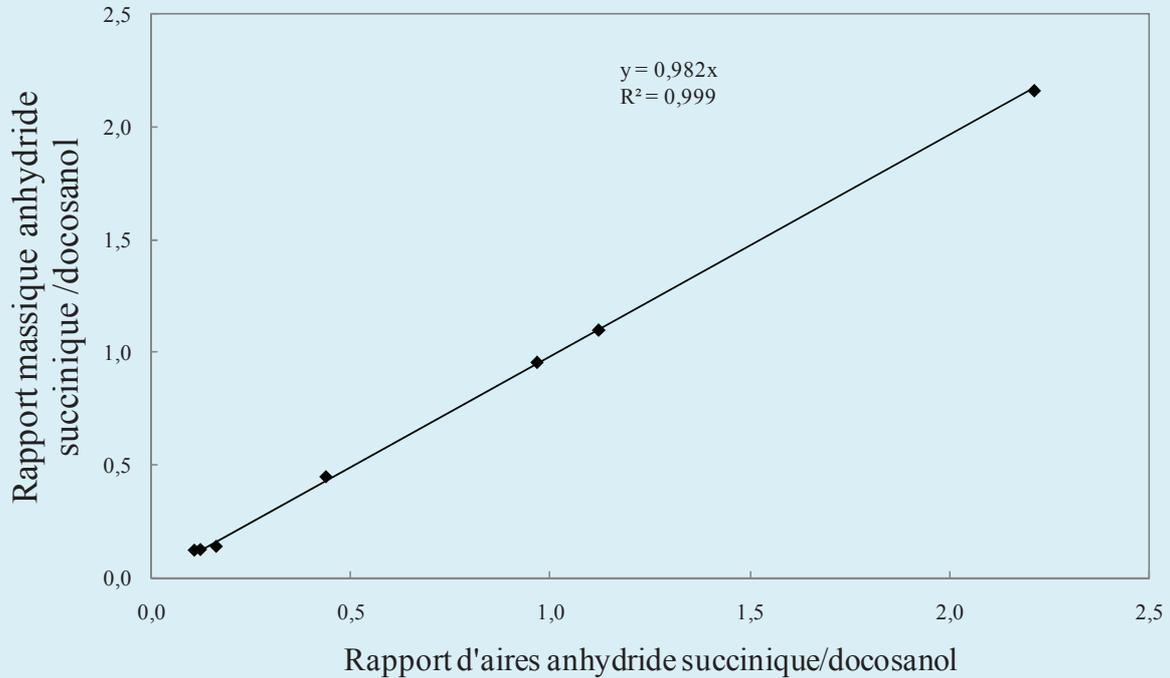


Figure I.32. Dosage de l'anhydride succinique (programme de température N°2')

Détermination du rapport di/mono succinylés pour la monolaurine

Ces calculs sont effectués à partir des chromatogrammes obtenus en programme de température N°3 (monolaurine) :

$$\text{Rapport des masses : } R = \frac{m_{\text{éch}}}{m_{\text{do cos anol}}}$$

$$\text{Aire docosanol : } I_{\text{doco}}$$

$$\text{Pondération : } I_{\text{doco}} \times R$$

$$\text{Aire monosucc : } I_{\text{mono}} \text{ et aire disucc : } I_{\text{disucc}}$$

$$\text{Pondération : } \frac{I_{\text{mono}}}{R} \text{ et } \frac{I_{\text{di}}}{R}$$

$$\text{Rapport di/mono: } \frac{I_{\text{di}}/R}{I_{\text{mono}}/R} \text{ soit } \frac{I_{\text{di}}}{I_{\text{mono}}}$$

2.3 Chromatographie sur couche mince

Les plaques utilisées sont les ALUGRAM SIL G (Macherey-Nagel). Il s'agit de couches de 0,20 mm de gel de silice 60. Les dimensions initiales des plaques sont 20 x 20 cm mais sont modifiées en fonction du nombre d'échantillons à analyser.

Les substances à analyser sont déposées à l'aide d'un capillaire de 20 μ L. Différents éluants ont été testés afin d'optimiser la séparation des produits. Des mélanges $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOH}$ et $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ ont été choisis en fonction des produits analysés. Des révélateurs ont été sélectionnés en fonction des substrats analysés⁸².

- Pour C_{12}E_2 , C_{12}E_4 et leurs dérivés succinylés : mélange EthOH/ H_2SO_4 (95/5)
- Pour la monolaurine et ses dérivés : Bleu de bromophénol

3 Synthèses, purifications et analyses des tensioactifs succinylés

3.1 Synthèses

13,3 mmoles d'alcool et 26,2 mmoles (2,6 g) d'anhydride succinique sont introduits dans un ballon mono-col de 100 ml surmonté d'un réfrigérant. Le ballon est ensuite plongé dans un bain d'huile à la température souhaitée (130 °C) sous agitation magnétique durant 3 à 5 heures sous-pression atmosphérique sans solvant ni catalyseur.

Ce protocole a été appliqué à C_{12}E_2 (3,65 g), C_{12}E_4 (4,8 g) et la monolaurine dans des proportions doublées car il y a deux fonctions alcools (3,65 g de monolaurine et 5,2 g d'anhydride succinique).

3.2 Purifications

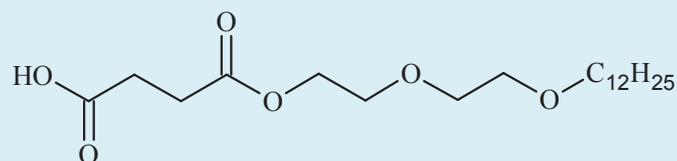
L'anhydride succinique résiduel a été retiré par sublimation en fin de réaction à une température de 130 °C. L'anhydride n'ayant pas réagi se sublime normalement à cette température. Une certaine quantité reste soluble dans les produits succinylés et doit donc être purifié. Différentes techniques chromatographiques (chromatographie éclairée sur gel de silice) ont été utilisées cependant la précipitation reste la plus simple et la plus efficace notamment en ce qui concerne la non-dégradation des produits succinylés.

La précipitation s'est faite dans le cyclohexane ou dans l'hexane dans le cas des éthers de polyéthylène glycol monododécyl succinylés.

Pour la purification du glycéryl α -monolaurate disuccinylé, le tétrachlorure de carbone a dû être utilisé compte tenu de la faible solubilité de ce dernier dans les hydrocarbures.

3.3 Résultats analytiques

Éther de diéthylène glycol monododécyl succinylé (C₁₂E₂S) :



RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 0,90 (t, 3H, CH₃ - CH₂), 1,27 (s, 18H, CH₂ - CH₂ - CH₂), 1,61 (quint, 2H, CH₂ - CH₂ - CH₂ - O), 2,68 (s, 4H, OOC - CH₂ - CH₂ - COOH), 3,50 (t, 2H, CH₂ - CH₂ - CH₂ - O), 3,60 (s, 4H, O - CH₂ - CH₂ - O - CH₂ - CH₂ - OCO), 3,67 (t, 2H, O - CH₂ - CH₂ - O - CO), 4,28 (t, 2H, O - CH₂ - CH₂ - O - CO - CH₂)

RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm): 14,12 (CH₃ - CH₂), 22,69 (CH₃ - CH₂ - CH₂), 26,00 (CH₂ - CH₂ - CH₂ - O), 29,38 (CH₂ - CH₂ - CH₂; OOC - CH₂ - CH₂ - COOH), 31,92 (CH₂ - CH₂ - CH₂ - O), 63,82 (O - CH₂ - CH₂ - O - CO - CH₂), 68,98 (CH₂ - CH₂ - CH₂ - O), 70,93 (O - CH₂ - CH₂ - O), 172,01 (OOC - CH₂ - CH₂ - COOH), 176,55 (OOC - CH₂ - CH₂ - COOH)

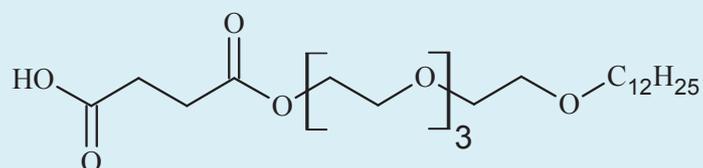
CCM (séparation acceptable quand ΔR_f ≥ 0,15)

Éluant = CH₂Cl₂/AcOH (vol. 25/2) ΔR_f: 0,132 (AnS - C₁₂E₂), 0,092 (AnS - C₁₂E₂S) et 0,224 (C₁₂E₂ - C₁₂E₂S).

Éluant = CHCl₃/AcOH (vol. 25/2) ΔR_f: 0,154 (AnS - C₁₂E₂), 0,244 (AnS - C₁₂E₂S) et 0,090 (C₁₂E₂ - C₁₂E₂S).

Pureté RMN = 98,4 %

Éther de tétraéthylène glycol monododécyl succinylé (C₁₂E₄S) :



RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 0,88 (t, 3H, CH₃ - CH₂), 1,25 (s, 18H, CH₂ - CH₂ - CH₂), 1,57 (quint, 2H, CH₂ - CH₂ - CH₂ - O), 2,66 (s, 4H, OOC - CH₂ - CH₂ - COOH), 3,45 (t, 2H, CH₂ - CH₂ - CH₂ - O), 3,63 (m, 14H, O - CH₂ - CH₂ - O), 4,26 (t, 2H, O - CH₂ - CH₂ - O - CO - CH₂)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm): 14,12 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3 - \text{CH}_2$), 22,68 ($\text{CH}_3 - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}_2$), 26,04 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$), 29,35 ($\text{CH}_2 - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}_2$; $\text{OOC} - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{COOH}$), 31,90 ($\text{CH}_2 - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$), 63,87 ($\text{O} - \text{CH}_2 - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_2$), 69,00 ($\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{O}$), 70,29 ($\text{O} - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{O}$), 172,12 ($\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$), 175,79 ($\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underline{\text{C}}\text{OOH}$)

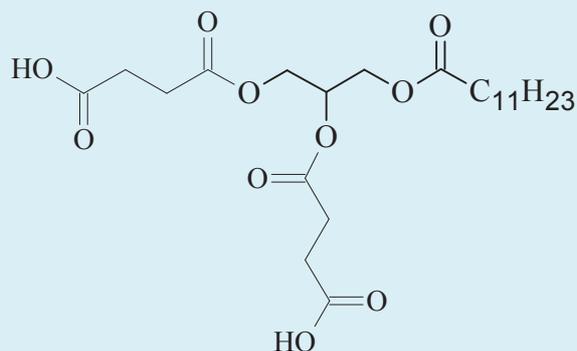
CCM (séparation acceptable quand $\Delta R_f \geq 0,15$)

Éluant = $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOH}$ (vol. 25/2) ΔR_f : 0,513 (AnS - C_{12}E_4), 0,276 (AnS - $\text{C}_{12}\text{E}_4\text{S}$) et 0,237 ($\text{C}_{12}\text{E}_4 - \text{C}_{12}\text{E}_4\text{S}$).

Éluant = $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$ (vol. 25/2) ΔR_f : 0,218 (AnS - C_{12}E_4), 0,128 (AnS - $\text{C}_{12}\text{E}_4\text{S}$) et 0,346 ($\text{C}_{12}\text{E}_4 - \text{C}_{12}\text{E}_4\text{S}$).

Pureté RMN = 99,3 %

Glycérol α -monolaurate dissuccinylé ($\text{C}_{12}\text{GlyS}_2$):



RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 0,90 (t, 3H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3 - \text{CH}_2$), 1,29 (s, 16H, $\text{CH}_2 - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}_2$), 1,62 (quint, 2H, $\text{CH}_2 - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}$), 2,33 (t, 2H, $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{COO}$), 2,67 (s, 4H, $\text{OOC} - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{COOH}$), 4,21 (m, 4H, $\text{COO} - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}(\text{OR}) - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{O}$), 5,27 (q, 1H, $\text{COO} - \text{CH}_2 - \underline{\text{C}}\text{H}(\text{OR}) - \text{CH}_2 - \text{O}$)

RMN ^{13}C (CD_3OD , 300 MHz) δ (ppm): 13,55 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3 - \text{CH}_2$), 22,81 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$), 25,02 ($\text{CH}_3 - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}_2$), 28,49-29,82 ($\text{CH}_2 - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}_2$; $\text{OOC} - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{COOH}$), 32,14 ($\text{CH}_2 - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}$), 33,85 ($\text{OOC} - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$), 62,24 et 62,61 ($\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{O}-) - \underline{\text{C}}\text{H}_2 - \text{O}$), 69,88 ($\text{CH}_2 - \underline{\text{C}}\text{H}(\text{O}-) - \text{CH}_2$), 172,42-174,03 (OOC)

Pureté CPG (mélange hors AnS) = 96,9 % pour un degré de succinylation de 1,9.

4 Propriétés physiques, physico-chimiques et fonctionnelles

4.1 Étude de la solubilité, point de Krafft et de trouble

Détermination du point de Krafft

La température de Krafft a été déterminée visuellement comme étant la température à partir de laquelle la solution aqueuse à 1 % massique du monoester de sodium est limpide (le pH étant réglé à 6).

Détermination du point de trouble

La présence (ou non) d'un point de trouble a été déterminée visuellement pour une solution aqueuse à 1 % massique de $C_{12}E_2S$ et $C_{12}E_4S$ à pH 6. Ces derniers ne présentent pas de point de trouble de 0 à 100 °C.

4.2 Mesure de la tension superficielle

La mesure de la tension superficielle par étirement de films liquides *via* la technique de la lame de Wilhelmy se fait suivant la norme NF ISO 304.

Domaine d'application

Cette méthode est applicable à la mesure de la tension superficielle de solutions aqueuses ou organiques d'agents de surface ou de mélanges contenant un ou plusieurs agents de surface.

Appareillage

L'assemblage se compose de :

- Un tensiomètre KRUSS Processor tensiometer K100
- Un dosimètre Metrohm 700 dosino
- Une lame rectangulaire en platine de 0,1 mm d'épaisseur, de 10 mm de hauteur et de 20 mm de longueur
- Un cristalliseur pouvant contenir 100 ml de liquide

Mode opératoire

Pour chaque produit à analyser, préparer, dans une fiole jaugée, 250 ml d'une solution de concentration environ égale à cinq fois la CMC estimée. Le pH devra être fixé.

- Rincer alors l'ampoule du dosimètre (10 ml) avec 80 ml de cette solution
- Placer l'arrivée de la solution mère dans le tensiomètre

- Allumer le groupe froid dont la température de consigne est de 25°C
- Rincer abondamment la lame de platine et le cristalliseur de mesure avec de l'eau déminéralisée et passer à la flamme pour détruire toutes traces de graisses et de particules.
- Eviter tout contact avec la lame de platine pour ne pas abîmer sa surface
- Ajouter environ exactement 50 ml d'eau déminéralisée (au pH donné) dans le cristalliseur de mesure qui constituent la solution de départ et le placer dans la chambre thermostatée du tensiomètre. Ajouter un barreau aimanté.
- Positionner la lame de platine
- Renseigner sur le logiciel du tensiomètre (concentration de la solution mère, volume d'eau déminéralisée dans le cristalliseur, volume de solution mère ajouté à chaque fois, nombre total d'ajout en vérifiant que le volume total reste inférieur au volume du cristalliseur et la vitesse et le temps d'agitation entre chaque mesure)
- Faire affleurer la lame de platine avec la surface du liquide du cristalliseur
- Lancer la mesure
- Vérifier que la mesure de la tension de surface initiale est égale à celle de l'eau $72,8 \pm 1,0 \text{ mN m}^{-1}$
- Vérifier que la mesure de la tension de surface après le premier ajout est de l'ordre de 50-55 mN m^{-1} . Si elle est inférieure, diminuer le volume de l'ajout ou préparer une nouvelle solution moins concentrée. Si elle est supérieure, augmenter le volume de l'ajout ou préparer une nouvelle solution plus concentrée
- Le temps entre l'ajout et la mesure dépend du temps d'homogénéisation. Ce dernier est fixé à 1 min pour nos expériences. Le temps de mesure est ensuite de 5 secondes par prise pour environ 5 prises par concentration.
- A l'issue de la mesure, rincer l'ampoule du dosimètre avec 200 ml d'eau déminéralisée, nettoyer la lame de platine et le cristalliseur.

4.3 Le pouvoir moussant

Le pouvoir moussant est défini par la stabilité de la mousse et la moussabilité. La mesure du pouvoir moussant se fait suivant le test de Ross-Miles et la norme NF T 73-404 (Figure 33).

Domaine d'application

Cette méthode est applicable à tous les agents de surface. Toutefois, dans le cas de produits facilement hydrolysables, la mesure du pouvoir moussant des solutions ne peut pas conduire à des résultats valables.

Appareillage et mode opératoire

Dans ce test, 200 ml de liquide sont versés depuis 90 cm de hauteur dans un cylindre gradué et thermostaté (50 °C) contenant déjà 50 ml du même liquide. La hauteur de la colonne de mousse formée est une mesure de la moussabilité de la solution à la température de l'expérience. Après avoir versé la solution, la variation de la hauteur de mousse dans la colonne peut être suivie en fonction du temps. La stabilité de la mousse est évaluée à 20 min après que les 200 ml aient été versés. La concentration en surfactif dans les solutions testées a été fixée à 1 g l⁻¹, le pH étant réglé à 6 (valeurs imposées par la norme).

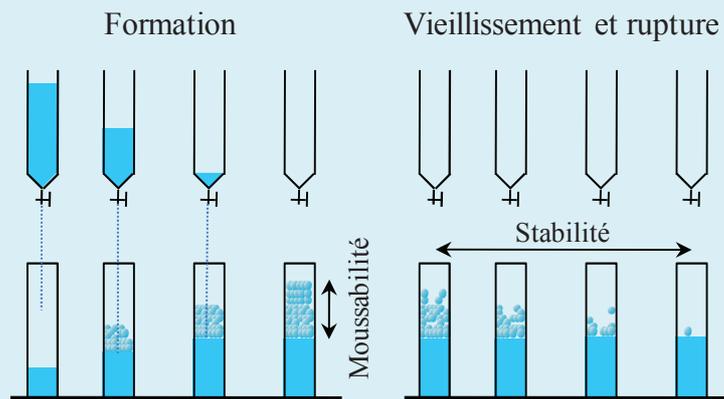


Figure I.33. Test de Ross-Miles

4.4 Le pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant est défini par la norme NF T 73-406, test de Draves.

Appareillage et mode opératoire

Le pouvoir mouillant est évalué par immersion d'un disque de coton. Il s'agit ainsi d'évaluer le degré d'aptitude d'une solution de surfactifs à déplacer l'air occupé dans le tissu, lorsque celui-ci est plongé dans la solution.

Le principe est le suivant : un disque de coton est immergé dans 120 ml d'une solution de surfactifs (1 g l⁻¹), à l'aide d'une pince à immersion (maintient le coton dans le liquide le tenir). Cette pince est indispensable puisque sans elle, le disque tend à surnager du fait de l'air

occlus dans le tissu. Après déplacement de l'air et pénétration de la solution dans le tissu, le disque commence à s'enfoncer. Le temps de mouillage est alors déterminé comme étant l'intervalle de temps entre l'instant où le disque est plongé et celui où il commence à s'enfoncer. Les disques de coton ont les caractéristiques suivantes : coton écreu, 30 mm de diamètre, masse par unité de surface 494 g m^{-2} , 18 fils en chaîne par cm, 13 fils en trame par cm.

5 La désirabilité

La prédiction des résultats

Il est possible de suivre l'évolution des résultats en fonction de la polarité exprimée par $\log(D)$. En accord avec les courbes de tendances dessinées à l'aide du logiciel Excel (Figure 25), les fonctions associées aux résultats expérimentaux pour la moussabilité (Éq. 18) et le temps de mouillage (Éq. 19) sont reportés ci-dessous.

$$Y'_{\text{moussabilité}} = 5,724x^4 + 39,63x^3 - 15,86x^2 - 268,9x + 171,4 \quad (\text{I.18})$$

$$Y'_{\text{mouillage}} = 0,747x^5 + 15,14x^4 + 93,71x^3 + 268,3x^2 + 404,6x + 296,9 \quad (\text{I.19})$$

Les coefficients de régression sont respectivement de 0,905 et 0,998. Ces fonctions ne peuvent pas être utilisées en tant que telles pour la désirabilité.

L'échelle de notation et résultats

Afin de pouvoir exploiter les résultats bruts, ces derniers doivent être transformés de manière à ce que la meilleure réponse possible soit égale à 1 et la moins bonne possible à 0. Une échelle de notation doit être implémentée à chaque résultat de chaque réponse (moussabilité et temps de mouillage).

Pour la moussabilité, un système de graduation linéaire (Figure 34) a été sélectionné (Éq. 20). Selon l'allure de la courbe de tendance de la moussabilité ($Y'_{\text{moussabilité}}$), l'optimum de la réponse numérique est 440 ml. La fonction a donc été divisée par 440.

$$Y_{\text{moussabilité}} = \frac{4,314x^4 - 34,06x^3 - 9,527x^2 + 241,5x + 166,1}{440} \quad (\text{I.20})$$

Dans le cas du temps de mouillage, un modèle logarithmique (Figure 35) a été choisi (Éq. 21). Dans le schéma expérimental, un temps de 7 s est noté 1 et 550 s est noté 0. De plus, une décroissance rapide de la note est imposée entre 7 s et 60 s où la note tombe à 0,51. Ceci donne l'équation utilisée dans le cadre de la désirabilité (Éq. 22).

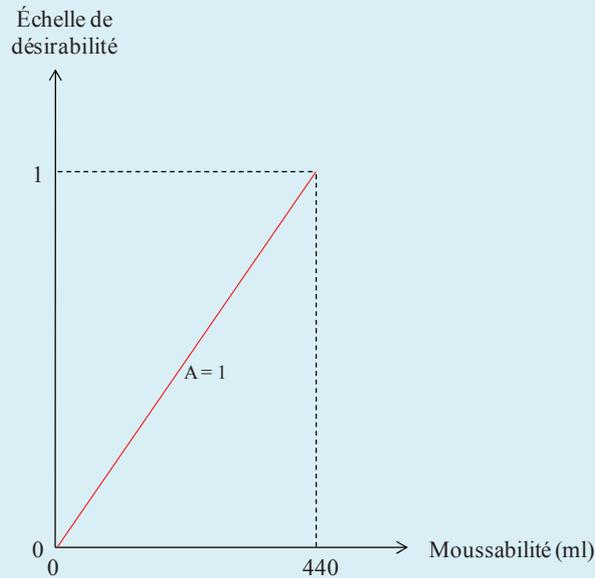


Figure I.34. Échelle de notation implémentée à la moussabilité

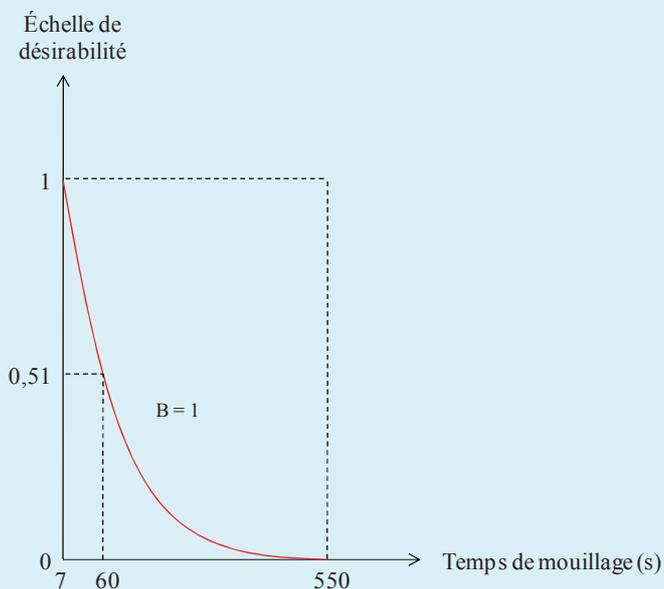


Figure I.35. Échelle de notation implémentée à la mouillabilité

$$Y_{\text{mouillage-notation}} = -0,23 \ln(X) + 1,451 \quad (\text{I.21})$$

$$Y_{\text{mouillage}} = -0,23 \cdot \ln(-0,796x^5 + 15,59x^4 - 94,55x^3 + 266,2x^2 - 399,5x + 298) + 1,451 \quad (\text{I.22})$$

Tout le processus mathématique, résultat du traitement mathématique appliqué à la moussabilité, le temps de mouillage et à la multiplication des réponses des courbes *i.e.* la courbe de désirabilité, est représenté dans la figure 29. La courbe associée à la fonction de désirabilité est représentée seule dans la figure 30.

6 Études environnementales

6.1 La biodégradabilité

Les tests de biodégradabilité ont été réalisés en suivant la norme OCDE 301F de la même manière que celle décrite précédemment (Chapitre I : Partie expérimentale 6.).

Les tests de biodégradabilité ont été réalisés en suivant la norme OCDE 301F qui nécessite de connaître la consommation (ou demande) biologique en oxygène (en anglais, biological oxygen consumption, BOC) et la demande théorique en oxygène (en anglais, theoretical oxygen demand, ThOD). La demande théorique en oxygène, ThOD (en mg d'oxygène par mg de produit), correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder le composé ou mélange de composés en ses produits d'oxydation finaux. L'acétate de sodium a été utilisé comme composé de référence. Avec le nombre moyen de chaque élément dans la structure et la masse molaire moyenne (MW) du composé, la ThOD peut être calculée selon l'équation 23 quand aucune nitrification ne se produit.

$$\text{ThOD} = \frac{2C + 0.5(H - Cl - 3N) + 3S + 2.5P + 0.5Na - O}{\text{MW}} \quad (\text{I.23})$$

Les composés utilisés ne contiennent ni azote, ni chlorure, sulfure, phosphore ou sodium. L'équation 15 peut dès lors être simplifiée en équation 24.

$$\text{ThOD} = \frac{2C + 0.5H - O}{\text{MW}} \quad (\text{I.24})$$

La consommation (ou demande) biologique en oxygène a été déterminée au moyen d'un respiromètre IBUK qui détecte la consommation d'oxygène tout au long du processus de biodégradation. Les expériences ont été conduites à 20 °C sur une période de 28 jours dans un

milieu contenant des substances minérales variées (phosphates de sodium et potassium, ammonium, calcium, chlorures de fer et sulfates de magnésium) et des bactéries collectées dans une usine locale de retraitement des eaux usées. Le pH initial est fixé à 7,4. Les valeurs du pourcentage de biodégradation ou biodégradabilité (% B) sont obtenues au moyen de l'équation suivante (Éq. 25)

$$\%B = \frac{\text{BOC}}{\text{ThOD}} \cdot 100 \quad (\text{I.25})$$

La validité de l'expérimentation dépend de trois paramètres majeurs. Le premier est la dégradation de la molécule de référence (l'acétate de sodium). Son pourcentage de biodégradation doit atteindre 60 % après 14 jours. Deuxièmement, le milieu minéral doit avoir une consommation d'oxygène inférieure à 60 mg l⁻¹ (idéalement entre 20 mg l⁻¹ et 30 mg l⁻¹) après 28 jours. Enfin, le pH doit être compris entre 6 et 8,5 après 28 jours.

Références bibliographiques

- 1 a) Dossier Tensio-actifs, *information chimie*, **1993**, 347, 67
b) C. Vaution, les agents de surface - classification, *les systèmes dispersés – vol. I*, Techniques et documentation (Lavoisier), **1983**, 5
- 2 G. Bognolo, *World Surfactants Congress CESIO, 7th*, Paris (France), **2008**, O-B07
- 3 Focus on surfactants, *Speciality Chemicals Magazine*, **2008**, 6, 5
- 4 Market study : Surfactants report, Ceresana Research, **2012**
- 5 M. Rocher, Segmentation des utilisations des agro-tensioactifs et de leurs marchés potentiels, *Publication ADEME-AGRICE*, **2002**
- 6 a) S. Gupta, M.K. Pandey, K. Levon, R. Haag, A.C. Watterson, V.S. Parmar, S.K. Sharma, *Macromolecules Chem. Phys.*, 2010, 211, 239
b) R. Pignatello, V. Panto, L. Basile, G. Impallomeni, A. Ballistreri, V. Pistara, E.F. Craparo, G. Puglisi, *Macromolecules Chem. Phys.*, **2010**, 211, 1148
c) A. Shaha, S. Ramakrishnan, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2009**, 47, 80
- 7 I. Schmolka, Polyoxyethylene-polyoxypropylene aqueous gels, US Pat. 3740421, **1973**
- 8 A. Ibbotson, Strength in care, *Speciality Chemicals Magazine*, **2011**, 31 (3), 20
- 9 Biosurfactants Market - Global Scenario, Raw Material and Consumption Trends, Industry Analysis, Size, Share and Forecasts, 2011–2018, *Transparency Market Research*, **2012**
- 10 M.J. Lippits, B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today*, **2010**, 154, 127
- 11 a) P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Éd. Belin (Paris), **2002**
b) S. Besson, *Propriétés adhésives entre deux bulles de savon*, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, **2007**
- 12 a) P.G. De Gennes, C. Taupin, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 2294
b) P. Mukerjee, K. Mysels, *Natl. Std. Ref. Data Ser.*, US national bureau of standards, Washington, D.C. 36, **1971**
c) M.J. Rosen, *Surfactant and interfacial phenomena*, J. Wiley & Sons (New York), **1978**
d) J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1976**, 72, 1525
e) C. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, 2nd ed., Wiley, **1980**

- 13 a) X. Auvray, T. Perche, C. Petipas, R. Anthore, M.J. Marti, I. Rico, A. Lattes, *Langmuir*, **1992**, 8, 2671
b) M. Poša, V. Guzsvány, J. Csanádi, *Sensing in Electroanalysis*, **2010**, 5, 195
- 14 A. Chattopadhyay, E. London, *Anal. Biochem.*, **1984**, 139, 408
- 15 a) R.C. Mast, L.V. Haynes, *J. Colloid Interface Sci.*, **1975**, 53, 35
b) F.M. Menger, C.E. Portnoy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 4698
c) M. Rujimethabhas, P.J. Wilairat, *J. Chem. Educ.*, **1978**, 55, 342
d) K.G. Furton and A. Norelus, *J. Chem. Educ.*, **1973**, 70, 254
- 16 J.W. Gibbs, *The collected works of J. W. Gibbs vol. I*, Longmans, Green (London), **1928**, 119
- 17 E.Y. Shen, S.H. Chen, J.S. Huang, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 1535
- 18 H.B. Klevens, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1953**, 30, 74-80
- 19 a) G. Burducea, *Romanian Reports in Physics*, **2004**, 1, 87
b) C. Rodriguez, H. Kunieda, *Langmuir*, **2000**, 16, 8263
- 20 M.J. Schick, *J. Colloid Sci.*, **1962**, 17, 801
- 21 a) D. Balzer, H. Lüders, *Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, **2000**, vol. 91
b) C.L. Mesa, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 323
c) K.-H. Kang, H.-U. Kim, K.-H. Lim, *Colloids Surf. A*, **2001**, 189, 113
- 22 a) M.S. Ramadan, D.F. Evans, R. Lumry, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 4538
b) M. Almgren, S. Swarup, J.E. Löefroth, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 4621
- 23 M.J. Rosen, *Surfactant and interfacial phenomena*, J. Wiley & Sons (New York), **1978**, 64
- 24 M.J. Rosen, *Surfactant and interfacial phenomena*, J. Wiley & Sons (New York), **1978**, 83
- 25 a) E.D. Goddard, *J Colloid Interface Sci.*, **2002**, 256, 228
b) M.N. Jones, *J Colloid Interface Sci.*, **1967**, 23, 36
c) N. Jain, S. Trabelsi, S. Guillot, D. McLoughlin, D. Langevin, P. Letellier, M. Turmine, *Langmuir*, **2004**, 20, 8496
- 26 Y. Zhou, D. Yan, *Chem. Commun.*, **2009**, 1172
- 27 Z. Shi, Y. Zhou, D. Yan, *Macromolecules Rapid Commun.*, **2008**, 29, 412-418
- 28 A. Orecchioni, F. Puisieux, M. Seiller, *Notions de HLB et de HLB critique, les systèmes dispersés - vol I*, Éd. Tec & Doc, **1983**, 153
- 29 G. Benet, D. Tatarsky, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1972**, 49, 499

- 30 G.E. Petrowski, R.J. Vanatta, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1973**, 50, 284
- 31 W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1949**, 1, 311
- 32 J.T. Davies, E.K. Rideal, *Interfacial phenomena 2nd Ed.*, Academic press (New York), **1963**
- 33 D.H. Everett, *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*, Pure and Applied Chemistry, **1972**, 31, 613
- 34 S. Tiermann, *Chem. Ber.*, **1965**, 14, 188
- 35 a) J. Israelachvili, *Intermol. Surf Force*, McGraw-Hill, **1991**
b) S.G. Hartley, *Trans Faraday Soc*, **1935**, 31, 31-50
c) P. Fromherz, *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, 77, 460
d) F.M. Menger, J.F. Chow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5501
e) F.M. Menger, D.W. Doll, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 1109
f) K.A. Dill, P.J. Flory, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1981**, 78, 676
g) P. Debye, E. Hückel, *Physik. Z.*, **1924**, 25, 204
h) D. C. Henry, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **1931**, 133, 106
i) D. C. Henry, *Trans. Farad. Soc.*, **1948**, 44, 1021
j) M. von Smoluchowski, *Bull. Acad. Sci. Cracovie, Classe Sc. Math. Natur.*, **1903**, 1, 182
- 36 P. C. Hiemez, R. Rajagopalan, *Principles of colloid and surface chemistry, Third Edition Revised and Expanded*, Marcel Dekker, Inc., **1997**, 1-54
- 37 a) P.H. Wiersema, A.L. Loeb, J. T. G. Overbeek, *J. Colloid Interface Sci.*, **1966**, 22, 78
b) R.H. Ottewill, J.N. Shaw, *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, 37, 133
c) R. W. O'Brien, L.R. White, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2*, **1978**, 74, 1607
- 38 S. Levine, G. Neale, *J. Colloid Interface Sci.*, **1974**, 47, 520
- 39 a) J. Lyklema, J. T. G. Overbeek, *J. Colloid Sci.*, **1961**, 16, 501
b) R. J. Hunter, *J. Colloid Interface Sci.*, **1966**, 22, 231
- 40 a) L. Ho Tan Tai, *Détergents et produits de soins corporels*, Éd. Dunod (Paris), **1999**, 118
b) J.-L. Salager, L. Choplin, *Mousses : Formation, formulation et propriétés*, Éd. Techniques de l'Ingénieur (Paris), **2008**
c) S. Besson, *Propriétés adhésives entre deux bulles de savon*, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, **2007**
- 41 J. Ross, G.G. Miles, *Oil Soap*, **1941**, 18, 99

- 42 J.J. Bikerman, *Trans. Faraday Soc.*, **1938**, 34, 634
- 43 C.Z. Draves, R.G. Clarkson, *Am. Dyestuff Rep.*, **1931**, 20, 201
- 44 a) T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume I-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, US Department of Energy, **2004**
b) J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem.*, **2010**, 12, 539
- 45 B. Renault, B. Estrine, C. Portella, C. Ernenwein, F. Massicot, S. Marinkovic. *Fr. Pat.* 2942974, **2009**
- 46 H. Gest, *Biochem. Soc. Symp.* **1987**, 54, 3
- 47 a) I. Meynial-Salles, P. Soucailles, P. Taillades, Procédé de production en continu d'un sel concentré d'acide succinique, *Fr.Pat.* 2816308 SAF ISIS, **2002**
b) J. Xu, B.H. Guo, *Biotechnol. J.*, **2010**, 5, 1149
- 48 J. G. Zeikus, M.K. Jain, P. Elankovan, *Appl. Environ. Microbiol.*, **1999**, 51, 545
- 49 A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411
- 50 Évolution des prix du pétrole : moteurs, conséquences économiques et ajustement des politiques, *rapport sur « Les perspectives économiques de l'OCDE » n°76*, section IV, **2005**
- 51 J.B. McKinlay, Y. Shachar-Hill, J.G. Zeikus, C. Vieille, *Metab. Eng.*, **2007**, 9, 177
- 52 A. Cukalovic, C. Stevens, *Biofuel. Bioprod. Bioref.*, **2008**, 2, 505
- 53 a) Y. Ye, *Experimental study on n-butane partial oxidation to maleic anhydride in a solid electrolyte membrane reactor*, Thèse du Max-Planck-Gesellschaft et de l'université Otto von Guericke de Magdeburg, **2006**
b) F. Cavani, G. Centi, F. Trifiro, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1983**, 22, 570
- 54 a) J.C. Salamone, *Polymeric materials encyclopedia*, CRC Press, **1996**, 2, 1417
b) Succinic anhydride, *Org. Syn. Coll.*, **1943**, 2, 560; **1932**, 12, 66
- 55 W. Mesch, A. Wittwer, Manufacture of succinic anhydride, US Patent 05/558886
- 56 a) D.E. Jacob, R. J. Kunnath, L. Mathew, *Res. J. Chem. Environ.*, **2006**, 10, 45
b) M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green Chem.*, **2004**, 6, 128
- 57 a) Final report on the safety assessment of sodium laureth sulfate and ammonium laureth sulphate, *J. Am. Coll. Toxicol.*, **1983**, 2, 1
b) T. Agner, *Acta Dermato-venereologica*, **1991**, 71, 296
- 58 a) K. Steenland, E. Whelan, J. Deddens, L. Stayner, E. Ward, *Cancer Causes Control*, **2003**, 14 (6), 531-539

- b) J.L. Collins, Epoxy compounds. *Encyclopedia of the ILO*. Institute of Industrial Safety, Labour Protection and Social Partnership, **2009**
- c) IARC (World Health Organisation-International Agency for Research on Cancer) Vol 60
- d) Alcohol Ethoxysulphates (AES) Environmental Risk Assessment, *Report of the Human Environmental Risk Assessment (HERA) on ingredients of European household cleaning products*, **2004**
- e) W. Horbatch, Process Dynamics and Control System Design for Ethoxylation Polymerization Systems, *University of Detroit*, **1975**
- 59 FDA/CFSAN-Cosmetics Handbook Part 3: Cosmetic Product-Related Regulatory Requirements and Health Hazard Issues. Prohibited Ingredients and other Hazardous Substances: 9. Dioxane
- 60 Database select committee on GRAS substances (SCOGS), FDA
- 61 a) N. Chailloux-Lemaire, *Synthèse et propriétés amphiphiles des carboxylates de sodium des monoesters d'acides α,ω -dicarboxyliques*, Thèse de l'Université des sciences et technologies de Lille, **2004**
- b) F. Marchal, V. Nardello-Rataj, N. Chailloux, J.-M. Aubry, G.J.T. Tiddy, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2008**, 321, 177
- c) V. Nardello, N. Chailloux, G. Joly, J.-M. Aubry, *Colloid. Surf.*, **2006**, 288, 86
- 62 S. Abele, C. Graillat, A. Zicmani, A. Guyot, *Polym. Adv. Technol.*, **1999**, 10, 301
- 63 a) R. Zana, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 97, 203
- b) T. Aisaka; T. Oida; T. Kawase, *J. Oleo Sci.*, **2007**, 56, 633
- 64 a) M.J.L. Castro, J. Kovensky, A.F. Cirelli, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 12711
- b) M.J.L. Castro, J. Kovensky, A.F. Cirelli, *Arkivoc*, **2005**, XII, 253
- 65 a) M. Fukuda, *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 289, 512
- b) H. Kuneida, M. Kaneko, R. Fujiyama, M. Ishitobi, *J. Oleo Sci.*, **2002**, 51, 379
- 66 W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem*, **1949**, 1, 311
- 67 J-L. Salager, Anton, J. M. Anderez, J-M. Aubry, *Formulation des microémulsions par la méthode du HLD = Microemulsion formulation with HLD (hydrophilic-lipophilic deviation) method*, Éd. Techniques de l'Ingénieur (Paris), Génie des procédés, **2001**
- 68 B. Renault, *Nouveaux tensioactifs dérivés des polyglucosides d'alkyle. Synthèse et évaluation physico-chimique*, Thèse de l'Université Reims Champagne-Ardenne, **2009**
- 69 C. Carla, B. pereira, M.A.P. Da Silva, M.A.P. Langone, *Enzymatic Synthesis of*

- Monolaurin*, Twenty-fifth Symposium on Biotechnology for fuels and chemicals, **2004**
- 70 a) Z. Bouxin F, Marinkovic S, Le Bras J, Estrine B, *Carbohydr Res*, **2010**, 17, 2469
b) B. Renault, C. Portella, S. Marinkovic, B. Estrine. *J. Surfact Deterg*, **2012**, 15, 191
- 71 a) W. von Rybinski, K. Hill, G. Stoll, *Verlag Chemie, Weinheim*, **1996**
b) D. Balzer, H. Lüders, *Nonionic surfactants Alkyl Polyglucosides, vol. 91, Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, **2000**
- 72 M J. Rosen, in *Surfactant and interfacial phenomena*, Éd. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 3rd edn., **2004**, Ch. 4, 193
- 73 a) A. Leo, C. Hansch, D. Elkins, *Chem. Rev.*, **1971**, 71, 525
b) R. Pignatello, V. Panto, L. Basile, G. Impallomeni, A. Ballistreri, V. Pistara, E. F. Craparo and G. Puglisi, *Macromolecules Chem. Phys.*, **2010**, 211, 1148
- 74 Cronin D, Mark T, *Curr. Comput.-Aid. Drug*, **2006**, 2, 405
- 75 I. Bonadeo, V. Lodi, D. Ghidini, *Int. J. Cosm. Sci.*, **1980**, 2, 215
- 76 L. Moity, M. Durand, A. Benazzouz, C. Pierlot, V. Molinier, J-M. Aubry, Panorama of sustainable solvents using the COSMO-RS approach, *Green Chem*, 2012, 14, 1132-1145
- 77 A. Leo, C. Hansch, D. Elkins, *Chem. Rev.*, **1971**, 71, 525
- 78 A. Pritchett, A.K. Ghose, G.M. Crippen, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1987**, 27, 21-35
- 79 J. Harrington, The desirability function, *Industrial Quality Control*, **1965**, 21(10), 494-498
- 80 G.C. Derringer, D. Suich, Simultaneous optimization of several response variables, *Journal of Quality Technology*, **1980**, 12(4), 214-219
- 81 C. Bonduelle, *Hétérocycles Oxygénés : Synthèse, Réactivité et Application à la Préparation de Polymères Biodégradables*, Thèse de l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2008**
- 82 K. Randerath, *CCM*, Édition Gauthier-Villars (Paris), **1971**

Chapitre II

Les poly(glycérol-acide succinique)

| | |
|---|-----|
| Introduction | 99 |
| 1 Synthèses et caractérisation structurale des poly(glycérol-succinate), PGS | 101 |
| 1.1 Généralités sur la polycondensation | 101 |
| 1.2 Théorie du point de gel et calculs relatifs | 103 |
| 1.3 Conversion des fonctions et degré d'avancement | 107 |
| 1.4 Topologie et structures des PGS | 110 |
| 2 Biodégradabilité des PGS | 124 |
| 3 Étude des viscosités dynamiques des PGS | 126 |
| 4 Stabilité chimique des PGS | 129 |
| 4.1 Stabilité chimique en masse | 129 |
| 4.2 Stabilité chimique en solution | 130 |
| 5 Écotoxicité | 136 |
| Conclusion | 137 |
| Partie expérimentale | 139 |
| Références bibliographiques | 151 |

Introduction

L'acide succinique a été utilisé dans le chapitre précédent comme modificateur de polarité. Il était alors un groupement terminal d'une molécule tensioactive de faible masses molaires. Cependant, l'acide succinique peut aussi être utilisé comme bloc de construction moléculaire notamment pour la synthèse de polyesters. Dans ce cadre, il est usuel qu'un polyacide soit considéré comme un monomère de type A_x où x est le nombre de fonctions acides équivalentes portées par la molécule, soit 2 dans le cas de l'acide succinique (A_2). De manière similaire, le glycérol a été listé par le département américain de l'énergie en 2004¹ et en 2010¹ comme faisant partie des douze molécules pouvant servir de blocs de construction moléculaire. C'est une molécule bio-sourcée largement utilisée (additif alimentaire E422, humectant, réactif de polymérisation, *etc.*). Ce composé est un co-produit des filières oléochimiques et de la production de biodiesel ce qui en fait un composé agro-sourcé typique². Ce triol porte des alcools de réactivités différentes. Les deux fonctions alcools primaires sont notées B et une fonction alcool secondaire est notée B'. Dans le cadre de la synthèse de polyesters, le glycérol est donc considéré comme un monomère de type B'B₂. Il peut aussi être assimilable à un monomère de type B₃.

Récemment, dans le domaine des macromolécules, les dendrimères, polymères et oligomères branchés, hautement branchés et hyperbranchés ont fait l'objet d'une attention considérable à cause de leur propriétés singulières³. Ces macromolécules peuvent être actuellement synthétisées suivant trois méthodologies⁴.

La première voie de synthèse est appelée méthodologie du monomère unique³ où des monomères de type AB_n réagissent sur eux-mêmes pour former un polymère branché (avec $n \geq 2$). Dans cette méthodologie A et B sont censés ne réagir qu'ensemble.

La seconde voie de synthèse est décrite comme la méthodologie des monomères doubles (ou multiples) qui consiste à faire polymériser des monomères de types différents A_x et B_n . Comme dans la méthodologie précédente, A et B sont censés ne réagir qu'ensemble. Les deux indices x et n répondent aussi à certaines exigences. L'un d'entre eux devra être supérieur ou égal à 2 et l'autre supérieur ou égal à 3 de manière à ne pas former des structures linaires. Utiliser la seconde voie de synthèse présente un grand intérêt car les monomères de ce type sont souvent issus de procédés peu coûteux et sont souvent déjà commercialisés. De plus, selon les rapports molaires de monomères utilisés, ce système se montre d'une grande flexibilité. La synthèse représentative d'un tel système est la polymérisation de monomères de

type A_x et B_n où les fonctionnalités $x = 2$ et $n = 3$ (systèmes $A_2 + B_3$) tels que décrits dans les travaux de Voit *et al*^{4,5} ainsi que de bien d'autres^{6,7}.

Enfin la dernière méthodologie est dite couplée³. C'est une voie de synthèse qui couple les deux précédentes. Cette dernière a commencé à être développée et utilisée au début des années 2000.

Les avancées récentes dans ce domaine ont montré qu'il est possible de synthétiser de nombreux polymères et oligomères branchés biodégradables. Cependant, peu d'entre eux sont constitués d'acide succinique et de glycérol⁸ et aucun n'est à base d'acide succinique bio-sourcé.

Après un bref rappel sur la polycondensation, nous décrivons la synthèse d'oligoesters de poly(glycérol-acide succinique), notés PG_xS où x représente le rapport molaire glycérol/acide succinique (Gly/Succ). Ces oligoesters ont été synthétisés en une étape, sans composés d'origine pétrochimique et en conditions « hors-gel » pour éviter toute formation de réseaux tridimensionnels solides insolubles dans l'eau, l'objectif étant par la suite de les fonctionnaliser en vue d'en faire des molécules tensioactives. De l'acide succinique bio-sourcé (A_2) produit à partir de sucres et du glycérol ($B'B_2 \sim B_3$) ont été utilisés dans un système polymère $A_2 + B'B_2$ ($\sim A_2 + B_3$) comme défini dans la figure 1.

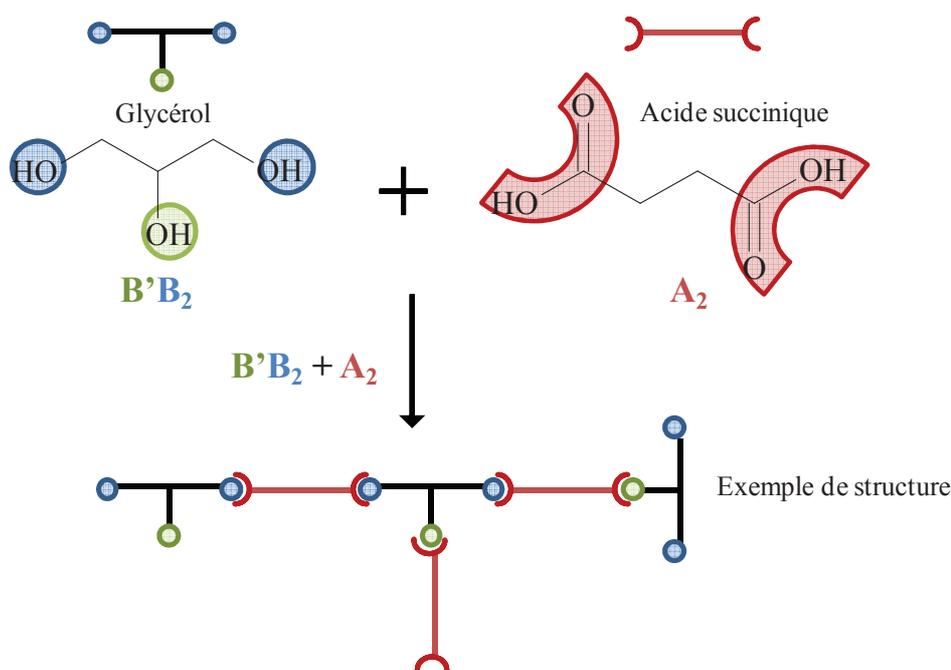


Figure II.1. Système de polymérisation $A_2 + B'B_2$ avec un exemple de structure

Les calculs ayant trait à la topologie et aux caractéristiques structurales sont souvent basés sur ceux utilisés dans les systèmes de type AB_n (méthodologie du monomère unique). Ces derniers ne sont pas toujours adaptés à des systèmes A_x et B_n (méthodologie des monomères doubles) notamment pour ce qui est de la détermination du \overline{DP}_n ou degré moyen de polymérisation en nombre. Afin de surmonter ce problème, de nouvelles relations mathématiques basées sur les relations de Frey ont été développées dans ces travaux pour une caractérisation approfondie des polyesters et oligoesters en utilisant la RMN ^{13}C quantitative. Enfin, les biodégradabilités, viscosités dynamiques, propriétés écotoxiques et les stabilités chimiques de différents oligomères de poly(glycérol-succinate) ou PGS ont été évaluées vis-à-vis du pH, de la concentration, de la température, de la formulation et de la topologie et les résultats discutés en relation avec leur topologie.

1 Synthèses et caractérisation structurale des poly(glycérol-succinate), PGS

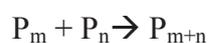
Les poly(glycérol-acide succinique), PGS, ont été synthétisés sans solvant ni catalyseur. Il est à noter cependant que la réaction est auto-catalysée par les fonctions acides. Les rapports molaires des monomères influencent la taille et la topologie des polymères⁷. De ce fait, quatre rapports molaires glycérol/acide succinique (Gly/Succ) ont été utilisés : 1,9, 1,7, 1,5 et 1,33 qui donnent des mélanges de molécules aux propriétés différentes. Les structures et topologies de ces derniers ont été évaluées.

1.1 Généralités sur la polycondensation

1.1.1 Définition de la polycondensation et différences entre polymérisations en chaînes et par étapes

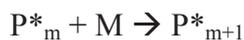
La nomenclature officielle (IUPAC) définit la polycondensation comme une polymérisation dans laquelle les chaînes polymères croissent par des réactions de condensation se produisant entre des molécules ayant des degrés de polymérisation différents. C'est un type de polymérisation par étapes.

Polymérisation par étapes (polycondensation et polyaddition):



Dans ce premier cas le \overline{DP}_n ou degré moyen de polymérisation en nombre n'augmente fortement que vers la fin de la réaction alors que la concentration en monomères [M] diminue exponentiellement en début de réaction car tous les monomères sont réactifs contrairement à la polymérisation en chaîne qui est définie comme suit (Figure 2).

Polymérisation en chaîne (polymérisations radicalaire, cationique ou anionique):



Dans ce deuxième cas le \overline{DP}_n augmente exponentiellement dès le début de la réaction alors que la concentration en monomères [M] diminue linéairement tout le long de la réaction (Figure 2). Les monomères sont consommés au fur et à mesure par les chaînes polymères (seule détentrices des unités réactives).

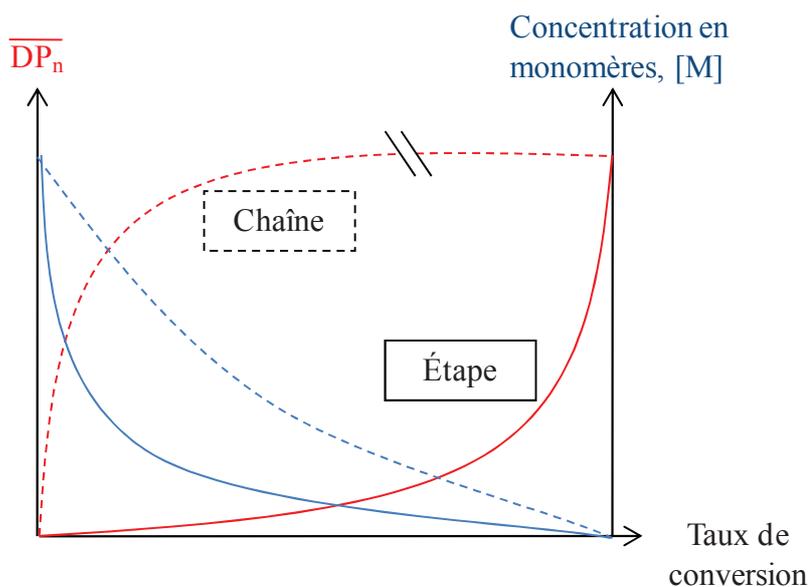
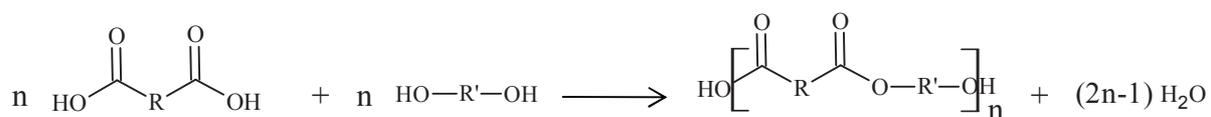


Figure II.2. Évolution du \overline{DP}_n et de la concentration en monomères en fonction du taux de conversion des monomères (conversion non-totale possible).

1.1.2 Équilibre de la polycondensation

La polycondensation peut aussi être décrite comme dans la réaction suivante :



La réaction est réversible. Il existe donc une constante d'équilibre, K , de la réaction. Il n'y a pas d'activation préalable nécessaire pour obtenir des groupes réactifs. Il faut enlever l'eau pour déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens de la formation du polymère (principe du système ouvert). Il est possible de passer par un intermédiaire chlorure d'acide pour que l'équilibre se déplace spontanément dans le sens de formation du polymère et pour augmenter la vitesse de réaction.

Il existe deux types de terminaisons (cessation de croissance des chaînes) :

Terminaison Physique

Les groupements fonctionnels ne sont pas détruits. Il s'agit d'une cessation de croissances des chaînes due par exemple à l'augmentation de la viscosité dans le milieu réactionnel qui empêcherait la diffusion des chaînes de se produire. Pour résoudre ce problème, il suffit généralement de diminuer la viscosité du milieu en le diluant ou en augmentant la température de réaction.

Terminaison Chimique

La terminaison chimique peut être de plusieurs types. Dans chaque cas, les groupements réactionnels sont totalement ou en partie détruits lors du processus. Il peut s'agir d'une décarboxylation, de la formation de sel, d'une cyclisation, d'oxydation ou d'autres processus.

1.2 Théorie du point de gel et calculs relatifs

Dans des systèmes de polymérisation de type $A_x + B_n$, le point de gélification *i.e.* le moment ou taux de conversion où se forme un réseau tridimensionnel insoluble, peut être atteint. À ce point, la viscosité du système augmente infiniment. Les implications de la gélification dans l'industrie sont importantes. Dans le cas d'un dimensionnement il pourrait y avoir des difficultés à vidanger les réacteurs. De plus, pour les applications surfactives qui sont visées, la perte de solubilité des polymères de ce type serait un problème. Dans le but de prévenir ce phénomène, des rapports spécifiques de monomères ont été choisis en accord avec les équations présentées dans la littérature. Des théories ont été développées pour prédire le point critique ou point de gel⁹:

- La théorie de Carothers
- La théorie probabilistique de Flory-Stockmayer
- La théorie du procédé en cascade de Gordon

- La méthode récursive de Miller-Macosko
- La théorie stochastique de Bruneau

Toutes ces théories reposent sur les fonctionnalités moyennes. Les fonctionnalités sont, comme exprimé précédemment, les groupements réactifs des monomères. Ceux-ci entrent en jeu lors de la polycondensation et leur nombre ainsi que leur type important beaucoup dans l'évolution que va connaître la réaction.

La fonctionnalité moyenne en nombre, notée f , peut être définie par la formule suivante (Éq. 1) dans le cas de mélanges stœchiométriques ou dans le cas de mélanges dont il peut être estimé que tous les monomères peuvent réagir :

$$f = \frac{\sum (n_i \cdot f_i)}{\sum n_i} \quad (\text{II.1})$$

Avec n_i , la quantité de molécules i au départ et f_i , la fonctionnalité des molécules i au départ. Si la valeur de f est d'au moins 2, le polymère sera linéaire. Si f est strictement supérieur à deux, le polymère sera branché. La fonctionnalité moyenne en masse, notée f_w , peut être définie pour la formule suivante (Éq. 2):

$$f_w = \frac{\sum (n_i \cdot f_i^2)}{\sum (n_i \cdot f_i)} \quad (\text{II.2})$$

Afin de choisir les rapports molaires Gly/Succ, nous avons utilisé la théorie de la gélification de Flory-Stockmayer modifiée décrite par Durand et Bruneau¹⁰ car en plus de sa relative simplicité, elle se prête parfaitement aux cas des polycondensations qui peuvent recourir à des monomères mono-, bi-, tri- et multifonctionnels. Cette dernière est basée sur les mêmes hypothèses que celles qui soutiennent la théorie de Carothers. Ces hypothèses imposent la formation d'une large molécule, l'équiréactivité des groupes monofonctionnels et l'absence de réactions intramoléculaires ou de cyclisation. Néanmoins, la condition critique n'est plus liée à $\overline{DP}_n \rightarrow \infty$ mais à $\overline{DP}_w \rightarrow \infty$ *i.e.* la formation de molécules avec de hautes masses molaires (\overline{DP}_w étant le degré moyen de polymérisation en masse).

La formule suivante (Éq. 3) permet de déterminer le point critique, noté P_C , à savoir le taux de conversion le plus élevé du monomère en défaut pour lequel le point de gel est atteint. Si $P_C > 1$, le phénomène de gélification ne se produira pas. Cette relation est utilisable dans des cas stœchiométriques et non-stœchiométriques.

$$P_C = \frac{1}{\sqrt{r'(f_{wi(A)} - 1) \cdot (f_{wi(B)} - 1)}} \quad (\text{II.3})$$

r' est le rapport de monomères avec un type de fonctionnalité dont la somme doit être inférieure à ceux des monomères en excès. A et C sont des fonctions acides, A pour l'acide succinique (A_2) et C pour une potentielle autre fonction acide de fonctionnalité moyenne différente ou égale. B représente les différentes fonctions du glycérol qui est associé à un B_3 et non plus à $B'B_2$ en vertu des hypothèses. Il est exprimé dans l'équation 4.

$$r' = \frac{n_A^0 \cdot f_A + n_C^0 \cdot f_C}{n_B^0 \cdot f_B} \quad (\text{II.4})$$

n_i^0 est la quantité de molécules i au début de la réaction. $f_{wi(A)}$ est la fonctionnalité moyenne en masse de monomère de type A et $f_{wi(B)}$ est la fonctionnalité moyenne en masse de monomère de type B.

Intrinsèquement, $B'B_2$ et B_3 ont des réactivités différentes et de ce fait, les hypothèses utilisées pourraient ne pas être applicables. Cependant une estérification est une réaction de type SN (Substitution Nucléophile). L'étape limitante de la réaction est le départ de la molécule d'eau et non pas l'attaque nucléophile. De plus, selon la loi d'Arrhenius, $k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$ (avec A, le facteur pré-exponentiel, k, la constante de vitesse, E_a , l'énergie d'activation, R, la constante des gaz parfaits et T, la température), plus la température augmente, plus la vitesse de réaction augmente. De ce fait à une température élevée, le système $A_2 + B'B_2$ tendra à se confondre avec un système $A_2 + B_3$.

Dans les conditions de stœchiométrie choisies précédemment, la relation de gélification donnant le point critique appliquée aux PGS, P_C (Éq. 3) donne les résultats exprimés dans le tableau 1. Nous vérifions ainsi que la probabilité de gélification y est limitée en dehors du cas où le rapport molaire Gly/Succ est de 1,33. Dans ce dernier cas, le point critique sera atteint à conversion totale des fonctions acides.

Tableau II.1. Rapports molaires, fonctionnalités moyennes et point de gel de chaque système

| Noms | Rapports molaires | | f , fonctionnalité moyenne | $f_{w,i(A)}$ | $f_{wi(B)}$ | P_C |
|---------------------------|-------------------|------|---------------------------------|--------------|-------------|-------|
| | Gly | Succ | | | | |
| PG_{1,33}S | 1,33 | 1 | 2,57 | 2,00 | 3,00 | 1,00 |
| PG_{1,5}S | 1,50 | 1 | 2,60 | 2,00 | 3,00 | 1,06 |
| PG_{1,7}S | 1,70 | 1 | 2,63 | 2,00 | 3,00 | 1,13 |
| PG_{1,9}S | 1,90 | 1 | 2,66 | 2,00 | 3,00 | 1,19 |

Il est, de plus, à noter que l'équation ne tient pas compte de la différence de réactivité entre les fonctions alcools, B et B' qui diminue le potentiel de gélification (B' étant moins réactif que B). Dans une étude récente¹¹, Z. Zhou *et al.* ont appliqué des simulations aux modèles de polymérisation de type $A_2 + B'B_2$. Ils ont montré que le taux de conversion de B' est fonction des rapports de réactivités B'/B. Si ce rapport est plus élevé que 1 alors la molécule résultante sera très branchée donc potentiellement encline à gélifier dans des rapports de monomères adéquats. Si le rapport de réactivité est inférieur à 1 comme c'est le cas ici, l'inverse se produira. Enfin des études¹² sur les cinétiques de réactions et les courbes critiques de conversions ont montré que dans un système de polymérisation $A_2 + B_3$ la gélification ne se produisait à conversion complète des monomères de type A que des valeurs de rapport B_3/A_2 comprises dans un intervalle]0,33; 1,33[. La gélification n'a été observée dans aucun des cas expérimentaux. Ceci nous permet donc d'aborder l'étude de la polycondensation plus sereinement.

1.3 Conversion des fonctions et degré d'avancement

1.3.1 Taux de conversion des fonctions

Le taux de conversion des fonctions acides et alcools est important afin de déterminer l'avancement de la réaction. En effet, la conversion des fonctions acides doit approcher une valeur de 1 lorsque la réaction est terminée. La détermination des indices d'acide est un moyen pratique et rapide de suivre l'avancement de la polymérisation dans le milieu réactionnel car il est lié à la consommation des fonctions acides libres des monomères succinates. Une fois ces fonctions estérifiées, la polymérisation atteint un quasi-équilibre où les réactions se produisant alors sont les transestérifications. Les indices d'acide (IA) ont été mesurés pour toutes les polycondensations entre 12 h et 24 h de réaction. Il convient de souligner que les taux de conversion des groupes carboxyliques, noté P_{COOH} , et ceux des groupes hydroxyles, noté P_{OH} (déduits des indices d'acides) restent presque inchangés (Tableau 2).

Tableau II.2. Rapports molaires du glycérol (Gly) sur l'acide succinique (Succ) pour les différents poly(glycérol-succinate) et leur taux de conversion P_{COOH} et P_{OH} à 12 h et 24 h

| Rapports molaires Gly/Succ | Taux de conversion des fonctions réactives (P) | | | |
|-------------------------------|--|------|--------------------------------------|------|
| | Succ (P_{COOH}) ^a | | Gly (P_{OH}) ^b | |
| | 12 h | 24 h | 12 h | 24 h |
| 1,33 | 0,97 | 0,98 | 0,49 | 0,49 |
| 1,5 | 0,95 | 0,97 | 0,42 | 0,43 |
| 1,7 | 0,93 | 0,97 | 0,37 | 0,38 |
| 1,9 | 0,96 | 0,97 | 0,34 | 0,34 |

^a Obtenus par détermination de l'indice d'acide, ^b déduits des indices d'acides

À ce stade, l'état de quasi-équilibre est atteint (Figure 3a et 3b). Les groupes acides carboxyliques sont presque tous convertis ($P_{\text{COOH}} \approx 1$) quelque soient les rapports molaires Gly/Succ (Figure 3b) alors que les P_{OH} décroissent de 0,49 à 0,34 quand les rapports Gly/Succ augmentent. Ceci peut s'expliquer par le fait que plus le rapport Gly/Succ augmente, plus le nombre de fonctions hydroxyles est élevé comparé au nombre de fonctions acides. En conséquence, le taux de conversion des fonctions hydroxyles, à conversion totale des fonctions acides, est plus fort lorsque le rapport Gly/Succ diminue.

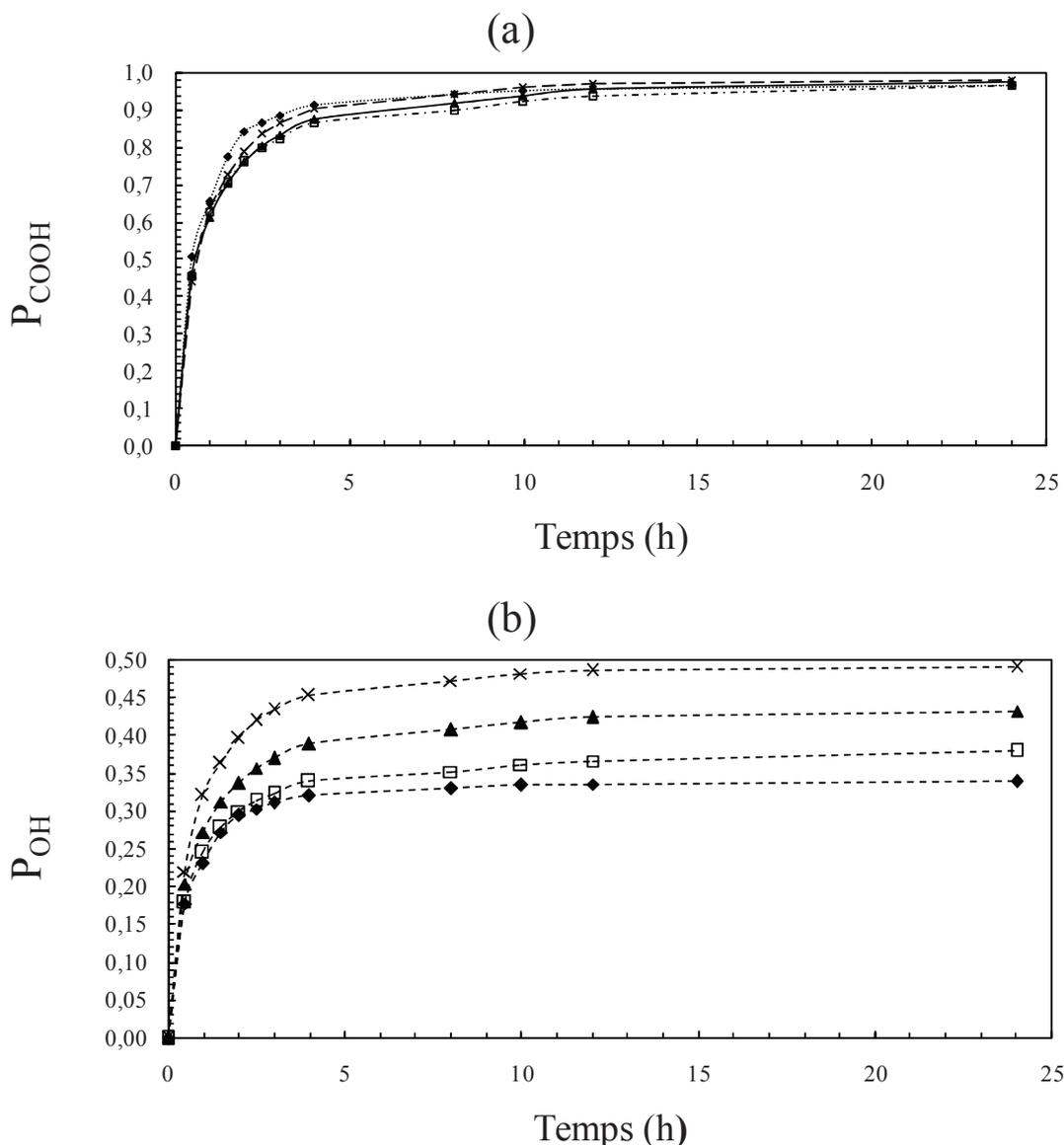


Figure II.3. Taux de conversion a) des acides carboxyliques, P_{COOH} et b) des groupes hydroxyles pour les PG_xS de différents rapports molaires. $x = 1,9$ (♦), $1,7$ (□), $1,5$ (▲) et $1,33$ (×)

1.3.2 Taux de conversion des monomères

L'évolution des quantités de glycérol et d'acide succinique dans le milieu ainsi que leur rapport initial est d'une importance fondamentale dans le déroulement de la polycondensation. Comme décrit précédemment dans la théorie du point de gel (Chapitre II 1.2), un excès de glycérol pourra empêcher la gélification du mélange. Un tel excès influencera aussi la topologie du polymère. Les unités terminales du polymère seront vraisemblablement plus de type glycérol avec un impact direct sur l'indice d'acide qui chuterait. En plus de tous ces effets, la conversion du glycérol pourrait ne pas être totale. Dans ce cas de figure le glycérol libre pourrait transestérifier des chaînes.

La consommation des monomères a été suivie par chromatographie phase gaz. Le graphique suivant (Figure 4) retrace l'évolution des pourcentages massiques de glycérol et d'acide succinique en fonction du temps (sur 12 heures) ainsi que leurs taux de conversion respectifs lors d'une polymérisation avec un rapport molaire Gly/Succ de 1,9. Dès 2 h de réaction, la conversion de l'acide succinique est quasi-totale. Le taux de conversion du glycérol n'augmente comparativement que très faiblement entre 2 h et 8 h (de 0,56 à 0,65) avant d'augmenter plus fortement entre 8 h et 12 h pour atteindre 0,80.

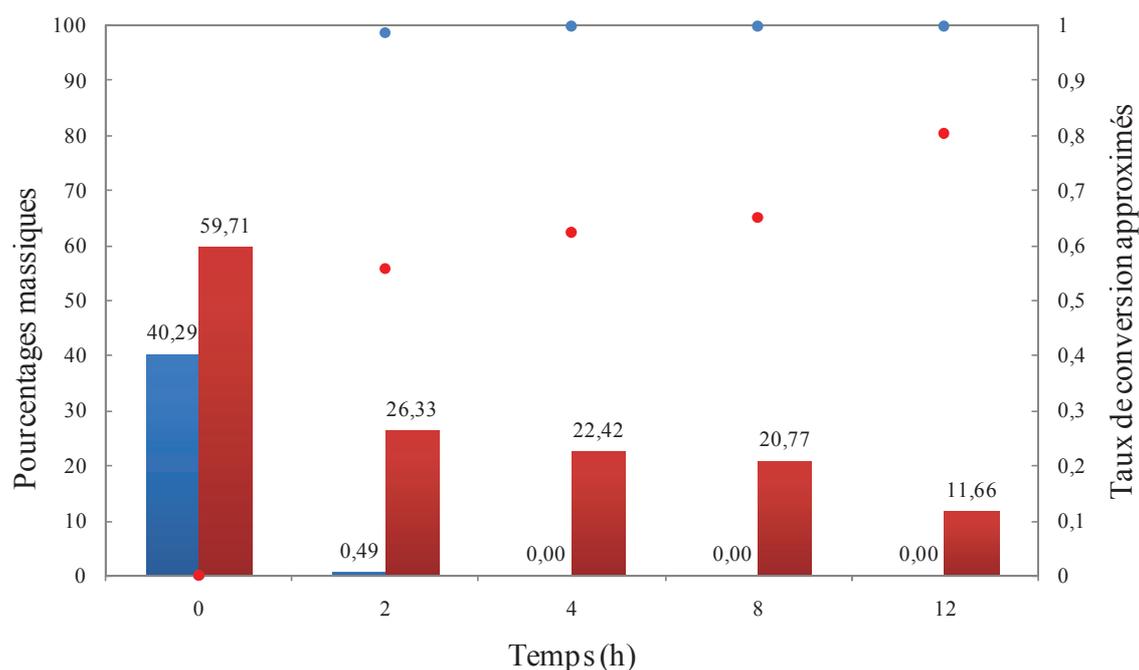


Figure II.4. Histogramme montrant l'évolution des pourcentages massiques du glycérol (barres rouges) et de l'acide succinique (barres bleues) et des taux de conversion approximatifs du glycérol (●) et de l'acide succinique (●) en fonction du temps lors d'une polymérisation avec un rapport molaire Gly/Succ 1,9

Au cours de la polymérisation avec des rapports molaires Gly/Succ plus faible, l'acide succinique est lui aussi consommé rapidement. Après 2 h, la quantité d'acide succinique est très faible (Tableau 3). La quantité de glycérol restant dans le milieu est d'autant plus faible que le rapport molaire initial était bas (Tableau 3). Le glycérol est moins consommé que ce que les indices d'acides pourraient laisser croire. En effet, selon le traitement des indices d'acide pour le rapport molaire Gly/Succ de 1,9, le taux de conversion des fonction hydroxyles, P_{OH} , est de 0,34 soit un peu plus du tiers des fonctions. Or, chaque glycérol possède trois hydroxyles. Si chaque glycérol était estérifié une seule fois pour atteindre $P_{OH} =$

0,33 alors la population oligomère serait uniquement composée de trimères. Cependant, il reste encore 20 % de glycérol libre. Ceci implique que la population de molécules formées est hétérogène et composée de molécules plus grandes que des trimères. Nous nous proposons de confirmer cette hypothèse par RMN et CES.

Tableau II.3. Pourcentages massiques de glycerol et d'acide succinique à différents temps de réaction pour tous les rapports molaires Gly/Succ évalués

| Rapports Gly/Succ | Pourcentages massiques de glycérol (m%) | | Pourcentages massiques d'acide succinique (m%) | | |
|----------------------|--|-------|---|-------|------|
| | 0 h | 12 h | 0 h | 2 h | 12 h |
| | 1,9 | 59,71 | 11,66 | 40,29 | 0,49 |
| 1,7 | 57,00 | 9,85 | 43,00 | 0,63 | 0,00 |
| 1,5 | 53,91 | 7,64 | 46,09 | 0,82 | 0,00 |
| 1,33 | 50,98 | 5,61 | 49,02 | 0,87 | 0,00 |

1.4 Topologie et structures des PGS

Déterminer la structure chimique exacte d'un polymère ou d'un oligomère branché n'est pas trivial. En effet, le nombre total de fonctions acides ou hydroxyles et la masse molaire moyenne des polyesters ou oligoesters est aisément accessible contrairement à la topologie d'un polymère ou à son degré de branchement (DB). Dans ce contexte, la RMN ^{13}C quantitative ou « inverse-gated-decoupling » (IGD) apparaît comme une technique de choix¹³ pour l'étude de la topologie d'oligomères et polymères branchés et hyperbranchés.

1.4.1 RMN ^{13}C quantitative

Dans le cas de la RMN du proton, les intensités des résonances des protons sont proportionnelles au nombre de noyaux hydrogènes. Néanmoins, dans la RMN du carbone, la proportionnalité entre l'intensité des signaux et le nombre d'atomes de carbone n'est pas valable. Les raisons majeures de cette non-proportionnalité des intensités des spectres de NMR ^{13}C sont :

- Des temps de relaxation des atomes de carbone (T_1) différents
- Les effets nucléaires Overhauser différents (NOE)

Pour surmonter ces problèmes, il faut changer les conditions de l'expérimentation.

Le découplage et effet nucléaire Overhauser

Le découplage permet de saturer des signaux (souvent de protons). Cependant, la saturation de ces signaux peut engendrer un transfert d'aimantation, ici, du proton au carbone auquel il est lié et augmenter l'intensité de ce dernier. Pour faire des analyses quantitatives, il faut s'affranchir du phénomène appelé l'effet nucléaire Overhauser. Un spectre RMN ^{13}C qualitatif est obtenu au moyen d'une expérience où le découplage (ou saturation des signaux des protons) se produit durant l'acquisition (ce qui permet d'obtenir un spectre découplé) et durant le temps de relaxation (ce qui développe les NOE). Un spectre RMN ^{13}C quantitatif est, à l'inverse, obtenu avec une expérience où le découplage n'est utilisé que durant l'acquisition.

Détermination et effets du T_1

Le temps T_1 est le temps de relaxation spin-réseau qui caractérise le retour à l'équilibre des aimantations suivant la composante longitudinale (après excitation et perturbation de l'équilibre). En dehors du temps de pulsation nécessaire pour faire basculer l'aimantation de 90° , le T_1 est la variable majeure de l'expérience de RMN du carbone (RMN ^{13}C) quantitative. En effet en se plaçant à un délai de relaxation $D_1 = 5 \times T_{1(\text{max})}$ les spins seront quasiment tous revenus à l'équilibre et l'intensité des pics résultants reflètera le mieux les quantités relatives des différents types d'atomes de carbone présents dans le milieu. Le $T_{1(\text{max})}$ est le T_1 associé à la population d'atomes de carbone dont le T_1 est le plus important et T_2 est le temps de relaxation spin-spin ou transversal. Le T_1 peut diminuer grâce à des facteurs intrinsèques tels qu'une anisotropie, une flexibilité ou une grande taille de la molécule mais aussi grâce à des facteurs extrinsèques comme un solvant favorisant les interactions intermoléculaires ou un pH qui ioniserait la molécule.

Pour déterminer le T_1 , une expérience d'inversion-récupération¹⁴ a été utilisée. Les résultats de l'expérience sont reportés au tableau 4. Les valeurs de T_1 ont été évaluées dans le méthanol deutéré pour le mélange d'oligomères $\text{PG}_{1,9}\text{S}$ à 12 h pour une réaction à 190°C . La concentration était de 1 mol l^{-1} pour $500 \mu\text{l}$ et la température, ambiante. Ces données indiquent que le D_1 à choisir serait d'environ 30 secondes (32,5 s) avec des $T_{1(\text{max})}$ associés au carbonyles.

Tableau II.4. Déplacements chimiques et temps de relaxation longitudinaux, (T_1) des différentes structures-type

| Structure type | Depl. Chimiq. Approx. (ppm) | T_1 (s) |
|---|--------------------------------|---|
| CH ₂ -COOH | 174,78 et 174,74 | Intensité trop faible, approximation du même ordre que sa forme ester |
| CH ₂ -COOR | 172,92 à 172,34 | 6,528 |
| CH ₂ -CHOR-CH ₂ | 75,64 | 0,709 |
| CH ₂ -CHOR/H-CH ₂ | 72,49 | 1,678 |
| CH ₂ -CHOH-CH ₂ | 69,71 | 0,868 |
| CH ₂ -CHOR-CH ₂ | 69,49 | Intensité trop faible, approximation du même ordre que les autres CH |
| CH ₂ -CHOH-CH ₂ | 66,95 | 0,434 |
| CH ₂ -CHOH-CH ₂ | 65,45 à 60,09 | 0,231 à 0,549 |
| CH ₂ -CHOH-CH ₂ | 63,04 | 1,271 |
| OOC-CH ₂ -CH ₂ -COO | 28,77 à 28,38 | 0,344 |

1.4.2 Étude des topologies et des structures

Des oligomères branchés aux dendrimères, la topologie des molécules est définie en considérant trois types d'unités :

- Les linéaires
- Les terminales
- Les dendritiques

Ces unités structurales et leurs proportions relatives définissent la structure chimique comme représenté à la figure 5 avec une structure didactique d'un oligoester de poly(glycérol-succinate). Dans la figure suivante (Figure 6) les déplacements chimiques des différentes unités topologiques sont placées sur un spectre RMN ¹³C.

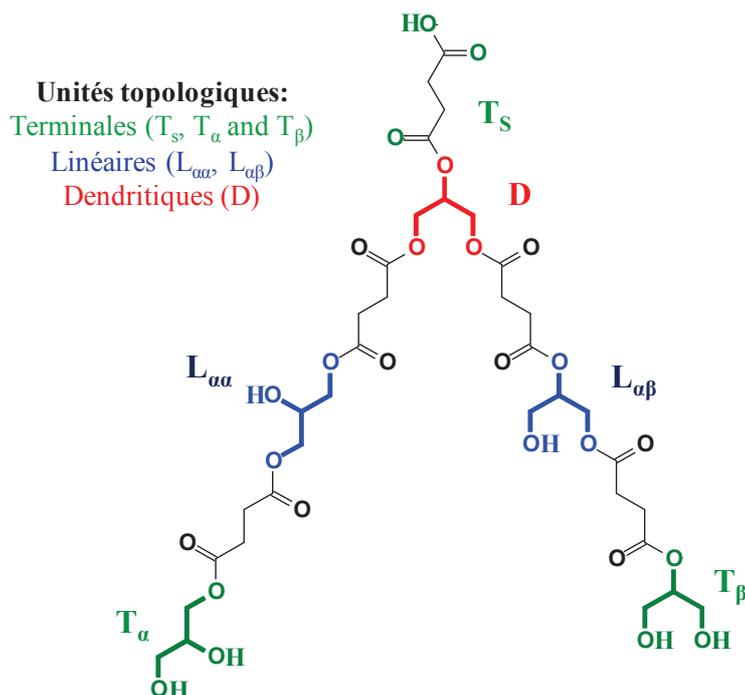


Figure II.5. Structure chimique didactique d'un ester de poly(glycérol-succinate), PGS

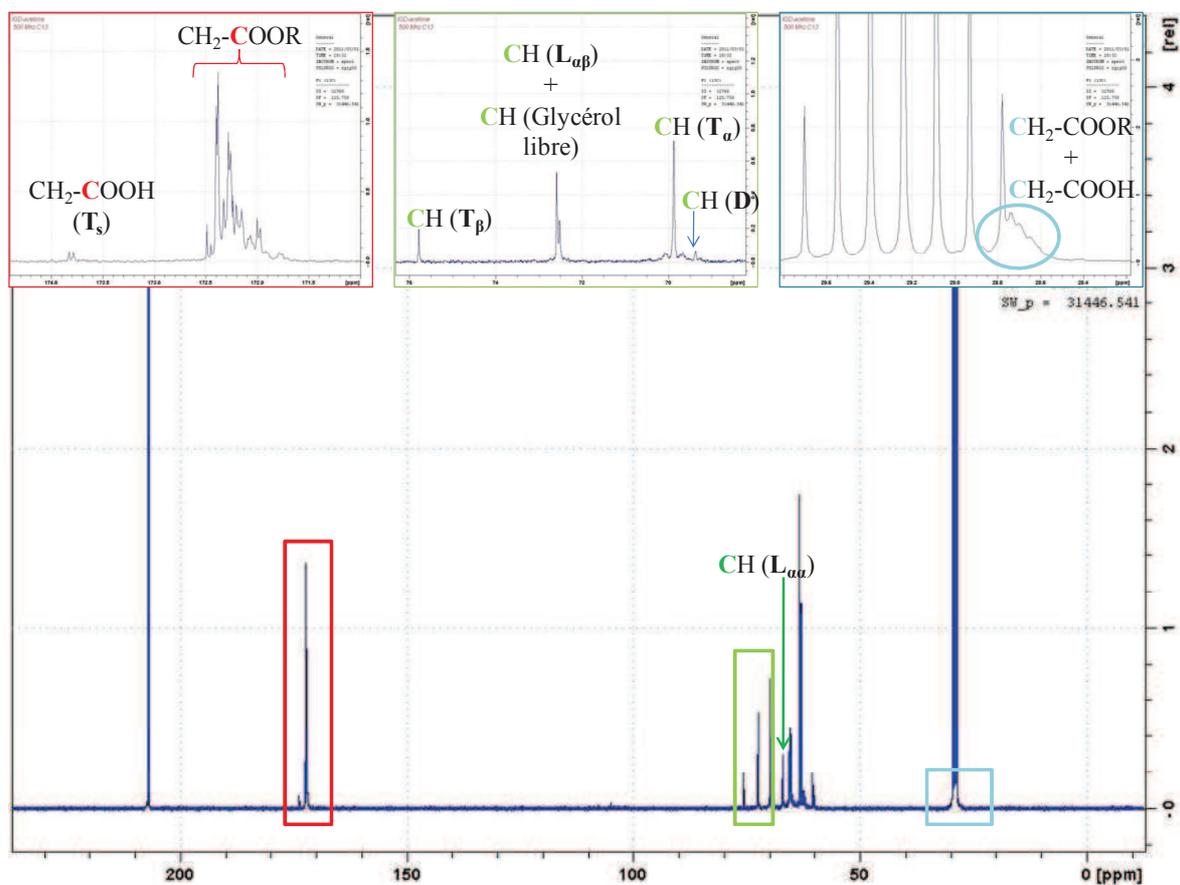


Figure II.6. Spectre NMR ^{13}C quantitatif (acétone- d_6 , 500 MHz) d'un mélange d'oligomères obtenus après 24 h de réaction à 190 °C pour un rapport molaire Gly/Succ de 1,9.

1.4.2.1 Calcul du degré de branchement (DB)

La structure tridimensionnelle d'un oligomère ou polymère branché, et par conséquent de nombreuses propriétés¹⁵, dépendent de leur caractère dendritique. Plus une structure est dendritique, plus la molécule résultante est globulaire. Le degré de branchement (DB) a été défini par Fréchet¹⁶ (Éq. 5) et Frey¹⁷ (Éq. 6) tel que :

$$DB_{\text{Fréchet}} = \frac{D + T}{D + T + L} \quad (\text{II.5})$$

$$DB_{\text{Frey}} = \frac{2D}{2D + L} \quad (\text{II.6})$$

Le degré de branchement (DB) défini par Frey est le nombre d'unités nouvelles créées par un branchement (une unité dendritique et une unité terminale dans ce cas) divisé par le nombre maximum possible d'unités dendritiques (ces dernières étant générées à partir d'unités linéaires). Plus ce nombre est proche de 1, plus la structure sera dendritique. À la différence du DB défini par Fréchet, DB_{Frey} est universellement applicable à des molécules de grande ou de petite taille¹⁶. Des simulations⁶ ont montré que plus les rapports molaires B_3/A_2 (ou Gly/Succ) sont faibles, plus les DB correspondants tendent vers 1.

1.4.2.2 Calcul du degré moyen de polymérisation en nombre

Frey *et al.* ont aussi développé une relation mathématique basée sur les rapports d'unités topologiques¹⁷ permettant de calculer le \overline{DP}_n ou degré moyen de polymérisation en nombre (Éq. 7) au moyen de la RMN ^{13}C (rapports d'intensités). Les hypothèses qui sous-tendent la relation sont que A réagisse avec B et qu'il n'y ait pas de cyclisation. $\overline{DP}_{n(\text{Frey})}$ est une valeur clé pour appréhender la taille des certaines structures.

$$\overline{DP}_{n(\text{Frey})} = \frac{D + T + L}{T - D} \quad (\text{II.7})$$

Néanmoins, cette relation mathématique a été développée pour des systèmes polymères de type AB_n et n'est pas applicable à des systèmes de type $A_2 + B_n$ comme ceux étudiés ici.

En effet, le système AB_n peut être assimilable en parti à un cas particulier du système $A_2 + B_n$ comme le montre la figure 7.

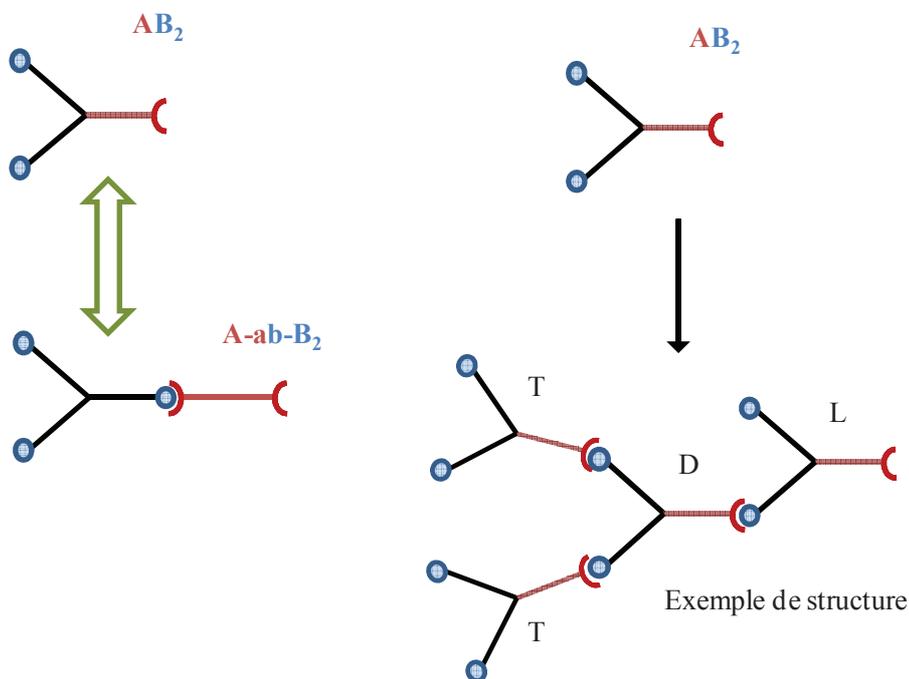


Figure II.7. Système de polymérisation AB_2 , exemple de structure et adéquation avec un cas particulier du système $A_2 + B_3$

Cependant, l'équation proposée par Frey ne prend en compte le fait que le monomère B_3 puisse réagir avec une, deux ou trois monomère(s) A_2 . De ce fait, une unité topologique quelle qu'elle soit n'est pas assimilable à un groupe de deux monomères glycérol et succinate dans la plupart des cas du système de polymérisation $A_2 + B_n$. Nous avons donc proposé une relation mathématique (Éq. 8) qui permet de convenir aux deux systèmes de polymérisation AB_n et $A_2 + B_n$ en considérant, comme dans le cas de Frey, un cas idéal dans lequel A et B ne réagissent qu'ensemble et où la cyclisation ne se produit pas. Cette équation est dérivée de l'équation de Frey et considère les « poids topologiques » de chaque unité comme le montre la figure 8. Dans un tel schéma, les unités A_2 (acide succinique) sont perçues comme des connecteurs. Le poids de chaque glycérol ou unité de type B_n est égal à $1 + 0,5 \times \overline{C}_i$, avec \overline{C}_i étant le nombre moyen de connecteurs auquel le glycérol en question est lié. Par conséquent, \overline{C}_i correspond au nombre de fonctions hydroxyles estérifiées par glycérol. Si un glycérol est considéré comme une unité dendritique, alors il est estérifié 3 fois, $\overline{C}_i = \overline{C}_D = 3$. Dans ce cas, le poids topologique donné est égal à $1 + 0,5 \times 3 = 2,5$.

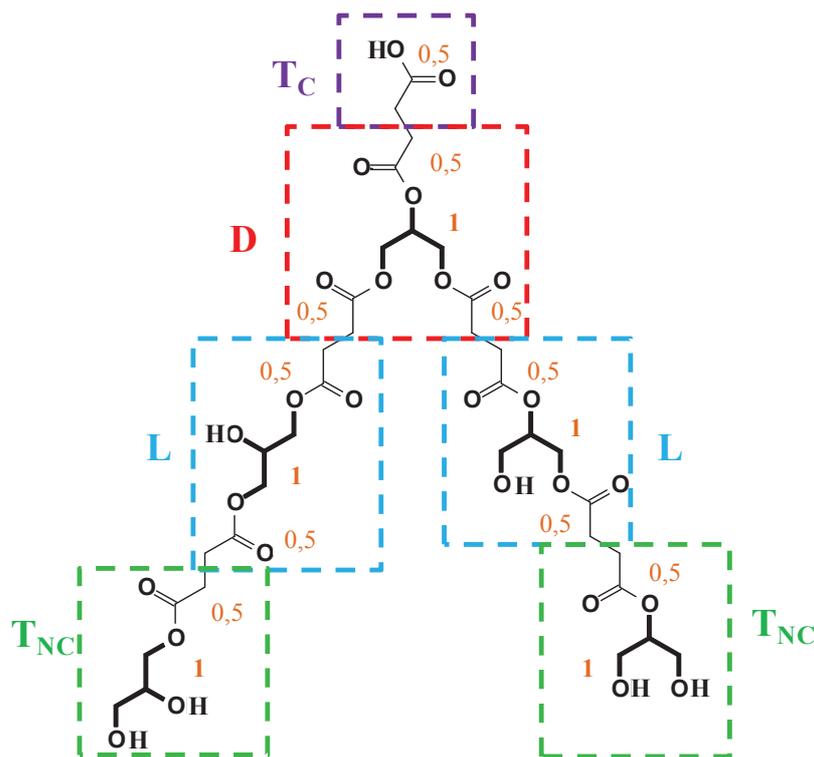


Figure II.8. Poids topologiques des différentes unités de la structure didactique d'un esters de poly(glycérol-succinate), PGS. Avec L pour linéaire, D pour dendritique, T_C pour terminale connectrice et T_{NC} pour terminale non-connectrice.

Les unités terminales sont discriminées en fonction de leur nature. Les unités terminales dites connectrices (T_C , noté T_S dans la figure 5) qui sont monoestérifiées, ont un poids topologique de 0,5. En revanche, les terminales dites non-connectrices (T_{NC} , noté T_α et T_β dans la figure 5) qui sont des unités terminales de type B ou glycéryl, ont un poids topologique de $1 + 0,5$.
 $\overline{C}_T = 1 + 0,5 \times 1 = 1,5$.

$$\overline{DP}_n = \frac{(1 + 0,5 \times \overline{C}_D)D + (1 + 0,5 \times \overline{C}_L)L + (1 + 0,5 \times \overline{C}_T)T_{NC} + 0,5 \times T_C}{T - \overline{d} \cdot D} \quad (\text{II.8})$$

Le dénominateur de cette équation (Éq. 8), $T - \overline{d} \cdot D$, représente le nombre moyen d'unités terminales (de type A et B *i.e.* T_C et T_{NC}) qui ont été générées par la formation d'une unité dendritique. En effet, la formation d'une unité dendritique génère une ou plusieurs branches supplémentaires et par conséquent, une à plusieurs unités terminales additionnelles. Dans le cas de systèmes $A_2 + B_n$, le nombre d'unités terminales qui n'ont pas été générées par la formation d'une unité dendritique *i.e.* quand la molécule oligoester ou polyester est linéaire,

est de 2. Dans les systèmes AB_n, ce nombre est de 1. \bar{d} est le nombre moyen d'unités terminales qui ont été générées par la formation d'une unité dendritique. Si le polymère ou l'oligomère est linéaire, $\bar{d} = 0$.

Dans le système A₂ + B₃ ou A₂ + B'B₂, $\bar{d} = 1$, $\bar{C}_D = 3$, $\bar{C}_L = 2$ et $\bar{C}_T = 1$, ce qui conduit à l'équation suivante (Éq. 9). Dans le cas d'un système AB₂, il n'y a pas d'unités T_C, $\bar{d} = 1$ et $\bar{C}_L = \bar{C}_D = \bar{C}_T = 0$, ce qui conduit à l'équation de Frey (Éq. 7).

$$\overline{DP}_n = \frac{2,5 \times D + 2 \times L + 1,5 \times T_{NC} + 0,5 \times T_C}{T - D} \quad (\text{II.9})$$

Dans le cas des PGS, les \overline{DP}_n et $\overline{DP}_{n(\text{Frey})}$ donneront des valeurs différentes. Le $\overline{DP}_{n(\text{Frey})}$ sera minoré. Cette différence est essentiellement due au fait que l'équation développée par Frey néglige les groupes succinates (ou connecteurs) dans la structure ce qui rend cette relation impropre pour l'évaluation des molécules synthétisées à partir des méthodologies des monomères doubles ou multiples.

1.4.2.3 Calcul de la masse moyenne des molécules

En utilisant la nouvelle équation qui permet de calculer le \overline{DP}_n il est ensuite possible de déterminer la masse moyenne des molécules, M_n, à partir des masses moyennes des unités monomères, M₀, suivant l'équation 10.

$$\overline{DP}_n = \frac{M_n}{M_0} \Leftrightarrow M_0 \cdot \overline{DP}_n = M_n \Leftrightarrow M_0 = \frac{M_n}{\overline{DP}_n} \quad (\text{II.10})$$

Les masses moyennes des unités monomères, M₀, peuvent être calculées en utilisant le découpage des poids topologiques (Figure 8) et les masses de chacune de ces unités structurales, comme suit (Tableau 5). La somme donne M₀ (Éq. 11).

$$M_0 = (T_\alpha + T_\beta) \times M_{TNC} + T_S \times M_{TC} + D \times M_D + (L_{\alpha\alpha} + L_{\alpha\beta}) \times M_L \quad (\text{II.11})$$

Tableau II.5. Masses des unités selon les poids topologiques

| Unités définies suivant les poids topologiques | | Masses (g/mol) |
|--|--|----------------|
| D | Gly-(OCOCH ₂) ₃ - | 215,2 |
| L | HO-L-(OCOCH ₂) ₂ - | 174,2 |
| T _{NC} | (HO) ₂ -T-(COCH ₂)- | 133,1 |
| T _C | -CH ₂ COOH | 59,1 |

1.4.2.4 Calcul du nombre moyen d'unités dendritiques par molécule

Nous avons ensuite proposé de définir un nombre moyen d'unités dendritiques par molécule, DN (noté z par Frey *et al.*¹⁷ pour les systèmes de type AB₂). Une telle donnée est très complémentaire du DB car DB est une valeur finie tandis que DN ne l'est pas. Comme défini dans l'équation 12 pour les systèmes A₂ + B₃, DN est le nombre total d'unités dendritiques (D) et terminales (T) divisé par le nombre total d'unités terminales qui n'ont pas été générées par la formation d'unités dendritiques. L'équation a été développée de façon à considérer le fait que sans unités dendritiques (D), DN équivaldrait à zéro. De ce fait, 1 doit être soustrait au rapport.

$$DN = \frac{T + D}{T - D} - 1 = \frac{2D}{T - D} \quad (\text{II.12})$$

Quand cette relation est généralisée aux deux systèmes AB_n et A₂ + B_n, en considérant encore une fois le cas idéal où aucune réaction de cyclisation ne se produit, DN est défini tel que dans l'équation 13 où f est un coefficient propre au système. Ce coefficient f équivaut à 1 pour les systèmes de type AB_n et à 2 pour les systèmes de type A₂ + B_n. Ce coefficient est dû au fait que le nombre d'unités terminales totales dans les deux systèmes est différent quelque soit le nombre d'unités dendritiques.

$$DN = \frac{f \cdot D}{T - d \cdot D} \quad (\text{II.13})$$

Le numérateur représente le nombre d'unités dendritiques multiplié par un coefficient qui comme dit précédemment dépend du système. Ce coefficient peut être expliqué de la manière suivante. Dans les systèmes AB_n, la fonction A faisant partie du monomère initial n'est considérée quand il s'agit de la désignation topologique du monomère dans la structure.

Seules les fonctions de type B comptent. Si le monomère fait partie de la structure mais qu'aucune fonction B n'a réagi (si le monomère est estérifié *via* A) alors l'unité structurale est dite, terminale. Si une fonction B réagit, elle est linéaire et pour deux, elle est dendritique. À l'inverse, dans les systèmes A_2+B_n , il n'y a pas de fonctions terminales *ab initio*. Si une molécule possède une unité linéaire alors elle n'aura qu'une unité terminale dans un système AB_n mais deux dans un système A_2+B_n . Le facteur 2 résulte du fait que le numérateur D d'un système AB_n est en fait une unité D plus une unité terminale (non présente *ab initio*) dans un système A_2+B_n . Le dénominateur représente le facteur linéaire. Comme exprimé pour l'équation 8, le sens topologique de $T - \bar{d} \cdot D$, est le nombre moyen d'unités terminales (type A et B type *i.e.* T_C et T_{NC}) qui n'ont pas été générées par la formation d'une unité dendritique *i.e.* le nombre total d'unité T moins $\bar{d} \cdot D$.

1.4.2.5 Résultats pour les différents PGS

Les résultats du degré de branchement (DB), des degrés moyens de polymérisation en nombre (\overline{DP}_n), de la masse moyen en nombre de la molécule moyenne, (M_n) ainsi que du nombre moyen d'unités dendritiques par molécule (DN), obtenus pour chaque PGS sont reportés au tableau 6.

Les résultats obtenus corroborent les tendances théoriques *i.e.* plus les rapports molaires Gly/Succ sont petits et plus les \overline{DP}_n , DB, M_n et DN correspondants sont élevés. Comme prévu, les valeurs associées au \overline{DP}_n défini par Frey, sont plus faibles que celles obtenues avec la formule modifiée. $PG_{1,33}S$ s'est montré partiellement insoluble dans l'acétone- d_6 . Néanmoins, les résultats obtenus par chromatographie d'exclusion stérique (CES) à 24 h ($M_n = 1116 \text{ g mol}^{-1}$) indiquent selon toute vraisemblance que le DB pourrait être plus élevé et coller au modèle mathématique⁵ tout en considérant la réactivité moindre des alcools secondaires. Le DB de $PG_{1,33}S$ pourrait alors être extrapolé des résultats obtenus pour les autres rapports Gly/Succ. Ces résultats sont aussi en accord avec des développements menés par Stumbé *et al.*¹³ sur la synthèse de poly(glycérol-adipate) avec des rapports Gly/Succ allant de 1 à 0,5 où les M_n déterminés par CES allaient de 1750 g mol^{-1} à 3050 g mol^{-1} et avec un DB de 48 % dans le cas du rapport molaire Gly/Succ de 0,5. Les résultats obtenus par CES et RMN ^{13}C quantitative pour le M_n sont très proches. Étant donné que le M_0 a été calculé par RMN ^{13}C , les résultats de \overline{DP}_n pour la CES et pour la RMN ^{13}C quantitative sont aussi

proches. Ceci indique que la relation développée pour les modèles $A_x + B_n$ cadre parfaitement avec les résultats expérimentaux. Ceci présente un avantage certain. Dans le cas de la RMN ^{13}C quantitative, le $\overline{\text{DP}}_n$ n'est pas tributaire de l'éluion des composés de polarités différentes à l'inverse de la CES, ce qui peut se révéler problématique dans le cas de molécules greffées. La durée de la synthèse est aussi une donnée importante et a des effets remarquables qui doivent être pris en compte. Les taux de conversion des acides carboxyliques (Tableau 2) montrent que les réactions ont atteint un état de quasi-équilibre. Pourtant, la structure des molécules tend à se réarranger et les topologies changent. Les PGS deviennent plus dendritiques avec des valeurs de DB, DN, M_n et $\overline{\text{DP}}_n$ qui augmentent entre 12 h et 24 h.

Tableau II.6. DB_{Frey} , $\overline{\text{DP}}_n$, M_n et DN des différents PGS à 24 h

| Rapports molaires Gly/Succ | DB_{Frey} (%) | DN | Valeurs calculées du $\overline{\text{DP}}_n$ | | M_n (g mol^{-1}) | |
|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| | | | RMN ^{13}C (Frey) | RMN ^{13}C (modifié) | RMN ^{13}C (modifié) | CES |
| 1,5 | 28,17 | 0,57 | 3,1 | 5,5 | 868 | 844 (711 ^a) |
| 1,7 | 20,17 | 0,30 | 3,0 | 4,4 | 680 | 673 (589 ^a) |
| 1,9 | 16,64 (13,21 ^a) | 0,18 (0,12 ^a) | 2,8 (2,7 ^a) | 3,8 (3,4 ^a) | 623 (532 ^a) | 606 (552 ^a) |

^a Valeurs à 12 h

1.4.2.6 Différence de réactivité intramoléculaire : régiosélectivité des sites hydroxyles primaires et degré moyen de substitution du glycérol

La différence de réactivité entre les groupes hydroxyles primaires ou α et secondaires ou β due à la gêne stérique est bien connue^{18,19}. Les groupes hydroxyles α et β peuvent aussi montrer des réactivités différentes en fonction des concentrations de réactifs et du temps de réaction. Nous appellerons ces réactivités des réactivités dynamiques. Dans le travail présenté ici, le degré moyen de substitution (DS) des unités glycérol des oligomères défini par Kulshrestha *et al.*²⁰ ainsi que la sélectivité dynamique β/α ($S_{\beta/\alpha}$) ont été étudiés. Les deux paramètres doivent être perçus comme dynamiques car bien que le système soit dans un état qualifié de quasi-équilibre, les réaction de transestérification ont toujours lieu et modifient la

topologie. La sélectivité dynamique β/α ($S_{\beta/\alpha}$), a été définie dans cette étude comme le rapport entre toutes les fonctions β et α qui ont été estérifiées et est exprimé comme suit (Éq. 14) :

$$S_{\beta/\alpha} = \frac{L_{\alpha\beta} + D + T_{\beta}}{2L_{\alpha\alpha} + L_{\alpha\beta} + 2D + T_{\alpha}} \cdot \frac{\alpha}{\beta} \quad (\text{II.14})$$

Avec β/α étant le rapport des fonctions alcools secondaires sur primaires au début de la réaction (1/2 dans le cas du glycérol). Si il y a équiréactivité dynamique pour les deux types d'hydroxyles, alors $S_{\beta/\alpha} = 1$. En obtenant $S_{\beta/\alpha}$ qui se rapproche du rapport de réactivité des hydroxyles β et α , il est possible de déterminer, pour une température donnée (T), la différence d'énergie d'activation (ΔE_a) entre les hydroxyles primaires et secondaires (Éq. 15) à partir de la loi d'Arrhenius en considérant les facteurs pré-exponentiels comme égaux (Chapitre II : Partie expérimentale 6.).

$$\Delta E_a = -RT \ln k \quad (\text{II.15})$$

Le rapport de réactivité β/α fluctue en fonction de la température et des différents paramètres comme la concentration en carboxyles ou la présence de catalyseurs. Il faut donc utiliser cette relation dans les conditions définies par l'expérience car T et k sont des variables interdépendantes. Les données expérimentales²¹ dénotent néanmoins que ΔE_a diminue avec la température et donc que la différence de réactivité des hydroxyles α et β s'amenuise avec une augmentation de cette dernière. Enfin, une migration des chaînes acyles sur les hydroxyles du glycérol est possible. La migration des acyles sur le glycérol est un phénomène étudié depuis les débuts des recherches sur la stéréochimie²² notamment lorsque le monomère est monofonctionnel *i.e.* dans le cas des glycérides. Dans ces expériences de migration d'acyles, les monoglycérides formés avec des longues chaînes alkyles atteignaient généralement un équilibre α/β d'environ 1/9 et les diglycérides, un équilibre $\alpha,\alpha/\alpha,\beta$ de $1/2^{23}$. Ce phénomène est influencé par le pH, le solvant et la température.

Le degré moyen de substitution des unités glycérol, DS, est défini par la relation suivante (Éq. 16) :

$$DS = \frac{2L_{\alpha\alpha} + 2L_{\alpha\beta} + 3D + T_{\alpha} + T_{\beta}}{L_{\alpha\alpha} + L_{\alpha\beta} + D + T_{\alpha} + T_{\beta}} \quad (\text{II.16})$$

Les résultats des $S_{\beta/\alpha}$, $\Delta E_{a(\beta-\alpha)}$ et DS en fonction des rapports Gly/Succ ont été reportés au tableau 7.

Tableau II.7. $S_{\beta/\alpha}$ et DS des différents PGS à 24 h

| PGS | $S_{\beta/\alpha}$ | $\Delta E_{a(\beta-\alpha)}$ (kJ mol ⁻¹) | DS |
|---------------------|---------------------------|---|---------------------------|
| | 24 h | 24 h | 24 h |
| PG _{1,5} S | 0,67 | 1,54 | 1,69 |
| PG _{1,7} S | 0,63 | 1,78 | 1,63 |
| PG _{1,9} S | 0,55 (0,48 ^a) | 2,30 (2,83 ^a) | 1,50 (1,47 ^a) |

^a Résultats à 12 h

Il est important de noter que les groupes hydroxyles n'ont pas la même réactivité dans le temps et sont différents en fonction des rapports molaires Gly/Succ. Les alcools secondaires ont une réactivité dynamique plus importante à 24 h qu'à 12 h. Ceci explique l'évolution du caractère dendritique (DB augmenté) en fonction du temps. Ce phénomène se retrouve aussi sur des rapports Gly/Succ faible où $S_{\beta/\alpha}$ augmente.

Le DS est lié au caractère dendritique mais aussi à la taille des molécules en fonction du rapport molaire. Si DS = 1 alors il s'agit dans notre cas de trimères linéaires et si DS = 3 (ce qui n'est pas possible pour ces rapports molaires) alors le milieu ne comporte que des unités dendrimères. Les résultats montrent que les molécules formées se trouvent entre ces deux formes et que l'augmentation des rapports molaires dessine une tendance dans laquelle les molécules sont plus petites et moins branchées comme le confirme les autres données.

Les valeurs de différence d'énergie d'activation, $\Delta E_{a(\beta-\alpha)}$, sont en totale cohérence avec les explications fournies par la sélectivité dynamique car elles suivent la même tendance. Il est à noter qu'à 190 °C cette différence d'énergie est faible (1,54 à 2,83 kJ mol⁻¹). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'énergie d'activation est une valeur proportionnelle à 1/T (T étant la température). Plus la température est élevée et plus celle-ci diminue.

1.4.3 Étude en spectroscopie de masse

Les analyses ont été menées sur un système MALDI-TOF avec ionisation positive afin d'approfondir l'étude de la structure des oligoesters et de savoir si des structures polymères se

formaient, ce que ne permet pas la RMN quantitative. La désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI) est une technique d'ionisation douce utilisée en spectrométrie de masse, permettant l'analyse de biomolécules qui tendent à se fragmenter lorsqu'elles sont ionisées, dans notre cas, des esters. L'ionisation est provoquée par un faisceau laser (laser à l'azote). Une matrice d'acide dihydrobenzoïque (DHB) est utilisée afin de limiter la détérioration des molécules par un faisceau direct et de faciliter la vaporisation ainsi que l'ionisation. L'étude de spectroscopie de masse a été faite sur le polymère de plus faibles masse et DB, PG_{1,9}S après 12 h de synthèse. Il en ressort que pour une masse moyenne de 552 g mol⁻¹ (résultats de CES), des nombreuses masses sont observées (Figure 9). Elles sont de trois types majoritaires:

- Les adduits sodium à terminaison glycérol (majoritaires)
- Les adduits sodium à terminaison succinique
- Les adduits potassium à terminaison glycérol

Les masses sont reportées au tableau 8. Ces dernières vont d'un simple monoester possédant un motif glycérol et un motif succinique, G₁S₁, à un polymère de 16,5 fois plus grand G₁₇S₁₆. Nous sommes donc bien en face d'un mélange d'oligomères et de petits polymères dans le cas de PG_{1,9}S après seulement 12 h de synthèse.

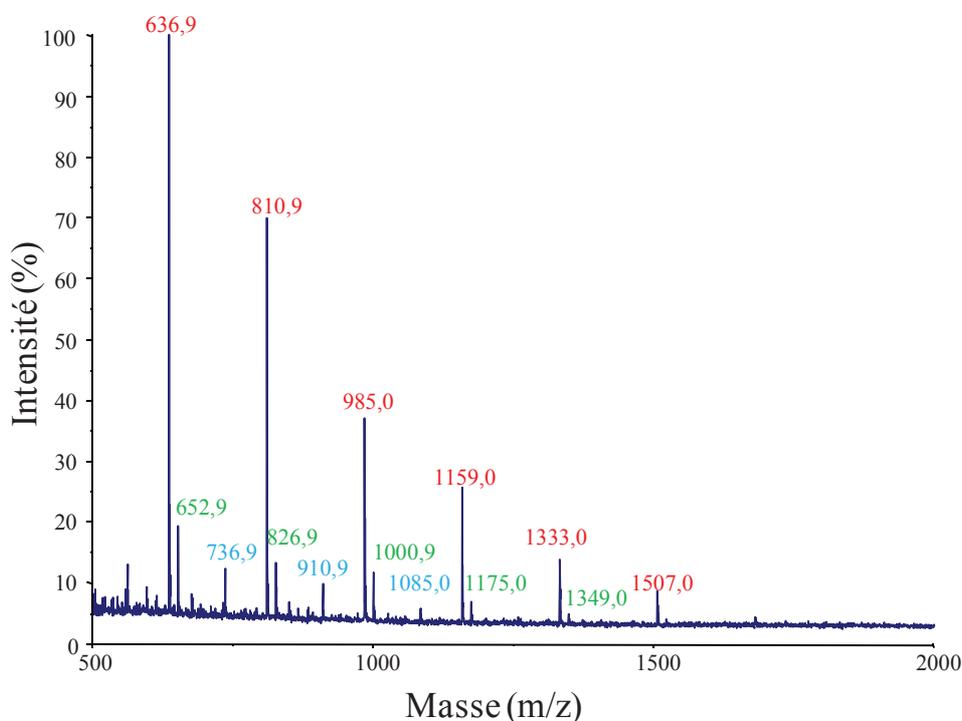


Figure II.9. Adduits en spectroscopie de masse. Avec les adduits sodium à terminaison glycérol (Nombres rouges), sodium à terminaison acide succinique (Nombres bleus) et potassium à terminaison glycérol (Nombres verts).

Tableau II.8. Masses des oligomères et polymères observés en MALDI-TOF pour PG_{1,9}S après 12 h de synthèse

| Séries | Masses sans ion (g mol ⁻¹) | Structure (nombre de motifs) | |
|--------|--|---------------------------------|------------|
| | | Glycérol | Succinique |
| 1 | 192,1 | 1 | 1 |
| 2 | 266,1 | 2 | 1 |
| 3 | 440,2 | 3 | 2 |
| 4 | 614,4 | 4 | 3 |
| 5 | 788,5 | 5 | 4 |
| 6 | 962,5 | 6 | 5 |
| 7 | 1136,6 | 7 | 6 |
| 8 | 1310,7 | 8 | 7 |
| 9 | 1484,7 | 9 | 8 |
| 10 | 1658,8 | 10 | 9 |
| 11 | 1832,8 | 11 | 10 |
| 12 | 2006,9 | 12 | 11 |
| 13 | 2180,9 | 13 | 12 |
| 14 | 2355,0 | 14 | 13 |
| 15 | 2529,0 | 15 | 14 |
| 16 | 2703,1 | 16 | 15 |
| 17 | 2877,1 | 17 | 16 |

2 Biodégradabilité des PGS

La biodégradabilité de composés, comme définie précédemment (Chapitre I 3.6) exprime la capacité de microorganismes à dégrader une molécule ou un mélange de molécules. Elle représente une donnée importante car elle est liée à la persistance des produits de synthèse dans l'environnement. Selon la réglementation européenne REACH d'enregistrement, d'évaluation et d'autorisation des produits chimiques (Réglementation (EC) No 1907/2006), les nouveaux composés chimiques doivent faire l'objet de tests sur la biodégradabilité ultime pour pouvoir être mis à marché. De ce fait, la biodégradabilité (%B) des différents poly(glycérol-succinate) (Gly/Succ = 1,33, 1,5, 1,7 et 1,9) ainsi que d'un oligomère de polyglycérol *i.e.* un polyéther, a été évaluée en fonction du temps dans le but de voir l'influence de leurs tailles et de leurs structures. Les résultats associés pour

les PGS testés et pour un polyglycérol commercial ($\overline{DP} \approx 2,7$) sont reportés au figure 10.

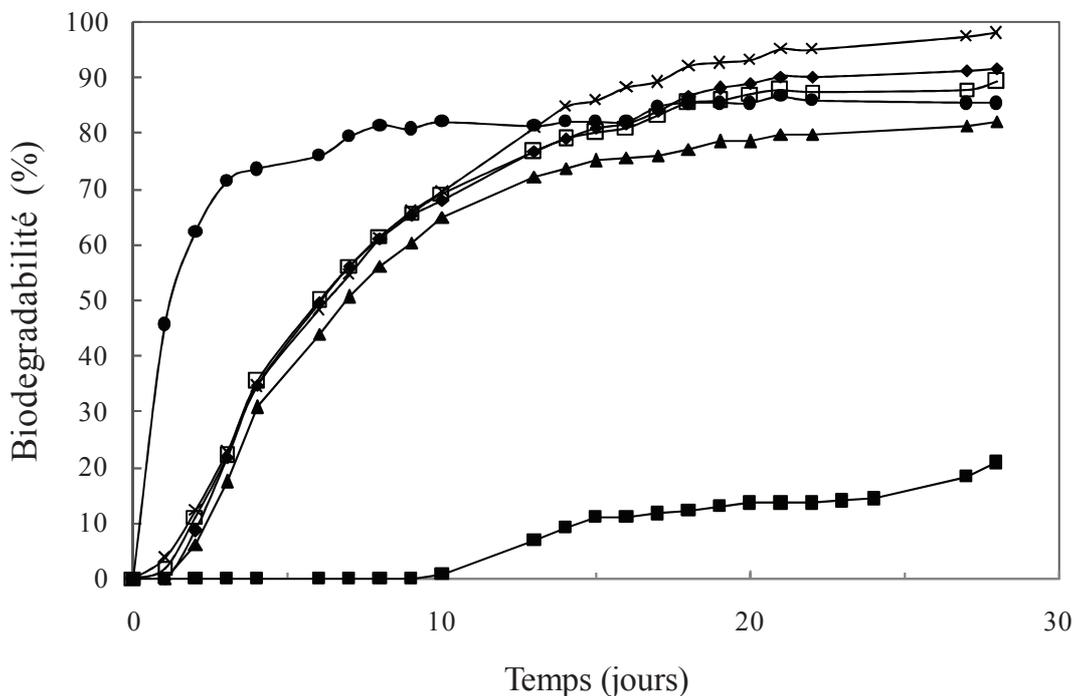


Figure II.10. Biodégradabilité (%) en fonction du temps pour les différents PG_xS obtenus à 24 h avec des rapports molaires Gly/Succ variés. x = 1,9 (◆), 1,7 (□), 1,5 (▲) et 1,33 (×), en comparaison avec un polyglycérol, PG (■) et de l'acétate de sodium (●) comme référence

L'acétate de sodium sert de référence. Il en ressort que le mélange d'oligomères de polyglycérol montre clairement une faible biodégradabilité comparé aux PGS dans ces conditions. La biodégradabilité du polyglycérol atteint seulement 21 ± 9 % après 28 jours. Conformément aux critères du test, le polyglycérol n'est pas considéré comme facilement biodégradable. *A contrario*, les biodégradabilités des mélanges de PGS est toujours supérieur à 60 % après 10 jours passés au delà du temps de latence (défini au Chapitre I 3.6) *i.e.* 2 à 3 jours en plus des 10 jours. Ces mélanges de molécules sont donc considérés comme facilement biodégradable à cette période. Les valeurs de biodégradabilité associées aux PGS ne diffèrent pas grandement. Le caractère dendritique ne semble pas influencer puisque les valeurs de biodégradabilité de PG_{1,5}S et PG_{1,7}S (DB = 16,64 % et 20,17 % respectivement) sont très similaires. La biodégradabilité ne semble pas non plus impacter par la taille des PGS car PG_{1,9}S et PG_{1,33}S ($M_n = 606 \text{ g mol}^{-1}$ et 1116 g mol^{-1} respectivement) ont des biodégradabilités très semblables.

En considérant que les composés chimiques testés (PGS et polyglycérol) sont la seule source de carbone disponible dans le milieu pour les microorganismes, la longueur relative de la période de latence donne des indications sur la facilité qu'on les microorganismes à s'acclimater aux substances et à les dégrader par la suite. Elle peut aussi aider à déterminer une certaine toxicité des produits comme semble le confirmer la période de latence de 2 à 3 jours pour les PGS et de 15 jours pour le polyglycérol. Ceci indique, à l'instar des résultats de biodégradabilité à 28 jours, que le mélange de polyglycérol est bien moins biodégradable que les PGS. Au regard de ces deux résultats, plusieurs hypothèses pourraient être posées. Le polyglycérol peut être toxique en tant que tel (présence de composés toxiques dans le mélange) ou bien la liaison éther pourrait aussi être difficile à biodégrader dans ces conditions (encombrement des hydroxyles du glycérol).

3 Étude des viscosités dynamiques des PGS

La viscosité est d'une importance pratique. Une fois synthétisé, un produit peut devoir fluier afin de pouvoir être utilisé. Les poly(glycérol-succinate), PGS, ne sont pas des mélanges de composés friables, il est donc important qu'ils s'écoulent. Dans ce contexte, une étude a été menée sur les viscosités dynamiques des différents PGS en masse et en cours de leur synthèse à 8 h, 12 h et 24 h en fonction de l'évolution des masses molaires moyennes en poids, M_w (Figure 11 et 13) et en nombre, M_n (Figure 12), différents éléments en ressortent.

Comme montré précédemment, les faibles rapports Gly/Succ (ex. 1,33) produisent des mélanges d'oligomères possédant des masses molaires plus importantes en contrepartie, ces mélanges ont aussi des viscosités dynamiques plus importantes (voir étiquettes de données, figure 11).

De 12 h à 24 h le $PG_{1,33}S$ voit sa viscosité multipliée par 9,4 alors que sa masse molaire moyenne en poids n'est elle multipliée que par 1,4. Les indices d'acides (Tableau 2) nous montrent aussi que les taux de conversion de ses fonctions acides est de 0,98. Or, selon la théorie du point de gel, c'est près de cette valeur ($P_{COOH} = 1$) que ce rapport Gly/Succ formera un gel. Nous pourrions donc être en face d'un début de phénomène de gélification.

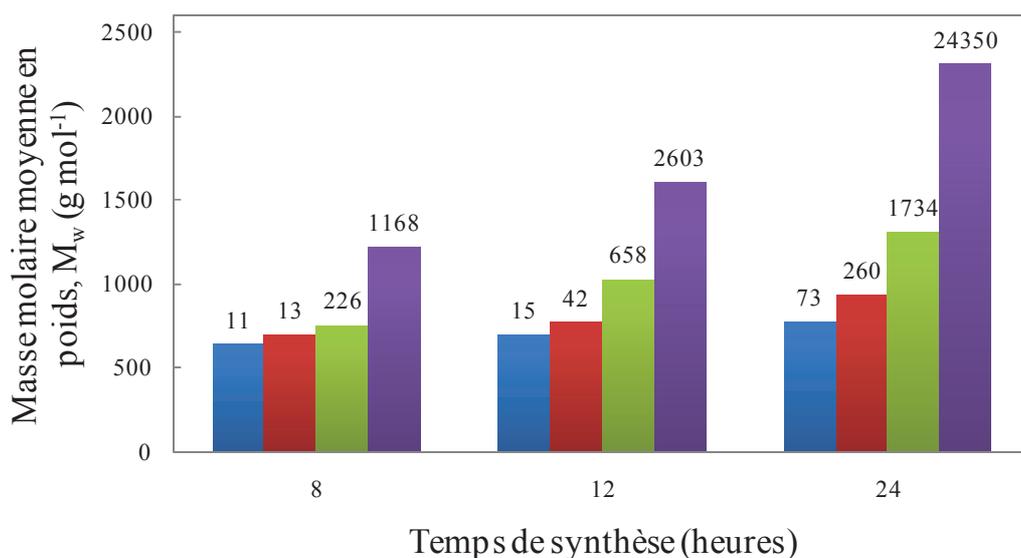


Figure II.11. Masse molaire moyenne en poids des PGS en fonction du temps de synthèse avec les viscosités dynamiques (Pa.s) en étiquette de données au dessus des histogrammes. PG_{1,9}S (barres bleues), PG_{1,7}S (barres rouges), PG_{1,5}S (barres vertes) et PG_{1,33}S (barres violettes)

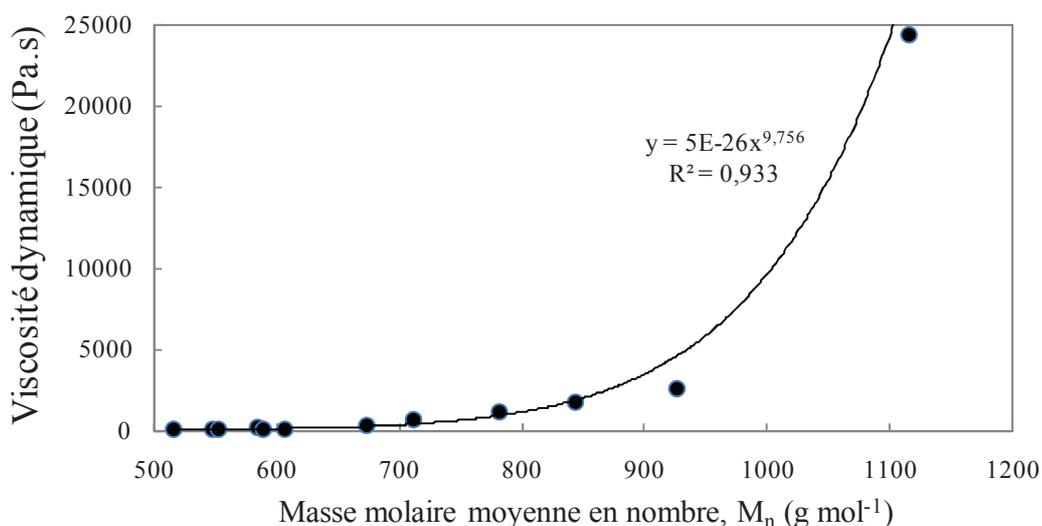


Figure II.12. Viscosités dynamiques (Pa.s) en fonction de la masse molaire moyenne en nombre, M_n

Lorsque les masses moyennes en nombre et les viscosités dynamiques des différents PGS sont comparées, une relation peut être extraite. Il est clair que l'augmentation de la masse et de la viscosité dynamique sont deux phénomènes coextensifs cependant, alors que la masse augmente de manière linéaire, la viscosité suit une loi de croissance en puissance ou exponentielle avec une inflexion autour de 1000 g mol^{-1} . Au-delà de cette valeur, la viscosité augmente très fortement. Dans le but de rationaliser l'évolution de la viscosité dynamique,

une loi puissance a été tracée et est donnée par l'équation $5 \cdot 10^{-26} \cdot x^{9,756}$ avec un coefficient de régression de 0,933.

Afin de rendre la viscosité dynamique des macromolécules proportionnelle aux masses molaires moyennes (ici en poids), il est possible d'exprimer le logarithme népérien de l'un en fonction de l'autre (Éq. 17). Cette méthode est aussi utilisé pour calculé une limite d'enchevêtrement²⁴ pour ces mélanges d'oligoesters et de polyesters. En effet, lorsque les polymères s'enchevêtrent, la viscosité à l'état fondu, la ténacité ou de façon plus générale l'aptitude à subir des déformations plastiques varie de façon discontinue au voisinage d'une masse molaire critique pour les macromolécules linéaires.

$$\ln(\eta) \propto \log(M_w) \quad (\text{II.17})$$

La figure 13 représente les résultats associés à la fonction 17 pour nos données. Une courbe peut être dessinée ce qui ne correspond pas au comportement de macromolécules linéaires pour lesquels une droite devrait se dessiner. Ceci montre que dans les mélanges formés, il n'y a pas d'enchevêtrement car il n'y a pas de cassures de l'allure. À 25 °C, le coefficient de régression R^2 est de 0,980.

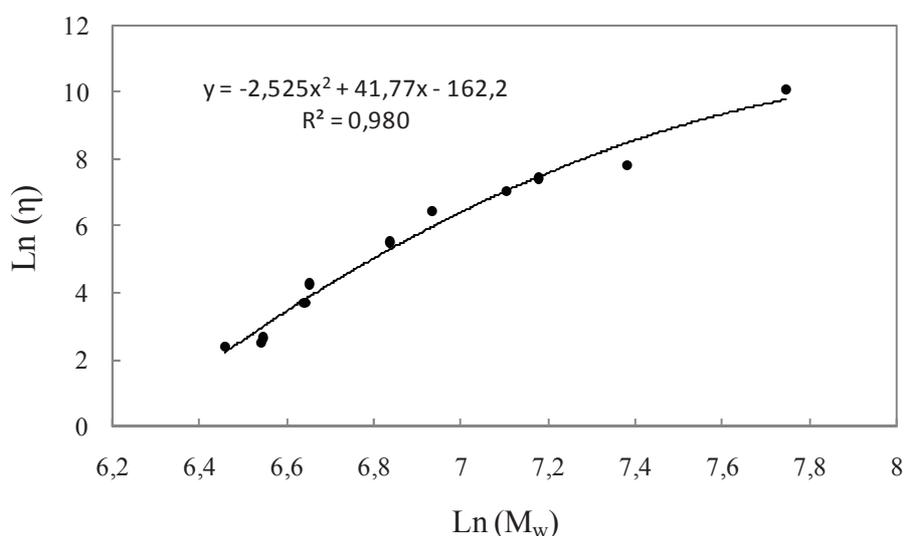


Figure II.13. Étude des mélanges d'oligoesters et de polymères avec $\ln(\eta) = f(\ln(M_w))$

4 Stabilité chimique des PGS

La stabilité chimique des différents oligoesters a été évaluée en fonction de leur conditionnement *i.e.* sur les mélanges bruts (en masse) et en solution. Cette étude revêt un caractère important car il faut que les poly(glycérol-acide succinique) soient suffisamment stables chimiquement pour être utilisés comme têtes polaires de surfactifs.

4.1 Stabilité chimique en masse

Les essais de stabilités en masse permettent essentiellement de voir comment un mélange ou un produit va évoluer dans le temps. Dans le cas présent, les différents mélanges d'oligoesters ont été placés à 45 °C et à 60 °C (en étuve) dans des réceptacles hermétiquement scellés. Le vieillissement a été suivi sur un mois par des analyses en chromatographie d'exclusion stérique (CES). Dans le tableau 9, les indices de polydispersité (I_p) et les masses molaires moyennes en nombre de chaque mélange ne décroissent pas significativement dans le temps dans le domaine de température considéré *i.e.* 45 °C et 60 °C. Dans le cas de $PG_{1,33}S$, la polymérisation semble se poursuivre dans l'étuve. En effet, son indice de polydispersité et sa masse molaire moyenne en nombre pour 12 h et 24 h de réaction, augmentent après un mois passé à 45 °C et 60 °C. Des contrôles des indices d'acides ont aussi été menés (Figure 14). Aucune variation n'a été observée sur 60 jours.

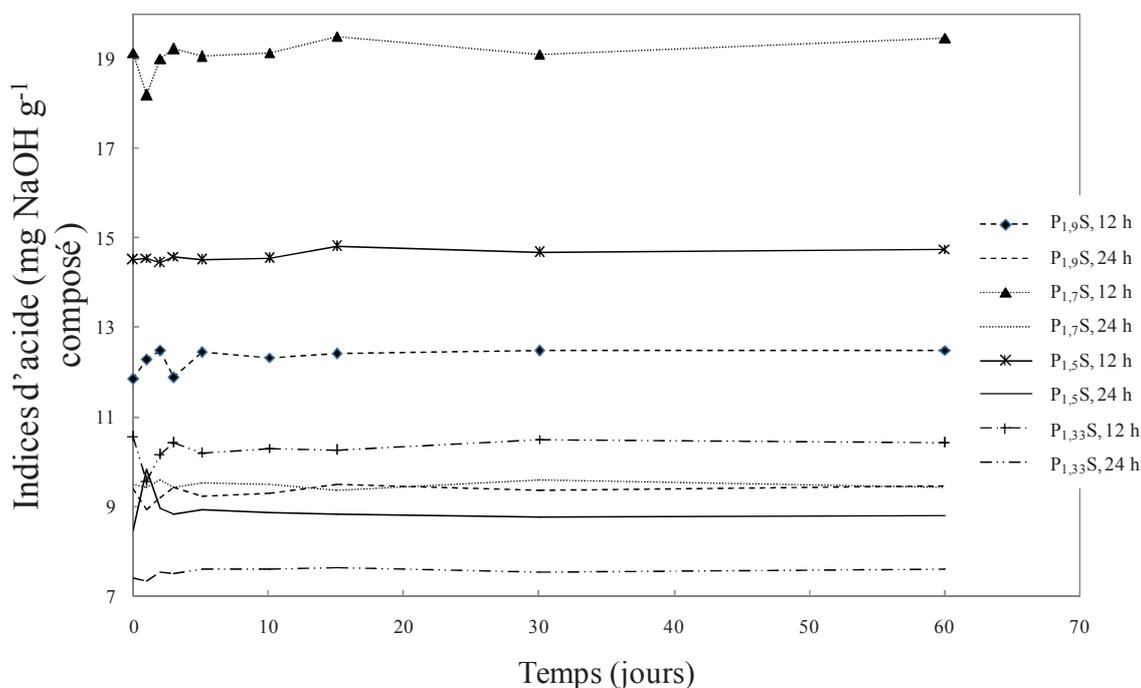


Figure II.14. Évolution des indices d'acide (mg NaOH g^{-1} composé) en fonction du temps (jours) à 60 °C.

Tableau II.9. Indices de polydispersité (I_p) et masses molaires moyennes en nombre, M_n (g mol^{-1}) des différents PGS après synthèse et après un mois à 45 °C et 60 °C

| Poly(glycérol-succinate) | | M_n après synthèse | M_n après un mois | | I_p après synthèse | I_p après un mois | |
|--------------------------|------|----------------------|---------------------|-------|----------------------|---------------------|-------|
| | | | 45 °C | 60 °C | | 45 °C | 60 °C |
| 1,33 | 12 h | 926 | 943 | 955 | 1,73 | 1,81 | 1,83 |
| | 24 h | 1116 | 1123 | 1159 | 2,07 | 2,16 | 2,23 |
| 1,50 | 12 h | 711 | 718 | 710 | 1,44 | 1,47 | 1,48 |
| | 24 h | 844 | 815 | 826 | 1,55 | 1,61 | 1,63 |
| 1,70 | 12 h | 589 | 574 | 564 | 1,30 | 1,31 | 1,32 |
| | 24 h | 673 | 665 | 651 | 1,38 | 1,41 | 1,41 |
| 1,90 | 12 h | 552 | 562 | 553 | 1,28 | 1,29 | 1,29 |
| | 24 h | 606 | 615 | 611 | 1,34 | 1,35 | 1,35 |

4.2 Stabilité chimique en solution

Les stabilités chimiques des poly(glycérol-succinate), PGS, en solution ont été évaluées par des suivis du pH et par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Compte tenu des résultats obtenus pour les conditionnements en masse *i.e.* la stabilité chimique à travers le temps quelque soit la température, les effets observés de dégradation dans les expériences en solution peuvent être imputables à l'effet de l'eau et de la base ajoutée pour la modification du pH (*i.e.* NaOH) aux différents PGS. Les données brutes sont reportées en partie expérimentale.

L'hydrolyse peut être suivie *via* différents paramètres tels que la décroissance initiale du pH, la vitesse d'hydrolyse (inversement proportionnelle à la stabilité) en fonction du temps, le pH après 30 jours en solution et le pourcentage d'hydrolyse après 30 jours.

L'influence de la concentration

Toutes les concentrations ont été fixées à 1 g l^{-1} excepté pour PG_{1,9}S où deux concentrations ont été utilisées (1 g l^{-1} et 10 g l^{-1}). Aucune différence n'a été observée dans la décroissance du pH entre les deux concentrations (cf. données en partie expérimentale). Au vu de la haute solubilité de ces molécules dans l'eau et de leur relative hydrophilie, ce résultat était attendu. À ces concentrations, ces oligomères ne semblent pas s'agréger.

La libération de monomères acide succinique

Les expériences de HPLC soulignent le fait qu'en deçà de 60 °C aucune trace d'acide succinique n'a été détectée. Ceci indique qu'en dessous de cette température, les oligoesters sont hydrolysés presque exclusivement par coupures intrachâînes et non pas aux extrémités.

La quantité d'acide succinique libérée dans le milieu est très limitée (Tableau 10) au regard de la quantité de fonctions acides (estérifiées ou libres). L'influence du pH sur la libération de monomères acides n'est pas claire compte tenu des tendances variées pour les différents rapports molaires Gly/Succ bien que les quantités d'acide succinique libérées après 30 jours en solution à pH 9 soient toujours supérieures à celle libérées.

Tableau II.10. Quantités d'acide succinique libérées après 30 jours en solution (10^2 mmol g^{-1}) et quantités totales de fonctions acides dans le produit brut (10^2 mmol g^{-1}) pour les différents mélanges de PGS en solution à 60 °C

| Rapports molaires Gly/Succ ^a | Q _{Act} ^b (10^2 mmol g^{-1}) | Quantité d'acide succinique libérée après 30 jours en solution (10^2 mmol g^{-1}) | | |
|---|--|---|------|------|
| | | pH 4 | pH 6 | pH 9 |
| 1,90 | 777 | 8 | 7 | 9 |
| 1,70 | 844 | 2 | 8 | 12 |
| 1,50 | 920 | 14 | 8 | 15 |
| 1,33 | 996 | 13 | 15 | 19 |

^a Temps de réaction de 24 h, ^b quantités totales de fonctions acides dans le produit brut

L'influence des variables température, pH initial et rapports molaires Gly/Succ

Au vu des résultats obtenus pour la libération des monomères acide succinique dans le milieu et sur l'influence de la concentration, l'étude s'est alors focalisée sur l'influence des variables température, pH initial et rapports molaires Gly/Succ pour une concentration de 1 g l^{-1} .

La détermination de la concentration des fonctions acides dans le milieu et des pourcentages d'hydrolyse liés a été faite en utilisant les résultats du tableau 11 et l'équation 18.

$$\%H = \frac{C' - C'_{ini}}{C_{ini}} \times 100 \quad (II.18)$$

Avec C'_{ini} , la quantité initiale de fonctions acides libres par gramme de produit brut dans le milieu et C_{ini} , la quantité initiale de fonctions acides estérifiées par gramme de produit brut comme reporté au tableau 11.

Tableau II.11. Quantité totale, fonctions estérifiées ou libres (10^2 mmol g^{-1}) dans le produit brut et quantité d'hydroxyde de sodium ajouté de manière à fixer les pH des solutions (10^2 mmol g^{-1})

| Rapports molaires Gly/Succ ^a | Q_{Act}^b (10^2 mmol g^{-1}) | Conv.Ac ^c | Q_{Ace}^d (10^2 mmol g^{-1}) | Q_{Acl}^e (10^2 mmol g^{-1}) | Q_{NaOH} (10^2 mmol g^{-1}) | | |
|---|--|----------------------|--|--|-------------------------------------|------|------|
| | | | | | pH 4 | pH 6 | pH 9 |
| 1,90 | 777 | 0,97 | 755 | 23 | 5 | 22 | 23 |
| 1,70 | 844 | 0,97 | 818 | 25 | 5 | 24 | 25 |
| 1,50 | 920 | 0,97 | 893 | 28 | 6 | 27 | 28 |
| 1,33 | 996 | 0,98 | 977 | 20 | 4 | 19 | 20 |

^a Temps de réaction = 24 h, ^b quantités totales de fonctions acides dans le produit brut, ^c taux de conversion des fonctions acides, ^d quantités de fonctions acides estérifiées, ^e quantités de fonctions acides libres, ^f quantités d'hydroxyde de sodium ajouté de manière à fixer le pH des solutions

En considérant toutes les données et leurs potentielles interdépendances, un plan d'expérience a été utilisé pour discriminer les facteurs suivant leur importance relative. La matrice sélectionnée est une matrice factorielle complète avec 36 expériences.

Les facteurs considérés sont au nombre de trois et à trois ou quatre niveaux :

- La température (20 °C, 45 °C et 60 °C)
- Le rapport molaire Gly/Succ (1,33, 1,5, 1,7 et 1,9)
- Le pH initial (4, 6 et 9)

Les réponses recherchées sont le pH des solutions après 30 jours en solution (ou pH final), la pente initiale de décroissance du pH, le pourcentage d'hydrolyse après 30 jours en solution et la vitesse d'hydrolyse.

Dans les figures 15a et 15b, les différents coefficients associés aux facteurs primaires et secondaires pour les trois réponses exploitées sont présentés.

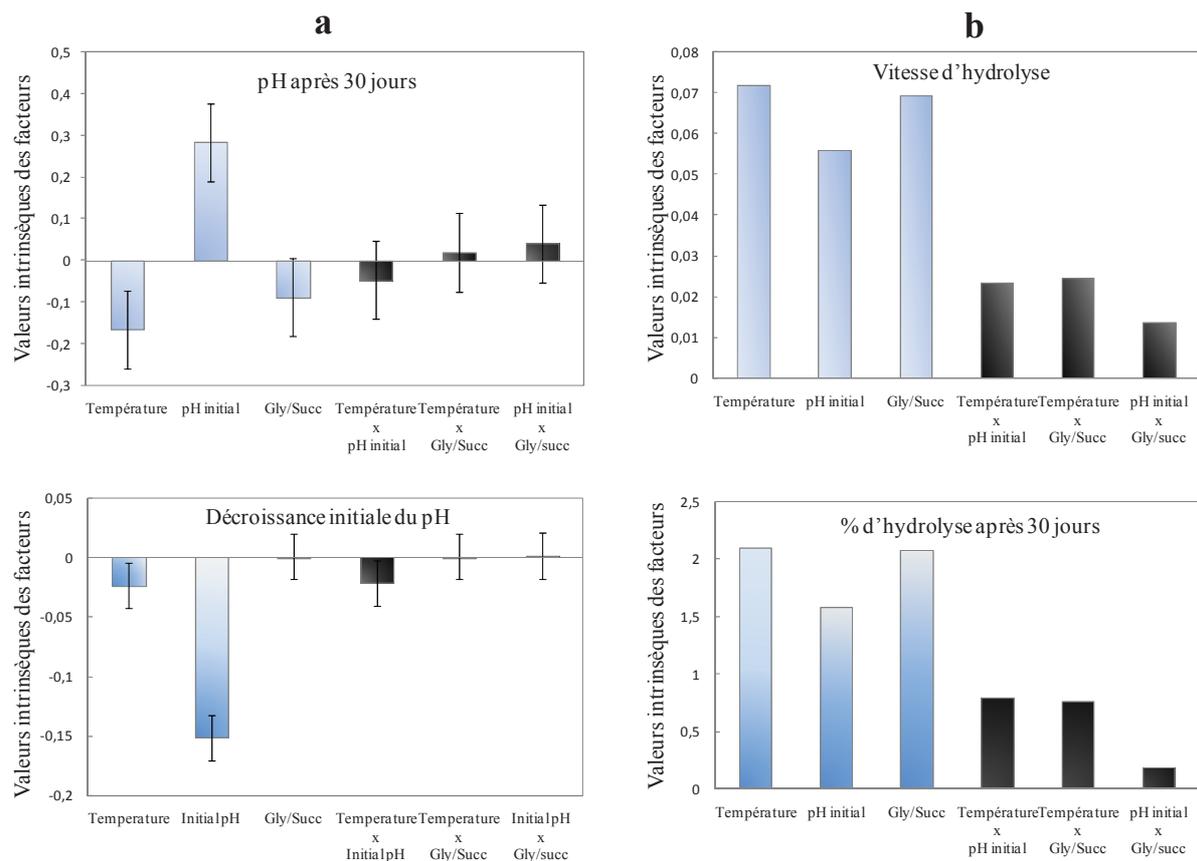


Figure II.15. Histogramme représentant les valeurs intrinsèques des coefficients associés aux facteurs primaires (respectivement, la température, le pH initial et le rapport molaire Gly/Succ) en bleu clair et les facteurs secondaires en gris clair pour les 4 réponses a) pH après 30 jours et pente de la décroissance du pH initial b) vitesse d'hydrolyse et pourcentage d'hydrolyse après 30 jours

Les tendances des coefficients des réponses vitesse d'hydrolyse et pourcentage d'hydrolyse après 30 jours sont (Figure 15b) sont très similaires. Ceci dénote une certaine linéarité ou régularité de l'hydrolyse durant la période étudiée. Les trois facteurs influencent largement l'hydrolyse et ce, de la même façon (coefficient tous positifs). Pour des valeurs élevées de température, de rapport Gly/Succ (*i.e.* des molécules plus petites et plus linéaires) et de pH initial (*i.e.* quantités plus importantes de NaOH), l'hydrolyse est favorisée. Ces résultats sont en accord avec ce qui pouvait être prédit. Selon ces résultats, la température et les rapports molaires Gly/Succ sont les facteurs les plus influents sur l'hydrolyse et sa vitesse.

Des surfaces de réponses ont ensuite été tracées (Figure 16) pour représenter l'influence des rapports molaires Gly/Succ et de la température sur la vitesse d'hydrolyse (% jour⁻¹) à différents pH 9. Ces dernières montrent clairement les effets concomitants de ces deux

facteurs primaires sur cette réponse. Pour un même rapport Gly/Succ, la vitesse d'hydrolyse à 60 °C est presque deux fois supérieure à celle des expériences conduites à 20 °C. Pour une même température, la vitesse d'hydrolyse est encore une fois deux fois plus importante dans le cas de Gly/Succ de 1,9 que dans le cas de rapport Gly/Succ de 1,33. Ces différences sont donc significatives.

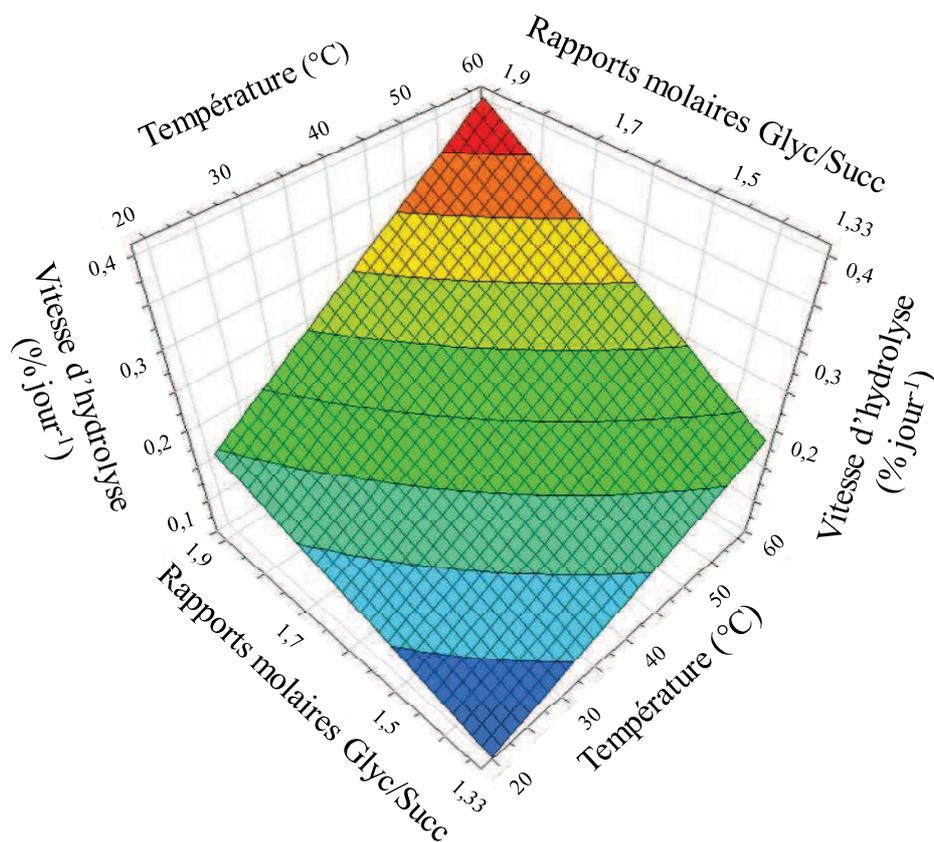


Figure II.16. Vitesse d'hydrolyse (% jour⁻¹) en fonction de la température et des rapports molaires Gly/Succ

Les facteurs secondaires (*i.e.* facteurs primaires couplés) associés à ces 2 réponses (Figure 15b) ont toujours des coefficients plus faibles que les facteurs primaires d'influence. Cependant, ces coefficients ne sont pas parfaitement négligeables. Ceci montre que les effets de ces facteurs primaires ne sont pas clairement indépendants pour ce qui est du pourcentage d'hydrolyse à 30 jours et de la vitesse d'hydrolyse.

Les tendances des coefficients des réponses décroissance du pH initial et pH après 30 jours (Figure 15a) ne sont pas similaires. Ceci montre que la décroissance du pH n'est pas un phénomène linéaire à travers le temps tel que décrit par la figure 17. La décroissance initiale

du pH et le pH après 30 jours sont largement impactés par le pH initial mais de manière diamétralement opposée. Plus le pH initial est élevé et plus la décroissance du pH initiale est forte. Ceci peut s'expliquer par le fait que la quantité initiale d'hydroxyde de sodium ajoutée au milieu est plus importante pour de haut pH initiaux. De plus, si un niveau équivalent d'hydrolyse (*i.e.* de libération de fonctions acides carboxyliques) est supposé pour un même produit, à la même température mais à des pH initiaux différents, alors la différence des deux rapports [carboxylate]/[acide carboxylique] avant et après hydrolyse sera plus importante dans le cas les rapports [carboxylate]/[acide carboxylique] sont plus élevés *i.e.* quand les valeurs de pH sont plus élevées.

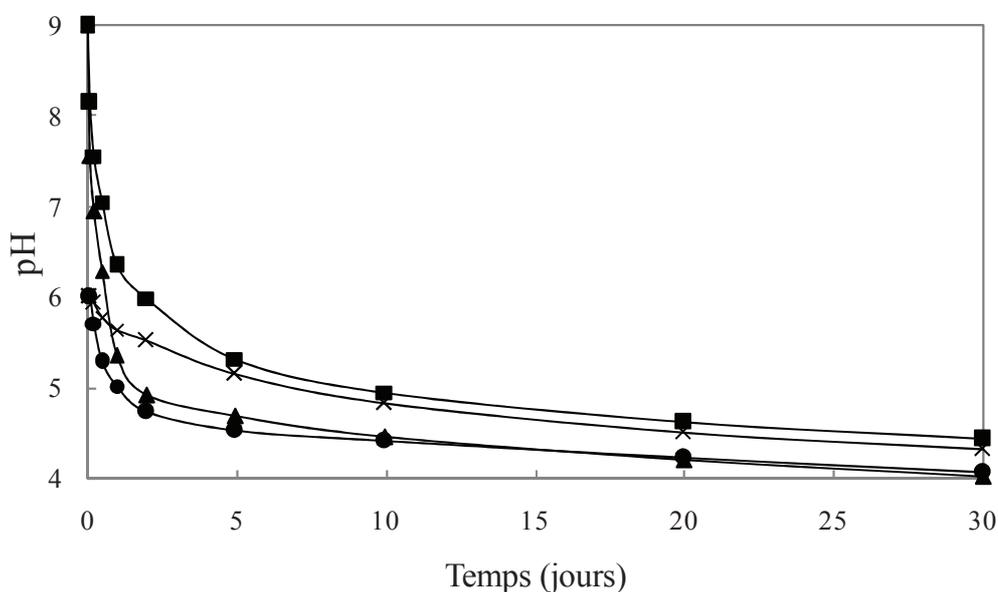


Figure II.17. Décroissance du pH Durant une période de 30 jours pour les PG_{1,9}S à 20 °C et pH 6 (x), 20 °C et pH 9 (■), 60 °C et pH 6 (●) et 60 °C et pH 9 (▲)

À l'inverse, le pH après 30 jours sera plus élevé si le pH initial l'était aussi. La température joue aussi un rôle majeur. De hautes températures induisent de plus hauts degrés d'hydrolyse ce qui donne des valeurs de pH plus basses. Dans de moindres proportions, les rapports molaires Gly/Succ semblent aussi influencer le pH après 30 jours. Plus ces rapports sont hauts, plus le pH descendra. En ce qui concerne la décroissance initiale du pH et le pH des solutions après 30 jours, l'importance des facteurs secondaires est très limitée. Il n'y a donc pas d'interdépendance des facteurs dans ces cas précis (Figure 15a).

5 Écotoxicité

L'écotoxicité des composés a été estimée en suivant la norme NF EN ISO 6341 relative à la qualité de l'eau. Durant ce test, les deux paramètres évalués sont la mobilité des *Daphnia magna* Straus (*Cladocera*, *Crustacea*) (Figure 18) et la toxicité aigüe des composés. Le test a été validé par un test initial qui détermine les limites de l'expérience. Un test effectif et un test témoin utilisant du potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) dont l'impact sur les organismes est bien connu.



Figure II.18. *Daphnia magna* Straus adulte

Après 24 h et avec des concentrations de PGS allant de 1 mg l^{-1} à 1 g l^{-1} dans l'eau, aucune diminution de mobilité ni aucune mort de *D. magna* Straus n'a été observée. Les PGS sont donc considérés comme non-toxiques et n'altèrent pas la qualité des eaux dans les gammes de concentrations considérées. Il est important de remarquer que $PG_{1,33}S$ présentait une légère insolubilité dans les conditions de l'expérimentation. Par conséquent, même si aucune perte de mobilité ni aucune mort n'a été observée dans le cas du $PG_{1,33}S$, les résultats sont considérés invalides pour cet oligoester dans le cadre de la norme.

Conclusion

Ce travail est une étude originale et poussée sur la polycondensation du glycérol et de l'acide succinique et sur la caractérisation des composés formés. La flexibilité des synthèses d'oligoesters basés sur ces deux monomères bio-sourcés sans solvant ni catalyseur a été démontrée. Une large gamme de polyesters branchés a pu être conçue en faisant varier les durées de synthèse et les rapports molaires Gly/Succ. Cette gamme présente des caractéristiques modulables. Aux deux extrêmes se trouvent le PG_{1,9}S après 12 h de synthèse qui est un mélange d'oligoesters peu branchés (DB = 13,21 %), de masse moyenne en nombre faible (532 g mol⁻¹ par RMN ¹³C quantitative) et peu visqueux (15 Pa.s) et le PG_{1,33}S après 24 h de synthèse qui est un mélange d'oligoesters potentiellement très branchés, de masse moyenne en nombre plus élevée (1116 g mol⁻¹ par CES) et extrêmement visqueux (24350 Pa.s). Ces données sont importantes car elles vont influencer par la suite sur les relations structure-propriétés des tensioactifs possédant de telles têtes polaires.

Les expériences de stabilité réalisées illustrent le fait que la concentration en oligoesters (en dessous de 10 g l⁻¹) n'altère pas la stabilité des oligoesters en solution au contraire du pH initial de la solution, de la taille et du caractère dendritique des molécules ainsi que de la température qui l'affectent tous drastiquement.

Des modèles mathématiques basés sur des relations de Frey et Fréchet ont été développés dans le but d'extraire la plus large gamme d'informations à partir des données de la RMN ¹³C quantitative, méthode de choix pour l'élucidation des topologies et autres données structurales de composés branchés. Le degré de polymérisation moyen en nombre, \overline{DP}_n , des polyesters et oligoesters composés de deux monomères ou plus ainsi que le nombre moyen d'unités dendritiques par molécules, DN, sont maintenant accessibles. Des expériences de MALDI-TOF ont montré que les mélanges étudiés sont un mélange d'oligoesters et de polymères avec des masses molaires en nombre approchant les 2900 g mol⁻¹.

Une fois synthétisé, un produit peut devoir fluer afin de pouvoir être utilisé, des études traitant de la viscosité dynamique ont donc été menées. Il en ressort que l'augmentation de la masse molaire et de la viscosité dynamique sont deux phénomènes coextensifs cependant, alors que la masse augmente de manière linéaire, la viscosité suit une loi de croissance en puissance ou exponentielle avec une inflexion autour d'une masse molaire moyenne en poids de 1000 g mol⁻¹. Au-delà de cette valeur, la viscosité augmente très fortement.

Des études environnementales menés sur les poly(glycérol-succinate), PGS, ont montré qu'ils sont non-toxiques, biodégradables et chimiquement dégradables en solution en molécules ubiquitaires et non-toxiques (glycérol et acide succinique) à la différence d'un oligomère polyglycérol ($\overline{DP} \approx 2,7$) dont la biodégradabilité a aussi été testée. En considérant qu'une liaison de type éther est plus solide qu'une liaison ester, de tels résultats pouvaient être attendus. Il est à noter que la biodégradabilité des poly(glycérol-succinate) n'est pas impactée par leur topologie ou leur taille au vu des tests menés.

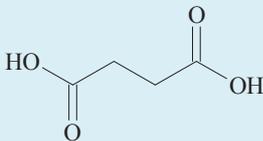
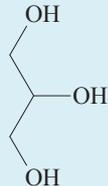
Ce type de macromolécules bio-sourcées peut constituer une plateforme prometteuse pour de futures modifications chimiques et pour des greffages afin de cibler de nombreuses applications, notamment tensioactives. Elles pourraient dès lors servir de substituts aux polyglycérols ou comme modèle de systèmes polymères ou oligomères de libération contrôlée de fonctions acides (ex. acidification progressive, chélation, *etc.*) dans un milieu.

Partie expérimentale

1 Chimiques utilisés

Tous les solvants et produits chimiques sont commerciaux et utilisés comme reçus. Le polyglycérol (PG), échantillons de chez Radia 4923 a été généreusement fourni par Oleon. Les autres composés sont décrits dans le tableau 12.

Tableau II.12. Réactifs utilisés durant les synthèses

| Nom courant | Acide succinique | Glycérol |
|-----------------------|---|---|
| Numéro CAS | 110-15-6 | 56-81-5 |
| Autres dénominations | Acide butane-1,4-dioïque | 1,2,3-propanetriol |
| Formule brute | $C_4H_6O_4$ | $C_3H_8O_3$ |
| Formule chimique |  |  |
| Pureté % | 99 | 99 |
| MM ($g\ mol^{-1}$) | 118,09 | 92,09 |
| $T_{fus.}(^{\circ}C)$ | 185 | 18 |
| $T_{éb.}(^{\circ}C)$ | 235 | 290 |
| Densité | / | 1,261 |
| Fournisseur | BioAmber | ACROS |

2 Matériel instrumental et méthodes d'analyses

2.1 Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les expériences de CES (Size Exclusion Chromatography) ont été réalisées avec un équipement composé de :

- Un passeur (ASI-100, Dionex)
- Deux colonnes en série PLgel MIXED-E avec un diamètre interne de 3 μm et des dimensions de 300 x 7,5 mm (Varian)
- Une pompe (P680 HPLC pump, Dionex)
- Une réfractomètre (RI-101, Shodex)
- Un thermostat (Thermostated column compartment TCC-110)

Et des conditions spécifiques telles que :

- Température de 20 °C
- Débit d'éluant 1 ml min⁻¹

La phase mobile est composée de THF (Chromasolv®, SigmaAldrich). Les comparaisons de distributions des masses ont été réalisées à l'aide d'étalons de polyéthylène glycol (PEG) standards (Varian : Polyethylene Glycol Calibration Kit PEG-10 / PL2070-0100).

2.2 Chromatographie phase gaz (CPG)

Appareillage

L'appareil utilisé est un chromatographe SHIMADZU GC-14B. Deux voies peuvent être utilisées sur l'appareil mais seule la voie 1 a été utilisée dans le cadre de ce projet puisque les programmes d'analyses sont spécifiques à cette voie.

Protocole de dérivation des échantillons

Ce protocole est le même que celui utilisé précédemment (Chapitre I : Partie expérimentale 2.2)

Programmes de température

Lors de l'étude, seul le programme N°2' a été utilisé avec le 1-docosanol comme étalon interne (Chapitre I : Partie expérimentale 2.2)

Temps de rétention

Les temps de rétention sont répertoriés en fonction du programme et de la molécule (Tableau 13).

Tableau II.13. Temps de rétention des différents composés

| Composés silylés | Temps de rétention |
|------------------------|--------------------|
| | Programme 2' |
| Glycérol | 5,482 |
| Acide succinique | 5,615 |
| 1-docosanol non-silylé | 17,857 |
| 1-docosanol | 18,497 |

Dosage des monomères

La méthode choisie est celle de l'étalon interne (1-docosanol). Les coefficients des fonctions linéaires obtenues sont 0,543 ($R^2 = 0,999$) pour le glycérol et 0,981 ($R^2 = 0,999$) pour l'acide succinique. Cet étalonnage a été effectué programme N°2'.

Les coefficients linéaires s'appliquent *via* l'équation suivante (Éq. 19)

$$\% \text{composé} = \frac{\text{Aire}_{\text{composé}}}{\text{Aire}_{\text{étalon}}} \times \frac{\text{Masse}_{\text{étalon}}}{\text{Masse}_{\text{mélange}}} \times \text{coefficient} \times 100 \quad (\text{II.19})$$

2.3 Spectroscopie RMN ^{13}C (quantitative)

Les spectres RMN ^{13}C quantitatifs ont été réalisés au moyen des spectromètres de 300 MHz et 500 MHz, respectivement, Bruker Avance 300 et Bruker Avance 500 équipés d'une sonde QNP. Le solvant utilisé est l'acétone- d_6 . Les expériences RMN ^{13}C quantitatives ont été réalisées en utilisant des séquences inverse-gated decoupling (IGD). Les rapports d'intensité sont reportés au tableau 14.

Tableau II.14. Rapports d'intensité des différentes unités topologiques en fonction des rapports molaires Gly/Succ et du temps de synthèse.

| Gly/Succ Temps | 1,33 | 1,5 | 1,7 | 1,9 | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 24 h | 24 h | 24 h | 12 h | 24 h |
| T _S | 3,00 | 2,92 | 4,05 | 3,66 | 3,04 |
| T _β | 6,50 | 5,91 | 5,35 | 7,86 | 8,78 |
| T _α | 30,00 | 33,60 | 36,66 | 49,63 | 47,86 |
| D | 14,07 | 9,44 | 6,05 | 3,13 | 4,33 |
| L _{αα} | 23,41 | 22,11 | 22,04 | 23,45 | 22,80 |
| L _{αβ} | 23,41 | 26,03 | 25,84 | 17,68 | 20,62 |

2.4 Spectroscopie de masse (MS)

Les analyses MALDI-TOF MS ont été réalisées sur un spectromètre Voyager DE-STR (Applied Biosystems) équipé d'un laser azote de longueur d'onde 337 nm.

Les échantillons ont été dissous dans du méthanol et dilués dans un mélange H₂O/Méthanol. La matrice utilisée est l'acide dihydrobenzoïque (DHB) à 10 mg ml⁻¹ dans un mélange H₂O/Méthanol. 1 µl de matrice et 1 µl d'échantillon ont été déposés et co-cristallisés sur la cible. Les analyses ont été réalisées en ionisation positive et mode réflectron.

2.5 Chromatographie liquide haute performance (HPLC)

Les expériences de chromatographie liquide haute performance (HPLC) ont été réalisées avec un équipement composé de :

- Un passeur (ASI-100, Dionex)
- Une colonne Animex® HPX-87H avec des dimensions de 300 x 7,8 mm (Bio-rad)
- Une pompe (P680 HPLC pump, Dionex)
- Une réfractomètre (RI-101, Shodex)
- Un détecteur UV (UVD170U, Dionex)
- Un thermostat (Thermostated column compartment TCC-110)

Et des conditions spécifiques telles que :

- Température de 20 °C
- Débit d'éluant 0,6 ml min⁻¹

La phase mobile est composée d'eau désionisée dans laquelle 0,028 vol% d'acide sulfurique concentré ont été ajoutés. Les étalonnages ont été faits avec des concentrations croissantes de glycérol et d'acide succinique. Les concentrations étaient au nombre de huit et allait de 0,025 g l⁻¹ à 1 g l⁻¹.

2.6 Détermination des valeurs d'indice d'acide

Les indices d'acide ont été déterminés en suivant la norme NFT 75 103 relative à cette mesure.

Ils sont réalisés à l'aide d'un agitateur mécanique, d'une burette graduée de 25 ml, de soude à 0,1 mol l⁻¹ et de phénolphthaléine (RectapurTM, PROLABO).

Le volume à l'équivalence a été noté lorsque qu'un changement de couleur persistant (durée supérieure à la minute) se produit. Le produit à titrer est préalablement dissout dans l'éthanol.

2.7 Mesure de viscosité dynamique

Les mesures de viscosité dynamique ont été réalisées avec un rhéomètre AR1000 composé de :

- Une colonne de soutien
- Une tige
- Une tête permettant de fixer un cylindre
- Un cylindre plan de 2,5 cm de diamètre
- Un plateau chauffable pour déposer les échantillons
- Un capteur de force
- Une base

Et des conditions spécifiques telles que :

- Température de 25 °C
- Vitesse de cisaillement variant de 0,1 à 10 s⁻¹ puis de 10 à 0,1 s⁻¹
- Un entrefer de 1000 µm

3 Synthèses à une étape des oligoesters branchés de poly(glycérol-succinate)

L'acide succinique et le glycérol (mélanges de 100 g de réactifs avec les rapports molaires donnés dans le tableau 15) ont été introduits dans un ballon mono-col équipé d'un appareil de Dean-Stark. Le mélange a été chauffé à 190 °C pour faire fondre tous les constituants et ce, en absence de solvant et sous agitation mécanique et pression atmosphérique jusqu'à 24 h.

Tableau II.15. Rapports molaires glycéryl (Gly) / acide succinique (Succ) utilisés pour les synthèses de poly(glycérol-succinates)

| Abréviations | Rapports molaires Gly/Succ | Quantités de réactifs | | | |
|----------------------|-------------------------------|-----------------------|-------|----------|-------|
| | | Acide succinique | | Glycérol | |
| | | (g) | (mol) | (g) | (mol) |
| PG _{1,33} S | 1,33 | 49,02 | 0,415 | 50,98 | 0,554 |
| PG _{1,5} S | 1,5 | 46,09 | 0,390 | 53,91 | 0,585 |
| PG _{1,7} S | 1,7 | 43,00 | 0,364 | 57,00 | 0,619 |
| PG _{1,9} S | 1,9 | 40,29 | 0,341 | 59,71 | 0,648 |

RMN ¹H des oligoesters de poly(glycérol-succinate), PGS (acétone-d₆, 500 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 2,50-2.80$ (m, -CH₂-COOH), 12,20 (s, -CH₂-COOH), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 4,06$ (L _{$\alpha\alpha$} , HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OR'), 4,64 (HO-), 4,89 (T _{β} , HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH), 5,08 (L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OR'), 5,29 (D, RO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OR')

RMN ¹³C des PGS (acétone-d₆, 500 MHz): intégration des groupes succinates: $\delta = 28,5$ to 29 (-CH₂-COOH and -CH₂-COOR), 172,28 (-CH₂-COOR), 173,81 (-CH₂-COOH), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 60,30$ (L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OR), 60,58 (T _{β} , HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH), 62,14 (D, RO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OR), 62,21 (L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OR), 63,05 (T _{α} , HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OR), 65,24 (L _{$\alpha\alpha$} , RO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OR), 65,61 (T _{α} , HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OR), 67,07 (L _{$\alpha\alpha$} , RO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OR), 69,36 (D, RO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OR), 69,87 (T _{α} , HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OR), 72,51 (L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OR), 75,80 (T _{β} , HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH)

4 Stabilités chimiques

Méthodes

La stabilité des différents mélanges de PGS a été évaluée à la fois pour le produit brut et en solution. Les produits bruts ont été conditionnés dans des récipients scellés dans des conditions permettant à l'air de passer (limite la montée en pression). Dans ces conditions, les produits bruts ont été laissés à leur pH natifs *i.e.* 3 à 4 (mesuré à 10 g l⁻¹ dans l'eau) en moyenne.

Les stabilités des PGS en solution aqueuse ont été étudiées en préparant des solutions à pH 4, 6 et 9 à 1 g l⁻¹ (avec une concentration additionnelle de 10 g l⁻¹ pour PG_{1,9}S). Ces solutions ont été placées dans des flacons de verre à 20 °C, 45 °C et 60 °C et à pression atmosphérique mais scellés pour éviter toute évaporation. Les concentrations d'acide succinique et de glycérol libérés ont été analysées par HPLC.

Influence de la concentration (1 g l⁻¹ et 10 g l⁻¹)

Afin de suivre l'influence de la concentration sur la stabilité des PGS en milieu aqueux. Nous avons suivi la décroissance du pH de PG_{1,9}S pour des concentration de 1 g l⁻¹ et 10 g l⁻¹. Les résultats donnés ci-dessous montrent que la décroissance est la même quelque soit la concentration (Tableau 16).

Tableau II.16. Variation du pH associées aux concentrations 1 g l⁻¹ et 10 g l⁻¹ pour des températures de 20 °C et 60 °C, et des pH initiaux de 6 et 9

| Température | | 20 °C | | | | 60 °C | | | |
|------------------------------------|------------|---------------|------|------|------|-------|------|------|------|
| | | 1 | | 10 | | 1 | | 10 | |
| Concentration (g l ⁻¹) | pH initial | 6 | 9 | 6 | 9 | 6 | 9 | 6 | 9 |
| | | Temps (jours) | 0 | 6 | 9 | 6 | 9 | 6 | 9 |
| 0,125 | 6 | | 8,15 | 6 | 8,19 | 6 | 7,56 | 6 | 7,46 |
| 0,25 | 5,93 | | 7,56 | 5,95 | 7,55 | 5,71 | 6,95 | 5,80 | 6,99 |
| 0,5 | 5,78 | | 7,05 | 5,89 | 7,01 | 5,29 | 6,29 | 5,25 | 6,35 |
| 1 | 5,64 | | 6,35 | 5,62 | 6,34 | 5,02 | 5,35 | 4,95 | 5,33 |
| 2 | 5,52 | | 5,99 | 5,5 | 5,97 | 4,73 | 4,92 | 4,78 | 4,91 |
| 5 | 5,15 | | 5,32 | 5,19 | 5,36 | 4,52 | 4,68 | 4,51 | 4,65 |
| 10 | 4,83 | | 4,95 | 4,82 | 4,96 | 4,41 | 4,45 | 4,36 | 4,43 |
| 20 | 4,50 | | 4,62 | 4,46 | 4,60 | 4,22 | 4,20 | 4,23 | 4,16 |
| 30 | 4,32 | | 4,43 | 4,33 | 4,41 | 4,06 | 4,02 | 4,03 | 3,99 |

Plan d'expérience (1 g l⁻¹)

En considérant toutes les données et leurs potentielles interdépendances, un plan d'expérience a été utilisé pour discriminer les facteurs suivant leur importance relative. La matrice sélectionnée est une matrice factorielle complète avec 36 expériences.

Les facteurs considérés sont au nombre de trois (la concentration n'ayant pas d'impact sur la vitesse d'hydrolyse) et à trois ou quatre niveaux :

- La température (20 °C, 45 °C et 60 °C)
- Le rapport molaire Gly/Succ (1,33, 1,5, 1,7 et 1,9)
- Le pH initial (4, 6 et 9)

Les réponses recherchées sont le pH des solutions après 30 jours en solution (ou pH final), la pente initiale de décroissance du pH, le pourcentage d'hydrolyse après 30 jours en solution et la vitesse d'hydrolyse.

Deux autres facteurs (la formulation et la quantité d'acide succinique libérée) ainsi qu'une autre réponse (concentrations de PGS en solution) pourraient aussi avoir été pris en compte. Cependant, l'interprétation des effets et impacts était triviale dans ces cas.

La matrice des effets (Tableau 17), la matrice d'expérience (Tableau 18) et le tableau des coefficients de chaque facteur pour chaque réponse et les constantes (Tableau 19) sont reportés ci-dessous.

Tableau II.17. Matrice des effets

| Exp. No | Température | pH initial | Rapports molaires Gly/Succ |
|---------|-------------|------------|----------------------------|
| 1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | 0,25 | -1 | -1 |
| 3 | 1 | -1 | -1 |
| 4 | -1 | -0,2 | -1 |
| 5 | 0,25 | -0,2 | -1 |
| 6 | 1 | -0,2 | -1 |
| 7 | -1 | 1 | -1 |
| 8 | 0,25 | 1 | -1 |
| 9 | 1 | 1 | -1 |
| 10 | -1 | -1 | -0,404 |
| 11 | 0,25 | -1 | -0,404 |
| 12 | 1 | -1 | -0,404 |
| 13 | -1 | -0,2 | -0,404 |
| 14 | 0,25 | -0,2 | -0,404 |
| 15 | 1 | -0,2 | -0,404 |
| 16 | -1 | 1 | -0,404 |
| 17 | 0,25 | 1 | -0,404 |
| 18 | 1 | 1 | -0,404 |
| 19 | -1 | -1 | 0,298 |
| 20 | 0,25 | -1 | 0,298 |
| 21 | 1 | -1 | 0,298 |
| 22 | -1 | -0,2 | 0,298 |
| 23 | 0,25 | -0,2 | 0,298 |
| 24 | 1 | -0,2 | 0,298 |
| 25 | -1 | 1 | 0,298 |
| 26 | 0,25 | 1 | 0,298 |
| 27 | 1 | 1 | 0,298 |
| 28 | -1 | -1 | 1 |
| 29 | 0,25 | -1 | 1 |
| 30 | 1 | -1 | 1 |
| 31 | -1 | -0,2 | 1 |
| 32 | 0,25 | -0,2 | 1 |
| 33 | 1 | -0,2 | 1 |
| 34 | -1 | 1 | 1 |
| 35 | 0,25 | 1 | 1 |
| 36 | 1 | 1 | 1 |

Tableau II.18. Matrice d'expériences

| Exp. No | Facteurs | | | Réponses | | | |
|---------|----------------------------|------------|------------------|----------|---|---|-----------------------------------|
| | Rapports molaires Gly/Succ | pH initial | Température (°C) | pH final | Vitesse d'hydrolyse (% days ⁻¹) | Pente de la décroissance initial du pH (h ⁻¹) | Pourcentage d'hydrolyse final (%) |
| 1 | | | 20 | 4 | 0 | 0 | 0,00 |
| 2 | | 4 | 45 | 3,98 | 0,02 | 0 | 0,08 |
| 3 | | | 60 | 3,75 | 0,041 | 0 | 1,25 |
| 4 | | | 20 | 4,57 | 0,062 | -0,016 | 1,89 |
| 5 | 1,33 | 6 | 45 | 4,39 | 0,105 | -0,058 | 2,91 |
| 6 | | | 60 | 4,19 | 0,183 | -0,066 | 4,65 |
| 7 | | | 20 | 4,71 | 0,047 | -0,243 | 1,48 |
| 8 | | 9 | 45 | 4,5 | 0,081 | -0,32 | 2,40 |
| 9 | | | 60 | 4,05 | 0,232 | -0,341 | 6,76 |
| 10 | | | 20 | 4 | 0 | 0 | 0,00 |
| 11 | | 4 | 45 | 3,92 | 0,016 | 0 | 0,49 |
| 12 | | | 60 | 3,74 | 0,066 | 0 | 2,00 |
| 13 | | | 20 | 4,25 | 0,194 | -0,022 | 6,12 |
| 14 | 1,5 | 6 | 45 | 4,54 | 0,111 | -0,06 | 3,08 |
| 15 | | | 60 | 4,09 | 0,269 | -0,065 | 8,89 |
| 16 | | | 20 | 4,63 | 0,086 | -0,253 | 2,69 |
| 17 | | 9 | 45 | 4,58 | 0,101 | -0,31 | 3,02 |
| 18 | | | 60 | 4,17 | 0,25 | -0,341 | 7,77 |
| 19 | | | 20 | 3,96 | 0,007 | 0 | 0,24 |
| 20 | | 4 | 45 | 3,75 | 0,063 | 0 | 1,90 |
| 21 | | | 60 | 3,56 | 0,142 | 0 | 4,28 |
| 22 | | | 20 | 4,29 | 0,206 | -0,021 | 5,57 |
| 23 | 1,7 | 6 | 45 | 4,34 | 0,18 | -0,05 | 4,95 |
| 24 | | | 60 | 4,01 | 0,384 | -0,06 | 10,72 |
| 25 | | | 20 | 4,51 | 0,114 | -0,252 | 3,55 |
| 26 | | 9 | 45 | 4,44 | 0,14 | -0,29 | 4,17 |
| 27 | | | 60 | 4,04 | 0,36 | -0,313 | 10,48 |
| 28 | | | 20 | 3,77 | 0,057 | 0 | 1,85 |
| 29 | | 4 | 45 | 3,64 | 0,106 | 0 | 3,41 |
| 30 | | | 60 | 3,48 | 0,189 | 0 | 6,11 |
| 31 | | | 20 | 4,32 | 0,18 | -0,024 | 6,99 |
| 32 | 1,9 | 6 | 45 | 4,41 | 0,199 | -0,05 | 5,66 |
| 33 | | | 60 | 4,06 | 0,452 | -0,077 | 12,85 |
| 34 | | | 20 | 4,43 | 0,227 | -0,243 | 5,40 |
| 35 | | 9 | 45 | 4,56 | 0,152 | -0,32 | 3,96 |
| 36 | | | 60 | 4,02 | 0,458 | -0,341 | 14,11 |

Tableau II.19. Coefficients des facteurs pour chaque réponse et constantes

| | pH final | Vitesse d'hydrolyse (% days ⁻¹) | Pente de la décroissance initial du pH (h ⁻¹) | Pourcentage d'hydrolyse final (%) |
|--------------------|------------|---|--|--|
| Constantes | 4,18702 | 0,151952 | -0,123107 | 4,48255 |
| Température | -0,165374 | 0,0719151 | -0,0238576 | 2,09829 |
| pH initial | 0,283519 | 0,0560323 | -0,151501 | 1,58784 |
| Gly/Succ | -0,0881993 | 0,0694374 | 0,00053097 | 2,07838 |
| Température | | | | |
| x | -0,0464956 | 0,0234318 | -0,0215084 | 0,791131 |
| pH | | | | |
| Température | | | | |
| x | 0,0195845 | 0,0245299 | 0,00069845 | 0,762832 |
| Gly/Succ | | | | |
| pH initial | | | | |
| x | 0,0410745 | 0,0138451 | 0,00129645 | 0,182634 |
| Gly/succ | | | | |

5 Études environnementales

5.1 Biodégradabilité

Les tests de biodégradabilité ont été réalisés en suivant la norme OCDE 301F de la même manière que celle décrite précédemment (Chapitre I : Partie expérimentale 6.).

5.2 Écotoxicité

L'écotoxicité est déterminée par l'inhibition de mobilité et la mortalité des *Daphnia magna* Straus (Figure 19). La détermination se fait dans les conditions définies par la Norme Internationale (NF EN ISO 6341) de la concentration initiale qui, en 24 heures, immobilise 50% de mises en expérimentation. Cette concentration, dite concentration efficace initiale inhibitrice, est désignée par CE50_{i-24h}.

Le matériel biologique utilisé est *Daphnia magna* Straus de 3^{ème} génération minimum, obtenu par parthénogenèse acyclique, âgés de moins de 24 h pour l'essai.

Le matériel courant de laboratoire dont des tubes à essai de 10 ml au minimum sont nécessaires. Pour le test dichromate la valeur de la CE50 est de 0,9 mg l⁻¹.

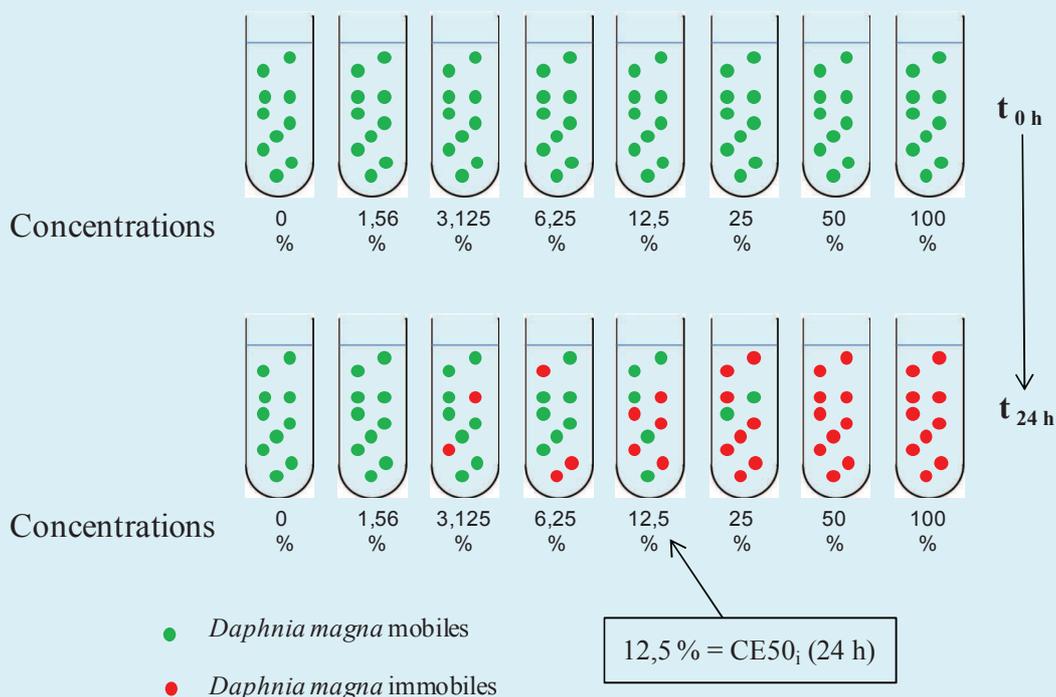


Figure II.19. Schéma du test de l'inhibition de mobilité des *Daphnia magna* Straus

6 Calcul de $\Delta E_{a(\beta-\alpha)}$

Considérons k , le rapport des constantes de vitesses d'estérification k_β (hydroxyle secondaire) sur k_α (hydroxyles primaires). Avec les expressions suivantes (Arrhénius) :

$$k_\beta = A \cdot e^{-\frac{E_{a\beta}}{RT}} \quad (\text{II.20})$$

$$k_\alpha = A \cdot e^{-\frac{E_{a\alpha}}{RT}} \quad (\text{II.21})$$

Alors,

$$k = \frac{k_\beta}{k_\alpha} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_{a\beta}}{RT}}}{A \cdot e^{-\frac{E_{a\alpha}}{RT}}} = e^{\frac{E_{a\alpha} - E_{a\beta}}{RT}} \quad (\text{II.22})$$

Et donc,

$$\ln k = \frac{E_{a\alpha} - E_{a\beta}}{RT} = \frac{\Delta E_{a(\alpha-\beta)}}{RT} = -\frac{\Delta E_{a(\beta-\alpha)}}{RT} \quad (\text{II.23})$$

D'où,

$$\Delta E_{a(\beta-\alpha)} = -RT \ln k \quad (\text{II.15})$$

Références bibliographiques

- 1 a) T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass, Vol. 1: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*. US Department of Energy, **2004**
b) J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem.*, **2010**, 12, 539
- 2 M. Fangrui, A.H. Milford, *Bioresour. Technol.*, **1999**, 70, 1
- 3 a) Y.F. Zhou, W. Huang, J.Y. Liu, X.Y. Zhu, D.Y. Yan, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 4567
b) C. Gao, D.Y. Yan, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29, 183
c) Y.H. Kim, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1998**, 36, 1685
d) H. Liu, J.H. Nasman, M.J. Skrifvars, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2000**, 38, 3074
e) S. Kuchanov, H. Slot, A. Stroks, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29, 563
- 4 B. Voit, A. Lederer, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 5924
- 5 D. Schmaljohann, B. Voit, *Macromol. Theor. Simul.*, **2003**, 12, 679
- 6 Z. Zhou, Z. Jia, D. Yan, *Polymer*, **2009**, 50, 5608
- 7 K.C. Cheng, T.H. Chuang, T.H. Tsai, W.J. Guo, W.F. Su, *Eur. Polym. J.*, **2008**, 44, 2998
- 8 M.A. Carnahan, M.W. Grinstaff, *Macromolecules*, **2001**, 34, 7648
- 9 a) E. Maréchal, *Polycondensation, polyaddition et modification des polymères*, Éd. Techniques de l'Ingénieur (Paris), **2000**
b) S.I. Kuchanov, S.V. Panyukov, *Polymer Networks '91*, VSP, Utrecht, **1992**, Chap. 3.
c) B.A. Rozenberg, V.I. Irzhak, in *Polymer Networks '91*, VSP, Utrecht, **1992**, Chap. 2.
d) W.H. Carothers, *Collected Papers*, *Interscience*, New York, **1940**
e) P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, 61, 3334; **1940**, 62, 2261; **1941**, 63, 3083
f) W.H. Stockmayer, L.L. Weil, *Advancing Fronts in Chemistry*, Rheinhold (New York), **1945**, Chap. 6.
g) H. Jacobson, C.O. Beckmann, W.H. Stockmayer, *J. Phys. Chem.*, **1956**, 18, 1607
h) M. Gordon, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **1962**, A268: 240
i) M. Gordon, G.R. Scantlebury, *Trans. Faraday Soc.*, **1964**, 60, 604
j) D.R. Miller, C.W. Macosko, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1988**, Ed. 26, 1
k) C.M. Bruneau, *Ann. Chim.*, **1966**, 1, 273; *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1967**, C264, 1168
- 10 a) G. Odian, *Principle of polymerization*, 4th edition, J. Wiley & Sons, Hoboken **2004**, 110
b) D. Durand, C.M. Bruneau, *Polymer*, **1982**, 23, 69
c) D. Durand, C.M. Bruneau, *Makromol. Chem.*, **1982**, 183, 1021
- 11 Z. Zhou, Z. Jia, D. Yan, *Polymer*, **2009**, 50, 5608

- 12 a) X.M. Yang, L. Wang, X.H. He, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2010**, 48, 5072
b) K.C. Cheng, T.H. Chuang, T.H. Tsai, W.J. Guo, W.F. Su, *Eur. Polym. J.*, **2009**, 45, 2942
- 13 a) J-F. Stumbé, B. Bruchmann, *Macromolecules Rapid Commun.*, **2004**, 25, 921
b) Y.X. Yang, W.H. Lu, J.L. Cai, Y. Hou, S.Y. Ouyang, W.C. Xie, R.A. Gross, *Macromolecules*, **2011**, 44 (7), 1977-1985
- 14 a) R.L. Vold, J.S. Waugh, M.P. Klein, D.E. Phelps, *J. Chem. Phys.*, **1968**, 48, 3831
b) J.S. Frye, *Concepts Magn. Reson.*, **1989**, 1, 27
c) D.J. Craig, G.C. Levy, *Top Carbon-13 NMR Spectrosc.*, **1984**, 4, 239
d) J. Kowalsky, G.C. Levy, L.F. Johnson, L. Palmer, *J. Magn. Reson.*, **1977**, 26, 533
e) W.R. Carper, *Concepts Magn. Reson.*, **1999**, 11, 51
f) P.B. Kingsley, *Concepts Magn. Reson.*, **1999**, 11, 243
- 15 E. Žagar, M. Žigon, *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36, 53
- 16 C.J. Hawker, R. Lee, J-M.J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4583
- 17 D. Hölter, A. Burgath, H. Frey, *Acta Polym.*, **1997**, 48, 30
- 18 H.A. Goldsmith, *Ind. Eng. Chem.*, **1948**, 40, 1205
- 19 J.D. Brandner, R. L. Birkmeier, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1959**, 37, 390
- 20 A.S. Kulshrestha, W. Gao, R. A. Gross, *Macromolecules*, **2005**, 38, 3138
- 21 a) J.D. Brandner, R.L. Birkmeier, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1960**, 37, 390
b) J.D. Brandner, R.L. Birkmeier, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1964**, 41, 367
- 22 E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1920**, 53, 1621
- 23 a) F.H. Mattson, R.A. Volpenhein, *J. Lipid Res.*, **1962**, 3, 281
b) G. Boswinkel, J.T.P. Derksen, K. Van't Riet, F.P. Cuperus, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1996**, 73, 707
c) D.L. Compton, K.E. Vermillion, J.A. Laszlo, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2007**, 84, 343
- 24 J.-P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Piperaud, *Matières plastiques : Structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*, Éd. Nathan-AFNOR (Paris), **1996**

Chapitre III

Les acyles poly(glycérol-acide succinique)

| | |
|--|-----|
| Introduction | 155 |
| 1 Les lauroyles poly(glycéro-succinate) en synthèse non-catalysée | 157 |
| 1.1 Synthèses et caractéristiques structurales des acyles poly(glycérol-succinate) ou PGSC..... | 157 |
| 1.2 Relations structure-propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des PGSC..... | 175 |
| 1.3 Biodégradabilité des PGSC en synthèse non-catalysée..... | 183 |
| 2 Les acyles poly(glycérol-succinate) en synthèse catalysée | 184 |
| 2.1 La catalyse dans les réactions d'estérification..... | 184 |
| 2.2 Synthèses et caractéristiques structurales des acyles poly(glycérol-succinate)..... | 186 |
| 2.3 Relations structure-propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des PGSC en synthèses catalysées..... | 200 |
| 2.4 Biodégradabilité des PGSC en synthèse catalysée..... | 211 |
| Conclusion | 213 |
| Partie expérimentale | 217 |
| Références bibliographiques | 233 |

Introduction

Les agents de surface sont essentiels dans la plupart des formulations et de ce fait presque ubiquitaires. Cet état de fait nous pousse à nous interroger sur l'impact que ces derniers peuvent avoir sur l'environnement mais aussi comme l'écrit Pierre Le Perchec¹, leurs propriétés d'interfaces obligent à s'interroger sur les risques d'usages répétés, notamment en ce qui concerne les effets sur les protéines de surface. La parade que ce dernier propose est la mise en œuvre de tensioactifs polymères, c'est-à-dire de tensioactifs de masse molaire suffisamment importante pour ne pas franchir la paroi membranaire. Dans cette optique, différentes variétés de polymères ou oligomère tensioactifs ont été développés. Les principales applications sont la solubilisation d'actifs peu solubles et la vectorisation de composés pharmaceutiques².

Les oligoesters hydrophiles de poly(glycérol-succinate), PGS, peuvent être greffés au moyen de chaînes alkyles conférant des propriétés amphiphiles à ces structures. De tels oligoesters amphiphiles ont un intérêt car ils peuvent être utilisés pour leurs propriétés variées. Grinstaff *et al.*³ ont synthétisé des PGS greffés par des acides lauriques *via* un processus multi-étape dans le but de servir d'agent antimicrobien avec des propriétés amphiphiles. De plus, les PGS branchés amphiphiles sont pleinement bio-sourcés et possèdent un caractère anionique comparés aux oligoesters amphiphiles rapportés dans la littérature. Ces derniers sont souvent copolymérisés avec des groupes dérivés de la pétrochimie tels que les oxydes de polyéthylène⁴.

Dans l'étude présentée ici, nous décrivons plusieurs voies de synthèses d'acyle poly(glycérol-succinate), PGSC. Deux voies de synthèse faisant intervenir trois types de composés bio-sourcés sont utilisées.

La première voie de synthèse comprend deux systèmes de polymérisation différents. Dans le premier système, sont utilisés le glycérol, l'acide succinique et l'acide laurique (système $A_2 + B'B_2 + AR$), AR étant l'acide gras. De cette dernière sont issus des mélanges de molécules que nous nommerons PGSC12. Le second système de polymérisation remplace l'acide laurique par la monolaurine ou le glycérol α -monolaurate (système $A_2 + B'B_2 + B'BR$). B'BR est l'ester gras ($B'Bb-aR \equiv B'BR$). Les mélanges résultants seront notés PGSC12G. Ces deux

systèmes sont décrits dans la figure 1. Ils se déroulent sans solvant, ni catalyseur et à pression atmosphérique. Cette voie de synthèse est conçue pour être faite dans des conditions hors-gel.

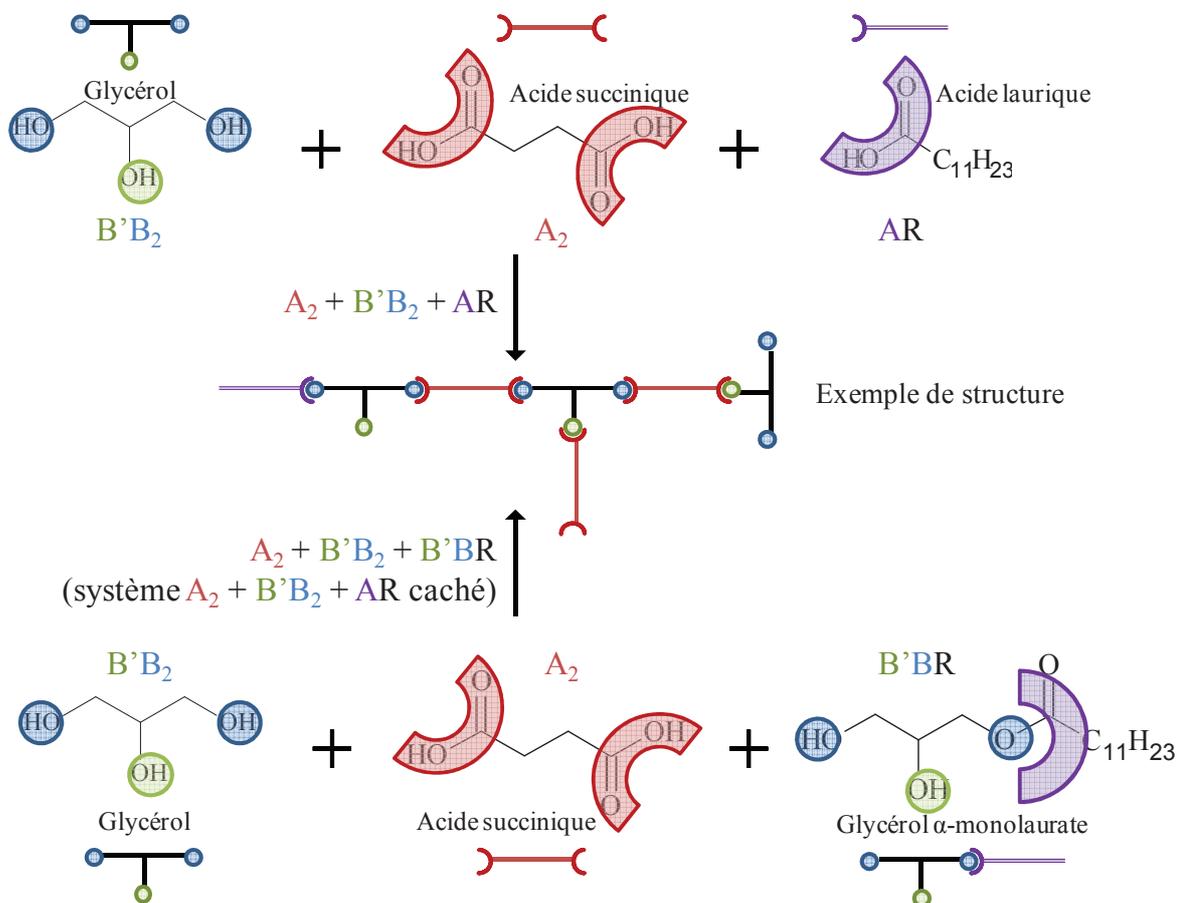


Figure III.1. Systèmes de polymérisation $A_2 + B'B_2 + AR$ et $A_2 + B'B_2 + AR$ caché ($A_2 + B'B_2 + B'BR$) avec un exemple de structure

La seconde voie de synthèse s'inscrit dans le cadre d'un développement durable de ces molécules bio-sourcées. Le but est d'aboutir à une meilleure efficacité énergétique (temps plus court et température de synthèse moins élevée) tout en conservant ou en améliorant les propriétés physico-chimiques (CMC et γ_{CMC}) et fonctionnelles (pouvoirs mouillant et moussant) des acyles poly(glycérol-succinate).

La seconde voie de synthèse des acyles poly(glycérol-acide succinique) (Figure 2) est basée sur l'utilisation de catalyseurs avec des temps et des températures de réaction ainsi que des longueurs et des quantités d'acides gras variables.

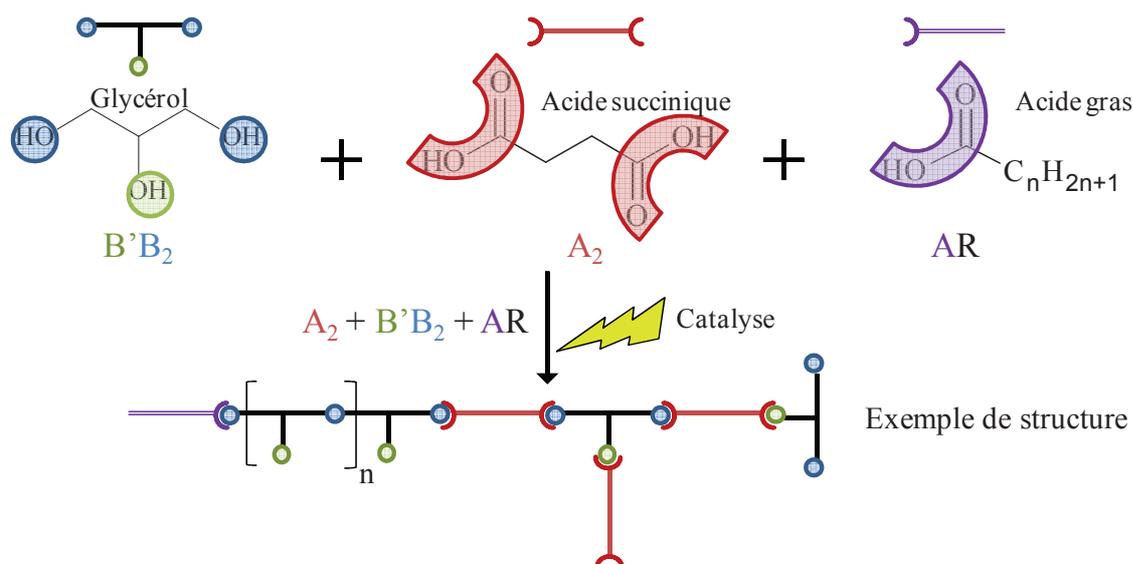


Figure III.2. Système de polymérisation catalysée $A_2 + B'B_2 + AR$ avec un exemple de structure

Dans cette partie de l'étude, les PGSC ont été caractérisés par suivi des indices d'acide, RMN ^{13}C et 1H ainsi qu'en CES. Enfin, les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles (pouvoirs moussant et mouillant) ainsi que les biodégradabilités ont été évaluées.

Dans le cas des synthèses non-catalysées (première voie de synthèse), La RMN ^{13}C quantitative a été utilisée de manière à ce que les relations mathématiques basées sur les relations de Frey adaptées (c.f. Chapitre II.1.4.2) permettent une caractérisation approfondie des polyesters et oligoesters. De plus, des tests de solubilisation ont été réalisés.

1 Les lauroyles poly(glycéro-succinate) en synthèse non-catalysée

1.1 Synthèses et caractéristiques structurales des acyles poly(glycérol-succinate) ou PGSC

1.1.1 Les synthèses réalisées

Les synthèses ont été réalisées à 190 °C sous pression atmosphérique sans catalyseur ni solvant et se décomposent en deux systèmes de polymérisation $A_2 + B'B_2 + AR$ et $A_2 + B'B_2 + B'BR$.

De manière à pouvoir comparer des systèmes aux rapports de monomères semblables, la quantité de groupes succinate, lauroyles (provenant de l'acide laurique ou de la monolaurine) et glycéryles (provenant du glycérol ou de la monolaurine) est restée rigoureusement la même comme le montrent les données du tableau 1.

Les acyles poly(glycérol-succinate) sont, comme leur nom l'indique, des poly(glycérol-succinate) greffés par des chaînes acyles et sont notés $PG_{\alpha}S_{\beta}C_{\gamma}$. α , β et γ sont des rapports molaires ayant pour référence la quantité d'acide succinique, α , étant attribué au glycérol (G), β , à l'acide succinique (S) et γ , au type chaîne grasse en présence. Dans les réactions exposées ici, le nombre de carbone de la chaîne grasse est de 12 (C12) et les rapports molaires glycéryl/acide succinique (Gly/Succ) sont tous de 1,9. Or, les groupements glycéryles proviennent du glycérol ou bien du glycérol monolaurate. Dans le cas où la synthèse se fait avec un acide gras *i.e.* glycéryl = glycérol (G), $\alpha = 1,9$ d'où un nom générique $PG_{1,9}SC_{12\gamma}$. Dans le cas où la synthèse se fait avec un monoglycéride *i.e.* glycéryl = glycérol (G) + glycérol monolaurate (C12G), $\alpha = 1,9-\gamma$ d'où un nom générique $PG_{1,9-\gamma}S_1C_{12G\gamma}$.

Tableau III.1. Rapports molaires des groupes succinates (Succ), glycéryles (Gly, du glycérol ou du glycérol α -monolaurate) et des chaînes alkyles (Ch) utilisées pour les synthèses d'oligomères poly(glycérol-succinate) greffés

| Chaîne alkyl | Abréviations | Rapports molaires des groupes | |
|--------------------------------|----------------------------|----------------------------------|---|
| | | Glycéryl/Succinate (Gly/Succ) | Chaînes grasses/Succinate (Ch/Succ) |
| Acide laurique | $PG_{1,9}SC_{12,10}$ | 1,9 | 0,10 |
| | $PG_{1,9}SC_{12,28}$ | 1,9 | 0,28 |
| | $PG_{1,9}SC_{12,5}$ | 1,9 | 0,50 |
| Glycérol α -monolaurate | $PG_{1,8}SC_{12G_{0,10}}$ | 1,9 | 0,10 |
| | $PG_{1,62}SC_{12G_{0,28}}$ | 1,9 | 0,28 |
| | $PG_{1,4}SC_{12G_{0,5}}$ | 1,9 | 0,50 |

Dans le cas des synthèses avec l'acide laurique ($PGSC_{12}$), deux modes ont été utilisés. Le premier mode consiste à injecter les fonctions acide gras à t_0 *i.e.* en tout début d'expérience. Le second mode consiste à injecter ces chaînes grasses à t_{1h} *i.e.* 1 h après le début de l'expérience correspondant à la mise en chauffe des différents composés.

Les deux modes ont des conséquences directes notamment sur l'aspect macroscopique des mélanges résultants. En effet, des mélanges biphasiques (phase supérieure grasse et phase inférieure hydrophile) ont été observés dans le cas des synthèses possédant des rapports molaires Ch/Succ (chaînes grasses/succinate) strictement supérieurs à 0,1 (*i.e.* 0,28 et 0,5) quand l'introduction de l'acide gras s'est faite après 1 h de synthèse (à t_{1h}). Dans tous les

autres cas, le mélange est monophasique. Nous nous proposons dans la suite de l'étude de n'étudier que les cas où les mélanges ont formé une monophasique.

1.1.2 Calculs relatifs au point de gel

Comme décrit antérieurement (Chapitre II : 1.2), les rapports de monomère B_3/A_2 ou Gly/Succ influencent grandement le point de gel. Plus la fonctionnalité moyenne de B est importante et plus la zone de gélification à conversion totale des monomères A_2 est étendue⁵. Cependant, le rapport des monomères multifonctionnels n'est pas le seul qui influence la gélification. En effet, le rapport r' , ou rapport de monomères avec un type de fonctionnalité dont la somme doit être inférieure à ceux des monomères en excès (Chapitre II : 1.2 Éq. 4) met en jeu de potentiels monomères monofonctionnels.

Cheng *et al.*⁵ se sont concentrés sur l'influence de l'ajout des molécules terminales (fonctionnalisation par une molécule n'ayant qu'un site réactif et terminant la propagation d'une position sur le polymère ou l'oligomère). Les molécules terminales du modèle cinétique sont de type AR (avec A, une fonction acide comme fonctionnalité). Différentes caractéristiques des polymères sont calculées en faisant varier les deux rapports molaires comme définis dans l'étude. Les résultats sont exposés dans le tableau 2. Ceux-ci démontrent qu'il ne peut pas se produire de gélification avec ces systèmes.

Tableau III.2. Fonctionnalités moyennes et point de gel de chaque système

| Chaîne alkyl | Abréviations | f, fonctionnalité moyenne | $f_{w,i(A)}$ | $f_{w,i(B)}$ | P_C |
|------------------------------------|--|--|--------------|--------------|-------|
| / | PG _{1,9} S | 2,66 | 2,00 | 3,00 | 1,19 |
| Acide laurique | PG _{1,9} SC12 _{0,10} | 2,60 | 1,95 | 3,00 | 1,19 |
| | PG _{1,9} SC12 _{0,28} | 2,51 | 1,88 | 3,00 | 1,19 |
| | PG _{1,9} SC12 _{0,5} | 2,41 | 1,80 | 3,00 | 1,19 |
| Glycérol α - monolaurate | PG _{1,8} SC12G _{0,10} | 2,62 | 2,00 | 2,96 | 1,19 |
| | PG _{1,62} SC12G _{0,28} | 2,56 | 2,00 | 2,90 | 1,20 |
| | PG _{1,4} SC12G _{0,5} | 2,48 | 2,00 | 2,81 | 1,20 |

En suivant les relations (Éq. 1 et 2) données par Cheng *et al.*⁵, il est possible de définir graphiquement une zone de gélification (Figure 3) pour une conversion totale des fonctions

acides du monomère bifonctionnel ($P_{\text{COOH}} = 1$) et f_B , la fonctionnalité moyenne des monomères de type B ($f_B = 3$, ici).

$$\frac{(AR)_0}{(B_3)_0} = \sqrt{2f_B(f_B - 1)} \frac{(A_2)_0}{(B_3)_0} - 2 \frac{(A_2)_0}{(B_3)_0} \quad (\text{III.1})$$

$$\frac{(B_3)_0}{(A_2)_0} = \frac{2(f_B - 1)}{f_B} \quad (\text{III.2})$$

Le rapport molaire initial Ch/Succ (ou AR/A₂) définit l'inflexion de la courbe qui dessine la phase haute de la zone de gélification en fonction de P_{COOH} . En tout point de l'espace, si ce rapport molaire Ch/Succ est strictement supérieur à deux, aucune gélification ne se produira.

Les différentes réactions réalisées ont été placées sur le graphique. Leurs coordonnées graphiques confirment le fait qu'il n'y ait pas de gélification possible. Ces résultats ont été observés expérimentalement.

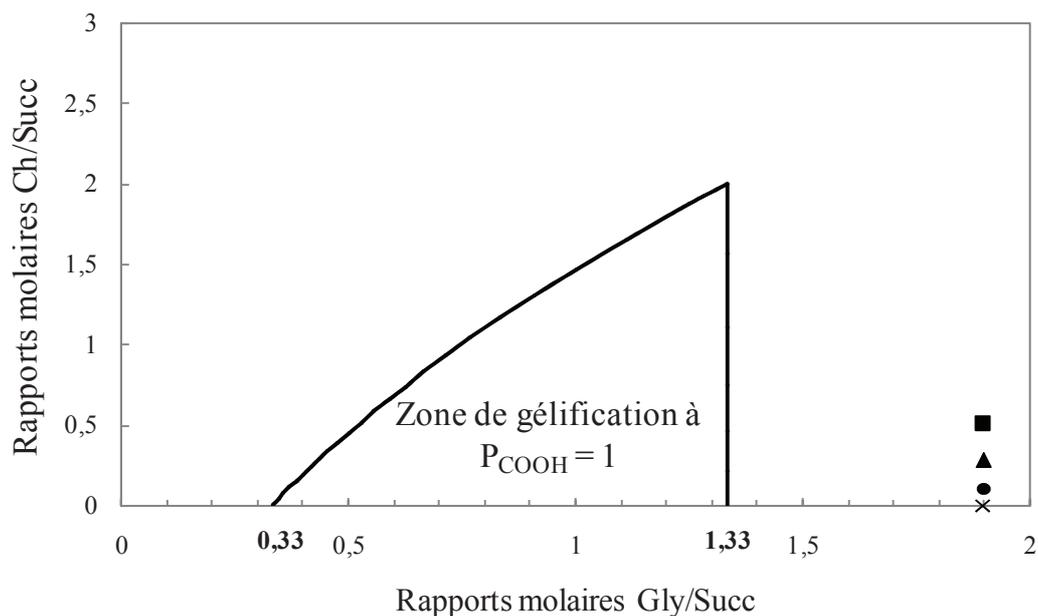


Figure III.3. Zone de gélification à conversion totale des fonctions acides du monomère bifonctionnel ($P_{\text{COOH}} = 1$) définie en deux dimensions par les rapports molaires Ch/Succ en fonction des rapports molaires Gly/Succ. Ch/Succ = 0 (X), Ch/Succ = 0,1 (●), Ch/Succ = 0,28 (▲) et Ch/Succ = 0,5 (■)

1.1.3 Conversion des fonctions et degré d'avancement

1.1.3.1 Taux de conversion des fonctions

La détermination de l'indice d'acide est utilisée pour suivre l'avancement de la polymérisation dans le milieu réactionnel car il est lié à la consommation des fonctions acides libres des monomères succinates et laurates. Ceci permet de déduire le taux de conversion de ces fonctions. Une fois ces fonctions estérifiées, la polymérisation atteint un quasi-équilibre où les réactions se produisant alors sont les transestérifications. Après 12 h et 24 h de réactions, les taux de conversion des groupes carboxyliques, noté P_{COOH} , et ceux des groupes hydroxyles, noté P_{OH} (déduits des indices d'acides) restent presque inchangés (Tableau 3) comme pour les PGS (Chapitre II 1.3.1). Le tableau 3 présente les résultats à 12 h de réaction.

Tableau III.3. Les différents taux de conversion P_{COOH} et P_{OH} des poly(glycérol-succinate) à 12 h de réaction.

| Rapports molaires Gly/Succ | Taux de conversion des réactifs (P) | |
|--|---|--|
| | Succ (P_{COOH}) ^a 12 h | Gly (P_{OH}) ^b 12 h |
| PG _{1,9} S | 0,96 | 0,34 |
| PG _{1,9} SC12 _{0,10} | 0,94 | 0,35 |
| PG _{1,9} SC12 _{0,28} | 0,95 | 0,38 |
| PG _{1,9} SC12 _{0,50} | 0,94 | 0,41 |
| PG _{1,8} SC12G _{0,10} | 0,91 | 0,33 |
| PG _{1,62} SC12G _{0,28} | 0,94 | 0,37 |
| PG _{1,4} SC12G _{0,50} | 0,93 | 0,41 |

^a Obtenus par mesure de l'indice d'acide, ^b déduits des indices d'acides

À ce stade, l'état de quasi-équilibre est atteint (Figure 4). Les groupes acides carboxyliques sont presque tous convertis ($P_{\text{COOH}} \approx 1$) quelque soit les rapports molaires Ch/Succ alors que les P_{OH} décroissent de 0,41 à 0,33 quand les rapports Ch/Succ diminue. Ceci peut s'expliquer par le fait que plus le rapport Ch/Succ augmente, plus le nombre de fonctions acides est élevé comparé au nombre de fonctions hydroxyles. En conséquence, le taux de conversion des fonctions hydroxyles, à conversion totale des fonctions acides, est plus élevé lorsque le rapport Ch/Succ augmente. Il est à noter que les taux de conversion des fonctions hydroxyles, P_{OH} , à conversion complète des fonctions acides des mélanges oligoesters de PG_{1,9}S (0,34), PG_{1,7}S (0,37) et PG_{1,5}S (0,42) sont respectivement proches ou égaux à ceux des oligoesters greffés avec des rapports molaires Ch/Succ (Chaines grasses/Acide succinique) de 0,1, 0,28 et 0,5.

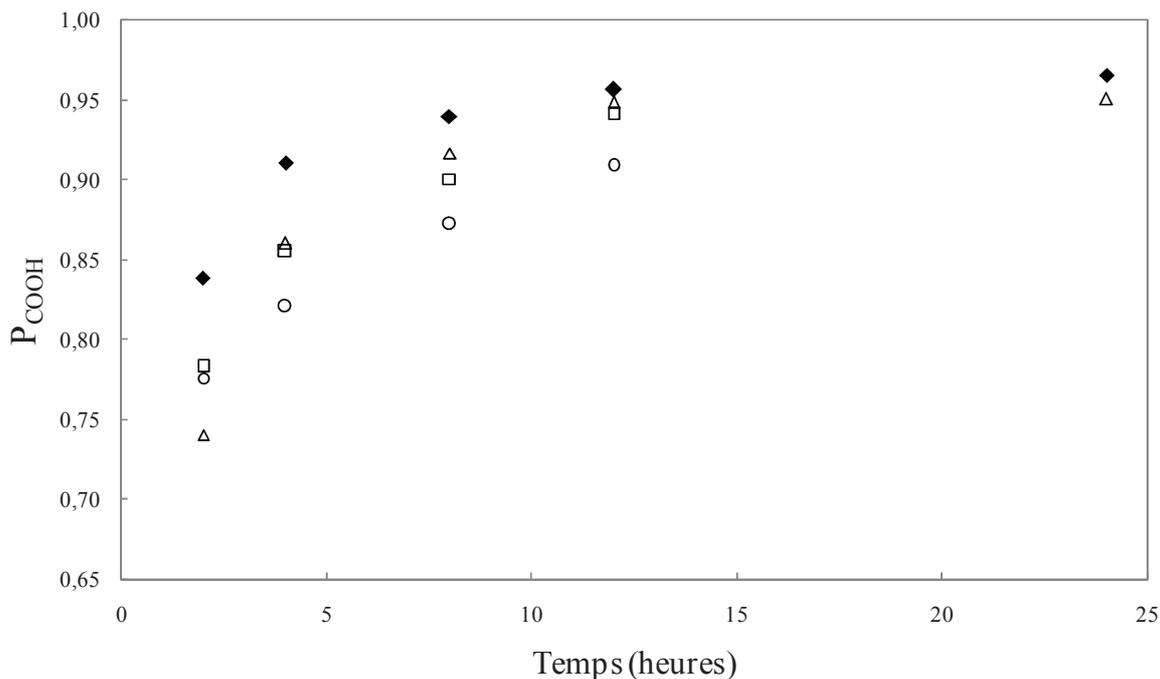


Figure III.4. Taux de conversion des acides carboxyliques, P_{COOH} pour différents oligoesters. PG_{1,9}S (◆), PGSC_{12,0,1} t_{1h} (□), PGSC_{12,0,1} t₀ (Δ) et PGSC_{12G,0,1} (○)

1.1.3.2 Taux de conversion des monomères

L'évolution des quantités de glycérol, d'acide succinique, d'acide laurique et de monolaurine dans le milieu ainsi que leurs rapports initiaux est d'une importance fondamentale dans le déroulement de la polycondensation. Comme abordé précédemment (Chapitre II 1.3.2), la conversion incomplète du glycérol pourrait mener à des réactions de transestérification des chaînes oligoesters et des chaînes lauroyles estérifiées sur ces dernières. La consommation des monomères a été suivie par chromatographie phase gaz (CPG). Le graphique suivant (Figure 5a et 5b) retrace l'évolution des pourcentages massiques de glycérol, d'acide succinique et de l'acide laurique ou de la monolaurine en fonction du temps (sur 12 heures) pour des rapports Gly/Succ de 1,9 et Ch/Succ de 0,5. Les deux systèmes de polymérisation $A_2 + B'B_2 + AR$ et $A_2 + B'B_2 + B'BR$ présentent des similarités. L'évolution des concentrations en monomères est importante avant 2 h de réaction pour les deux systèmes et tend à se stabiliser après 4 h et ce jusqu'à 12 h. À l'instar des PGS, la conversion de l'acide succinique est quasi-totale dès 2 h de réaction. Le taux de glycérol tend dans chaque système à des pourcentages équivalents, à un peu moins de 10 m%. Il est à noter que cette quantité de glycérol est plus faible que celle enregistrée pour les rapports molaires Ch/Succ = 0. Ceci est dû à l'estérification du glycérol par des chaînes grasses mais ceci laisse aussi supposer, comme précédemment (Chapitre II

1.3.2) que la population de molécules formées est hétérogène et composée de molécules potentiellement plus grandes que des trimères. Enfin, la dernière similarité réside dans formation de dilaurine (glycérol dilaurate) qui est constante et faible tout au long et qui tend vers 2,5 m%.

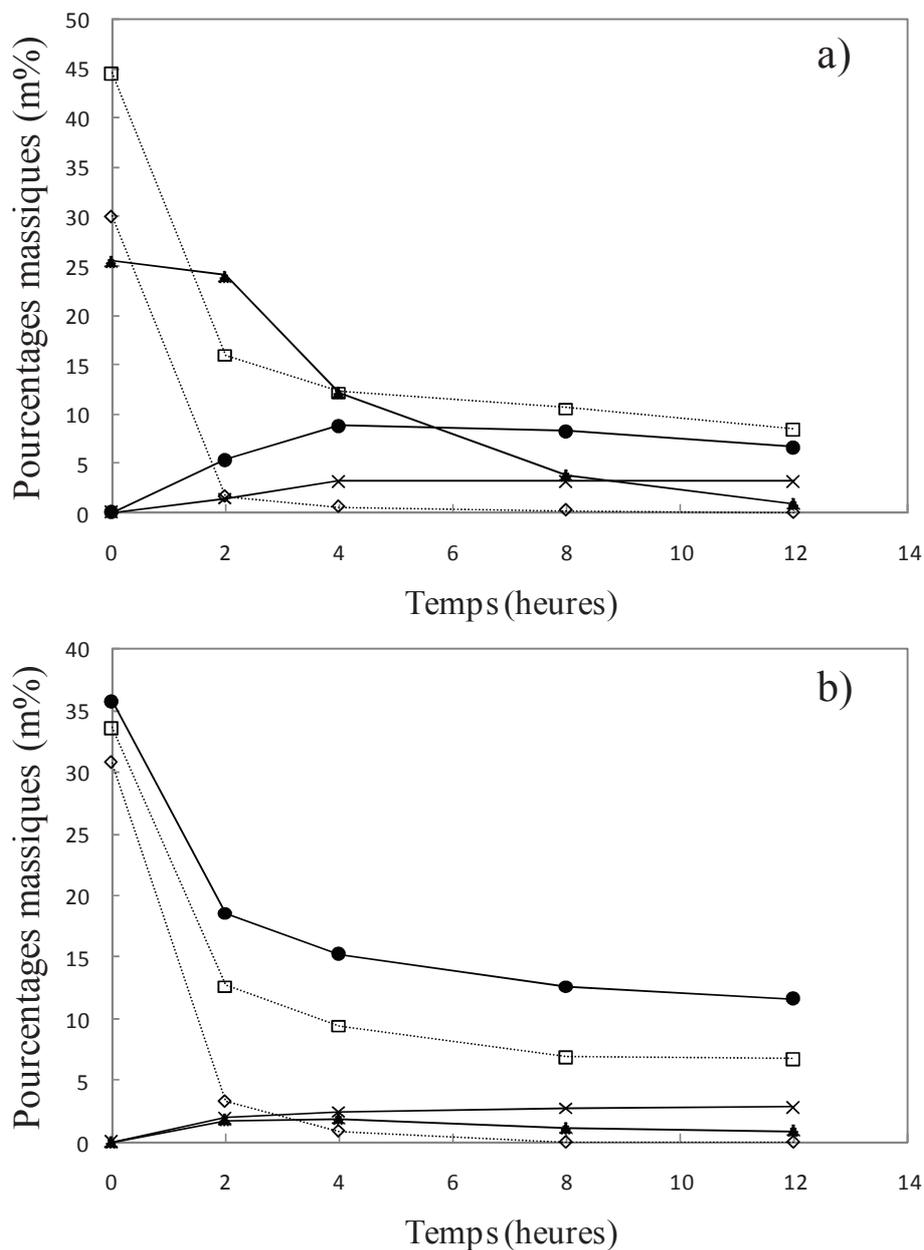


Figure III.5. Évolution des pourcentages massiques du glycérol (□), d'acide succinique (◇), d'acide laurique (▲), de monolaurine (●) et de dilaurine (X) en fonction du temps lors d'une polymérisation a) pour des systèmes $A_2 + B'B_2 + AR$ et b) pour des systèmes $A_2 + B'B_2 + B'BR$.

Les deux systèmes comportent néanmoins des différences majeures liées aux monomères utilisés en début de synthèse. Dans le cas du système $A_2 + B'B_2 + AR$, l'acide laurique est utilisé directement. La disparition de l'acide laurique est presque totale à 12 h mais sa consommation est lente et progressive. La disparition de cet acide gras engendre de nouvelles molécules dans le milieu réactionnel. Il y a tout d'abord une apparition modérée de monolaurine et moindre de dilaurine. Après 4 heures de réaction à 190 °C, la proportion de monolaurine diminue ensuite légèrement alors que celle de dilaurine stagne. Ceci peut être dû à une transestérification équilibrée de ces molécules par des poly(glycérol-succinate) et des autres molécules ayant un potentiel nucléophile. Dans le cas où la chaîne grasse est apportée sous la forme d'un ester (figure 5b), la formation d'acide laurique est assez négligeable. La monolaurine est consommée rapidement et suit la consommation de l'acide succinique. Cependant il est à noter que la quantité restante de monolaurine est environ 1,5 fois plus importante dans ce système que dans le cas de l'introduction de chaînes alkyles sous forme acide.

1.1.4 Topologies et structures des PGSC

À l'instar des structures non-gréffées (PGS), les structures poly(glycérol-succinate) greffées (PGSC) ont des topologies qui ne peuvent être déterminées de manière aisée. La RMN ^{13}C quantitative (IGD) a de ce fait encore été utilisée pour l'étude des structures et surtout des topologies rencontrées. Des informations complémentaires ont aussi été extraites par chromatographie d'exclusion stérique (CES) et par spectroscopie de masse.

1.1.4.1 Étude *via* RMN ^{13}C quantitative et CES

Résultats pour les différents PGS

Les unités topologiques sont encore définies comme linéaires, terminales ou dendritiques et les chaînes acyles insérées dans la structure seront assimilées à des fonctions acides terminales (Figure 6). Les chaînes alkyles greffées sont considérées comme des unités terminales connectrices (T_C) dans les calculs car elles n'apportent pas de fonctions hydroxyles supplémentaires.

Le degré de branchement (DB) est toujours calculé selon l'équation de Frey (Chapitre II 1.4.2.1 Éq. 6). Le degré moyen de polymérisation en nombre, \overline{DP}_n (Chapitre II 1.4.2.2 Éq. 9), la masse molaire moyenne des unités monomères, M_0 (Chapitre II 1.4.2.3 Éq. 11) et le nombre moyen d'unités dendritiques par oligoesters, DN sont toujours calculés de la même

manière (Chapitre II 1.4.2.4 Éq. 12). Les masses des unités topologiques servant à calculer le M_0 sont rapportées dans le tableau 4.

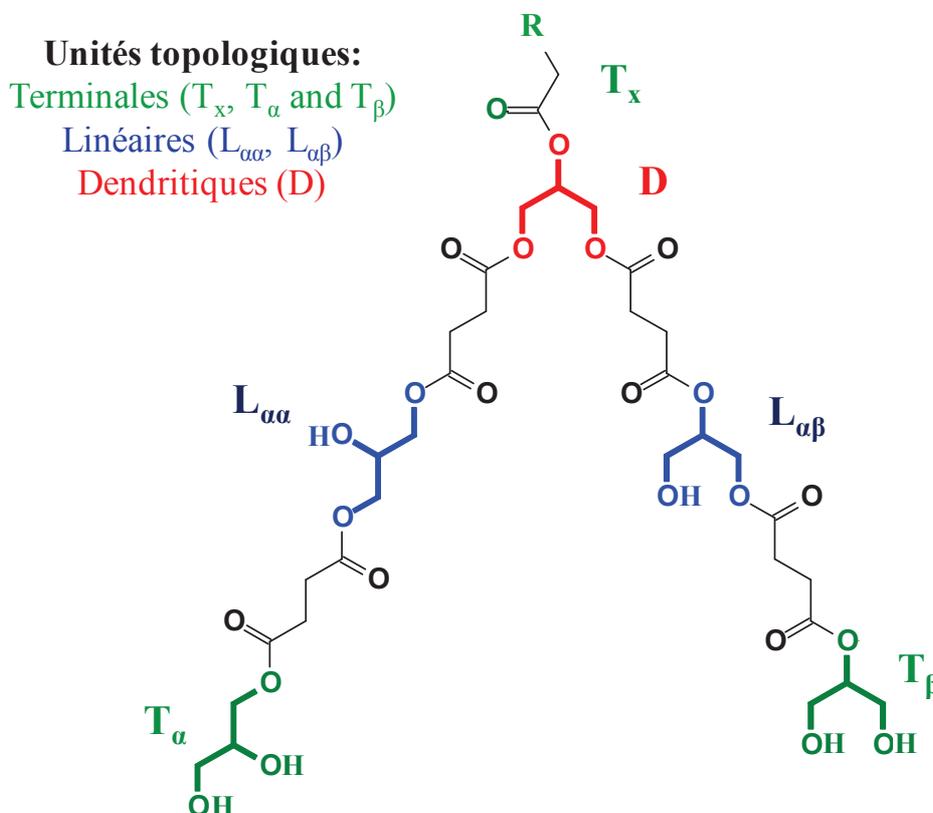


Figure III.6. Structure chimique didactique d'un poly(glycérol-succinate) greffé, PGSC, avec des unités terminales (T_x , T_α , T_β), des unités linéaires ($L_{\alpha\alpha}$, $L_{\alpha\beta}$) et une dendritique (D). $R = \text{CH}_2\text{-COOH}$ quand T_x est un groupement succinyle et $R = (\text{CH}_2)_9\text{-CH}_3$ quand T_x est un groupement lauroyle.

Tableau III.4. Masses des unités selon les poids topologiques

| Unités définies suivant les poids topologiques | | Masses (g/mol) |
|--|---|----------------|
| D | Gly-(OCOCH ₂) ₃ - | 215,2 |
| L | HO-L-(OCOCH ₂) ₂ - | 174,2 |
| T_{NC} | (HO) ₂ -T-(COCH ₂)- | 133,1 |
| T_{C} | -CH ₂ COOH | 59,1 |
| | -(CH ₂) ₉ -CH ₃ | 141,3 |

Les résultats du DB, DN, \overline{DP}_n (par RMN ¹³C quantitative et par CES *via* le M_n) et du M_n (par RMN ¹³C quantitative et par CES) obtenus pour les différents mélanges d'oligoesters de PGSC sont rapportés dans le tableau 5.

Les résultats obtenus pour les PGSC12 (systèmes $A_2 + B'B_2 + AR$) et les PGSC12G (systèmes $A_2 + B'B_2 + B'BR$) présentent des points de similarité. En effet, valeurs de degré de branchement et nombre d'unités dendritiques par oligoester déduits des réactions faisant intervenir des acides gras ou des esters gras sont relativement comparable au même temps de réaction. Plus l'oligoester est greffé, plus le rapport molaire Ch/Succ (Chaînes acyles/Acide succinique) est élevé et plus la molécule moyenne résultante est dendritique.

Tableau III.5. DB_{Frey} , \overline{DP}_n , M_n et DN des différents PGS(C) à 24 h

| PGS(C) | DB_{Frey} (%) | DN | Valeurs calculées du | | M_n (g mol ⁻¹) | |
|--|----------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|--------------------|
| | | | \overline{DP}_n | | RMN ¹³ C (Modifié) | CES |
| | | | RMN ¹³ C (Modifié) | (Frey) | | |
| PG _{1,9} S | 13,21 | 0,12 | 3,38 | 2,74 | 532 | 552 |
| | (16,64) ^a | (0,18) ^a | (3,84) ^a | (2,83) ^a | (623) ^a | (606) ^a |
| PG _{1,9} SC12 _{0,10} | 12,36 | 0,12 | 3,35 | 2,00 | 508 | 378 |
| | (15,08) ^a | (0,17) ^a | (3,64) ^a | (2,16) ^a | (559) ^a | (425) ^a |
| PG _{1,9} SC12 _{0,28} | 13,41 | 0,13 | 3,16 | 1,97 | 483 | 417 |
| | (19,50) ^a | (0,23) ^a | (3,56) ^a | (2,20) ^a | (550) ^a | (484) ^a |
| PG _{1,9} SC12 _{0,50} | 17,21 | 0,17 | 2,98 | 2,01 | 455 | 450 |
| | (21,88) ^a | (0,24) ^a | (3,14) ^a | (2,10) ^a | (487) ^a | (526) ^a |
| PG _{1,8} SC12G _{0,10} | 8,89 | 0,07 | 2,89 | 1,80 | 423 | 382 |
| PG _{1,62} SC12G _{0,28} | 16,58 | 0,15 | 3,04 | 1,93 | 460 | 444 |
| PG _{1,4} SC12G _{0,50} | 17,35 | 0,15 | 2,76 | 1,85 | 417 | 363 |

^a Valeurs à 24 h

Il est aussi important de souligner le fait que pour des rapports Ch/Succ strictement supérieurs à 0,1, les DB sont plus grands que dans le cas des mélanges oligoesters non-greffés (PG_{1,9}S). Ceci peut s'expliquer par la survenue de deux phénomènes. D'un côté, l'avancement de la réaction joue un rôle majeur. Plus la réaction est avancée et plus DB et DN augmentent.

Ce phénomène est en faveur du DB et du DN des mélanges oligoesters non-greffés pour lesquels l'avancement de la réaction (relative aux taux de conversion des fonctions acides carboxyliques) et le \overline{DP}_n sont généralement plus élevés. D'un autre côté, le degré de greffage joue aussi un rôle important. Plus la quantité de chaînes grasses introduite dans le milieu est

importante et plus il y a d'unités terminales. Les chaînes alkyles avec les fonctions hydroxyles primaires (B) et secondaires (B') ce qui augmente de fait les valeurs de DB et DN.

Après 12 h et 24 h de réaction, les taux de conversion des fonctions hydroxyles (P_{OH}) apparaissent comme très proches pour certains couples de mélanges de PGS greffés et non-greffés (Chapitre II 1.3.1). Comme observé précédemment, les valeurs de P_{OH} de $PG_{1,9}S$, $PG_{1,7}S$ et $PG_{1,5}S$ sont respectivement proches ou égales à celles des mélanges d'oligoesters greffés ayant des rapports molaires Ch/Succ de 0,1, 0,28 et 0,5. Néanmoins, les valeurs de DB et de DN des PGS sont systématiquement et significativement plus élevées que celles des PGSC. Ces résultats démontrent que la réactivité de l'acide succinique et de l'acide laurique sont différentes vis-à-vis du glycérol et que l'acide laurique doit être estérifié préférentiellement par des hydroxyles primaires (α ou B) et moins bien par les hydroxyles secondaires (β ou B').

Il est ensuite à noter que les résultats obtenus par CES et RMN ^{13}C quantitative pour le M_n sont très différents et tendent même à suivre des variations contradictoires. Or, la relation développée pour les modèles $A_x + B_n$ cadre parfaitement avec les résultats expérimentaux dans le cas des PGS (Chapitre II 1.4.2.5). Ceci s'explique par le fait que dans le cas de la RMN ^{13}C quantitative, le \overline{DP}_n n'est pas tributaire de l'élution des composés de polarités différentes à l'inverse de la CES (basé sur l'élution de composés dans un solvant et au travers de structures poreuses), ce qui peut se révéler problématique dans le cas des molécules greffées. Enfin, les synthèses menées avec un ester gras (PGSC12G) donnent des molécules plus dendritiques et plus petites que celles menées avec un acide gras (PGSC12).

Différence de réactivité intramoléculaire : régiosélectivité des sites hydroxyles primaires et degré moyen de substitution du glycérol

Les groupes hydroxyles α et β peuvent montrer des réactivités dynamiques différentes en fonction des réactifs présentés : acides laurique ou succinique.

Dans le travail présenté ici, le degré moyen de substitution (DS) des unités glycérol des oligomères, ainsi que la sélectivité dynamique β/α ($S_{\beta/\alpha}$) ont été étudiés afin de déterminer les affinités des différentes fonctions acides vis-à-vis de l'hydroxyle β . À partir de ces données, il a été possible de déterminer la différence d'énergie d'activation entre une estérification

produite à partir d'un hydroxyle β et une estérification produite à partir d'un hydroxyle α à 190 °C, $\Delta E_{a(\beta-\alpha)}$. Cette dernière a été calculée grâce aux équations présentées dans un chapitre précédent (Chapitre II 1.4.2.6 Éq. 15).

La sélectivité dynamique β/α ($S_{\beta/\alpha}$) comme le degré moyen de substitution (DS) restent définis par les relations mathématiques antérieurement exposées (Chapitre II 1.4.2.6 Éqs. 14 et 16).

Les résultats des $S_{\beta/\alpha}$ et DS en fonction des mélanges d'oligoesters ont été rapportés dans le tableau 6. À l'exception des résultats obtenus pour les rapports molaires Ch/Succ = 0 et 0,1, les résultats montrent que plus la quantité de chaînes grasses est importante, plus la sélectivité dynamique $S_{\beta/\alpha}$ est impactée. À 12 h, $S_{\beta/\alpha}$ passe de 0,55 à 0,36 pour des rapports molaires Ch/Succ passant de 0,1 à 0,5 pour des systèmes produisant des PGSC12 et $S_{\beta/\alpha}$ passe de 0,50 à 0,37 pour des mêmes rapports avec des systèmes produisant des PGSC12G. Ceci indique que les fonctions hydroxyles secondaires sont moins facilement estérifiables que les fonctions hydroxyles primaires à ce temps de réaction.

Cependant le temps de réaction joue aussi un rôle majeur. Il a été noté que les molécules tendent à devenir plus dendritiques avec des temps plus longs de réaction. À 24 h de réaction, les phénomènes de transestérification ont conduit à des réarrangements dans les molécules. Ce phénomène est notable dans le cas des PGSC12 où la moindre réactivité des fonctions hydroxyles secondaires finit par être contrebalancée par l'excès de fonctions alkyles ajoutées dans le milieu. Dans ce cas de figure, PG_{1,9}SC12_{0,10} bénéficie du peu de chaînes acyles dans le milieu et ce cas s'apparente alors à celui d'un système non-greffé classique pour ce qui est de $S_{\beta/\alpha}$. À l'inverse, PG_{1,9}SC12_{0,5} bénéficie de l'excès de chaînes alkyles dans le milieu qui par transestérification passent de fonctions hydroxyles α à β et font grimper la valeur de $S_{\beta/\alpha}$. Ces deux phénomènes contradictoires expliquent la valeur de $S_{\beta/\alpha}$ associée à PG_{1,9}SC12_{0,28} à 24 h car il n'a ni un excès ni trop peu de chaînes acyles en comparaison des molécules obtenues pour les rapports Ch/Succ de 0,5 et 0,1.

Les valeurs de différence d'énergie d'activation, $\Delta E_{a(\beta-\alpha)}$, sont en totale cohérence avec les explications fournies par la sélectivité dynamique car elles suivent la même tendance. Il est à noter qu'à 190 °C cette différence d'énergie est faible (2 à 4 kJ mol⁻¹). Ceci peut s'expliquer par le fait que $\ln k$ (Chapitre II : Partie expérimentale 6.) est une valeur proportionnelle à $1/T$ (T étant la température). Plus la température est élevée et plus ce dernier diminue. Cependant,

ces différences d'énergie sont plus élevées que celles obtenues pour les tête polaires poly(glycérol-succinate) pour lesquelles, la gamme de différence énergétique était de 1,54 à 2,83 kJ mol⁻¹. La polarité des constituants joue un rôle dans cette dynamique.

Tableau III.6. Valeurs de $S_{\beta/\alpha}$, $\Delta E_{a(\beta-\alpha)}$ et DS pour les différents PGS(C) à 12 h et 24 h

| PGS(C) | $S_{\beta/\alpha}$ | | $\Delta E_{a(\beta-\alpha)}$ (kJ mol ⁻¹) | | DS | |
|--|--------------------|------|---|------|------|------|
| | 12 h | 24 h | 12 h | 24 h | 12 h | 24 h |
| PG_{1,9}S | 0,48 | 0,55 | 2,83 | 2,30 | 1,47 | 1,5 |
| PG_{1,9}SC12_{0,10} | 0,55 | 0,56 | 2,30 | 2,23 | 1,54 | 1,58 |
| PG_{1,9}SC12_{0,28} | 0,48 | 0,43 | 2,83 | 3,25 | 1,58 | 1,64 |
| PG_{1,9}SC12_{0,50} | 0,36 | 0,52 | 3,93 | 2,52 | 1,69 | 1,71 |
| PG_{1,8}SC12G_{0,10} | 0,50 | - | 2,67 | - | 1,51 | - |
| PG_{1,62}SC12G_{0,28} | 0,45 | - | 3,07 | - | 1,58 | - |
| PG_{1,5}SC12G_{0,50} | 0,37 | - | 3,83 | - | 1,61 | - |

Le dynamisme du système est aussi démontré par le fait que les deux systèmes de polymérisation $A_2 + B'B_2 + AR$ et $A_2 + B'B_2 + B'BR$ donnent des sélectivités dynamiques β/α , $S_{\beta/\alpha}$, comparables alors même que dans le système $A_2 + B'B_2 + B'BR$, les chaînes grasses étaient greffées en α (glycérol α -monolaurate).

Les valeurs de DS sont, elles, pleinement explicables par la quantité de fonctions acides introduites dans le milieu. Plus les rapports molaires Gly/Succ sont bas et les rapports molaires Ch/Succ élevés et plus le nombre de fonctions hydroxyles estérifiées sera grand. De ce fait à rapport molaire Gly/Succ constant (1,9), le DS va varier en fonction des rapports molaires Ch/Succ.

Degré de greffage moyen (DG)

Dans la conception d'un tensioactif polymère ou oligomère, le degré moyen de polymérisation (\overline{DP}_n) et la balance hydrophile/lipophile (HLB) sont des valeurs clés. Afin d'appréhender ces valeurs, nous avons proposé de calculer un degré de greffage moyen (DG). Cette notion est généralement utilisée pour décrire une structure polymère greffée par un autre polymère ou de plus petites structures. Il est généralement déterminé par des rapports massiques ou numériques⁶. Il est désigné ici comme étant le rapport de groupes lauroyles greffés à une unité monomère moyenne. Mathématiquement, DG est obtenu en multipliant le rapport molaire Ch/Succ par le rapport de chaînes greffées (G_{Ch}) *i.e.* le glycérol monolaurate résiduel (C12Gly) et l'acide laurique libre (dont les pics sont discernables en RMN ¹³C) ne seront pas pris en compte dans le calcul.

Dans notre cas, les quantités d'acides gras libres sont négligeables. Le rapport de chaînes greffées (G_{Ch}) est donc calculé par la soustraction à 1 du rapport de monolaurine sur la quantité totale de chaînes présente (Ch_{tot}).

DG est déterminé comme suit (Éq. 3) :

$$DG = Ch / Succ \cdot (1 - C12Gly / Ch_{tot}) = Ch / Succ \cdot G_{Ch} \quad (III.3)$$

Cette valeur est de fait proportionnelle au caractère hydrophobe de la structure. Dans cette étude, la seule longueur de chaîne utilisée est de 12 atomes de carbone et le groupe hydrophile est le même. Aucun incrément n'est par conséquent nécessaire pour exprimer l'hydrophobie des chaînes grasses ou un caractère hydrophile changeant de la tête polaire.

À partir de DG, il est possible d'extraire le nombre de chaînes lauroyles par oligoester moyen, noté N_{Ch} . N_{Ch} est le résultat de la multiplication du degré de greffage, DG, par le degré moyen de polymérisation, \overline{DP}_n . Les valeurs de DG et N_{Ch} ainsi que les pourcentages de glycérol monolaurate formé par rapport à la quantité de chaînes grasses introduites et présentes ($C12Gly/Ch_{tot}$) sont rapportés dans le tableau 7.

Tableau III.7. DG, N_{Ch} et valeur des rapports C12Gly/ Ch_{tot} des lauroyles poly(glycérol-succinate) après 12 h de réaction

| PGSC | C12Gly/ Ch_{tot} (%) | DG | N_{Ch} |
|--|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| PG _{1,9} SC12 _{0,10} | 32,3 (9,3) ^a | 0,07 (0,09) ^a | 0,23 (0,33) ^a |
| PG _{1,9} SC12 _{0,28} | 20,7 (21,9) ^a | 0,22 (0,22) ^a | 0,70 (0,78) ^a |
| PG _{1,9} SC12 _{0,50} | 11,8 (11,8) ^a | 0,44 (0,44) ^a | 1,31 (1,38) ^a |
| PG _{1,8} SC12G _{0,10} | 35,2 | 0,07 | 0,19 |
| PG _{1,62} SC12G _{0,28} | 30,9 | 0,19 | 0,59 |
| PG _{1,4} SC12G _{0,50} | 25,5 | 0,37 | 1,03 |

^a À t = 24 h

D'après ces résultats, et en toute logique, plus la quantité de chaînes grasses introduites dans le milieu est importante et plus les oligoesters moyens résultants des synthèses seront greffés. Après 12 h de réaction, le pourcentage de monolaurine libre (C12Gly) dans les mélanges est proportionnellement plus important quand le rapport Ch/Succ est faible. Il est à noter que bien que de 12 h à 24 h de réaction, la quantité de monolaurine libre décroisse, pour les oligoesters greffés avec un rapport Ch/Succ de 0,1, cette donnée, reste constante pour les autres rapports Ch/Succ.

Comme montré par les résultats obtenus en chromatographie phase gaz (CPG) (Chapitre II 1.3.2) les synthèses menées avec la monolaurine comme apport de chaînes grasses présentent des proportions plus importantes de monolaurine résiduelle à 12 h en comparaison des synthèses menées avec de l'acide laurique. Le degré moyen de greffage, DG, et par conséquence l'hydrophobicité, sont plus importants pour les synthèses menées avec de l'acide laurique.

Le nombre de chaînes lauroyles par oligoester moyen, N_{Ch} , est aussi plus important dans le cadre de ces synthèses. Nous pouvons donc déduire de ces valeurs que pour un temps de synthèse de 12 h, le greffage est plus efficace dans le cas de système $A_2 + B'B_2 + AR$.

Corrélation des masses molaires moyenne en nombre / N_{Ch}

Il a pu être noté précédemment (Chapitre III 1.1.4.1) que les résultats associés aux masses molaires moyennes en nombre obtenues par chromatographie d'exclusion stérique (CES) et par RMN ^{13}C quantitative étaient dissemblable dans le cas des oligoesters branchés. Il y a une dérive des masses molaires moyennes en nombre (M_n) en CES. Plus l'oligoester moyen branché est polaire et plus ce dernier voit sa masse molaire moyenne en nombre minorée par la technique chromatographique. Dans le cas des PGSC12, il est possible de corréliser le dévers de masse molaire moyenne en nombre à la polarité que nous caractériseront ici par le nombre de chaînes lauroyles par oligoester moyen, noté N_{Ch} . Dans la figure 7, le rapport M_n (RMN) / M_n (CES) est exprimé en fonction de la N_{Ch} . La corrélation donne une fonction puissance notée sur le graphique. Le coefficient de régression est de 0,98 comme formule l'équation 4.

$$y = -0,33833x + 1,41519 \quad (\text{III.4})$$

Si les PGSC12G sont considérés dans au même titre que les PGSC12 alors la corrélation devient moins évidente (Figure 7). La CES, bien que donnant une valeur acceptable, a tendance à donner des valeurs de qui M_n sous-estiment la valeur supposée réelle (par RMN) de la masse molaire moyenne en nombre. Si l'exactitude de la corrélation dépend du type de synthèse, de la quantité de chaîne et peut être de nature de la chaîne, ces équations correctives ne peuvent être utilisées dans des cas non-similaires.

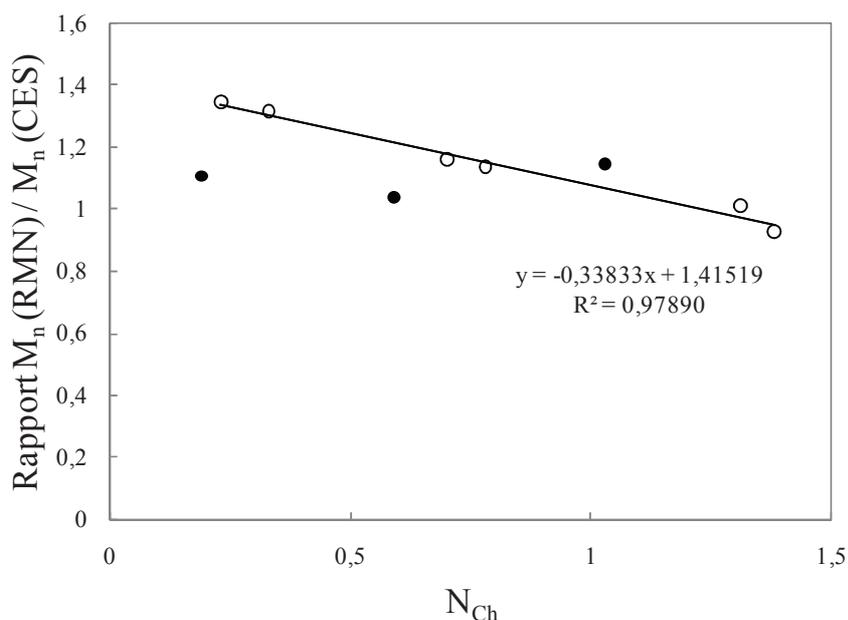


Figure III.7. Rapport M_n (RMN) / M_n (CES) est exprimé en fonction du N_{Ch} pour les PGSC12 (○) et les PGSC12G (●).

1.1.4.2 Étude *via* spectroscopie de masse

Les analyses de masse permettent de déterminer si, comme pour les PGS, les suppositions conduisant à penser que des composés bien plus grands que des trimères sont formés ont été menées, ce que ne permet pas la RMN quantitative. Ces analyses ont été réalisées sur un système MALDI-TOF avec ionisation positive de la même manière que pour les PGS (Chapitre II 1.4.3).

L'étude de spectroscopie de masse a été faite sur les mélanges oligoesters PGSC12 et PGSC12G avec des rapports molaires Ch/Succ 0,1 et 0,5 pour le premier type et 0,28 et 0,5 pour le second type à 12 h de réaction.

Il en ressort que pour des masses moyennes allant de 417 à 508 g mol⁻¹ (résultats de CES), des gammes étendues de masses sont observées. Elles sont de trois types majoritaires comme précédemment, les adduits sodium à terminaison glycérol (majoritaires), les adduits sodium à terminaison succinique et les adduits potassium à terminaison glycérol. Elles peuvent aussi être discriminées en greffées et non-greffées.

Les masses des oligoesters greffés obtenues pour la synthèse de PG_{1,62}SC12G_{0,28} après 12 h sont rapportées dans le tableau 8. Ces dernières vont d'un petit oligomère possédant un motif glycérol, un motif lauroyle et un motif succinique, G₁S₁C12₁, à un polymère de 5,8 fois plus grand G₁₂S₁₁C12₁.

Dans les cas de PG_{1,9}SC12_{0,5}, PG_{1,9}SC12_{0,1} et PG_{1,4}SC12G_{0,5}, les masses maximales obtenues étaient respectivement de 2886,6 g mol⁻¹ (G₁₆S₁₅C12₁), 2355,0 g mol⁻¹ (G₁₄S₁₃) et 2015,9 g mol⁻¹ (G₁₁S₁₀C12₁).

Nous sommes donc bien en face d'un mélange d'oligomères et de petits polymères dans tous les cas présentés après seulement 12 h de synthèse.

Tous les pics de masse répertoriés ne possèdent qu'une chaîne lauroyle. Ceci n'implique pas nécessairement que les oligoesters et polyesters ne sont estérifiés qu'une fois. Ce phénomène est du à la distinction impossible à faire entre la différence de masse apportée par l'addition de G₂S₂ avec un adduit potassium et de celle résultant de l'addition de deux groupes lauroyles avec un adduit sodium. Cette dernière est proche de 0,2 et étant donné la précision de l'appareil utilisé les deux types de molécules ne peuvent pas être séparés. Ce raisonnement est

aussi applicable aux polymères ou oligomères contenant un nombre impair de groupes lauroyles qui vont se confondre avec les $G_xS_yC12_1$.

Tableau III.8. Masses des oligomères et polymères observés en MALDI-TOF pour $PG_{1,62}SC12G_{0,28}$ après 12 h de synthèse

| Séries | Masses sans ion (g mol ⁻¹) | Structure (nombre de motifs) | | |
|--------|--|------------------------------|----------|------------|
| | | Glycérol | Lauroyle | Succinique |
| 1 | 374,5 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 448,5 | 2 | 1 | 1 |
| 3 | 548,6 | 2 | 1 | 2 |
| 4 | 622,7 | 3 | 1 | 2 |
| 5 | 722,8 | 3 | 1 | 3 |
| 6 | 796,8 | 4 | 1 | 3 |
| 7 | 896,9 | 4 | 1 | 4 |
| 8 | 971,0 | 5 | 1 | 4 |
| 9 | 1071,1 | 5 | 1 | 5 |
| 10 | 1145,1 | 6 | 1 | 5 |
| 11 | 1245,2 | 6 | 1 | 6 |
| 12 | 1319,3 | 7 | 1 | 6 |
| 13 | 1419,4 | 7 | 1 | 7 |
| 14 | 1493,4 | 8 | 1 | 7 |
| 15 | 1593,5 | 8 | 1 | 8 |
| 16 | 1667,6 | 9 | 1 | 8 |
| 17 | 1767,7 | 9 | 1 | 9 |
| 18 | 1841,7 | 10 | 1 | 9 |
| 19 | 1941,8 | 10 | 1 | 10 |
| 20 | 2015,9 | 11 | 1 | 10 |
| 21 | 2116,0 | 11 | 1 | 11 |
| 22 | 2190,0 | 12 | 1 | 11 |

Des expériences de spectroscopie de masse à haute résolution ont été tentées pour résoudre ce problème. Néanmoins, les polymères ont été fortement fragmentés rendant impossible une lecture claire.

Il est enfin à noter que dans les cas où les rapports Ch/Succ sont élevés, les pics des lauroyles poly(glycérol-succinate) sont majoritaires.

1.2 Relations structure-propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des PGSC

Les poly(glycérol-succinate) non-greffés sont des oligoesters synthétisables à façon. En raison de leurs tailles et topologies variées qui influencent directement le volume d'hydratation et les balances hydrophile/lipophile des molécules, ils sont d'excellentes molécules candidates comme tête polaires de surfactifs. D'autres éléments vont dans ce sens comme le fait qu'ils puissent être pleinement bio-sourcés mais aussi l'ajustement possible de la polarité en relation avec la nature et la quantité de la chaîne alkyle utilisée.

Dans cette partie de l'étude, nous nous sommes concentrés sur le rapport molaire Gly/Succ (Glycérol/Acide succinique) de 1,9 afin de déterminer l'influence des rapports molaires Ch/Succ (Chaîne alkyle/Acide succinique). Les expectatives vont dans le sens de l'apparition de propriétés différentes en fonction des différents rapports molaires qui influencent le degré de greffage (DG) des différents oligoesters. Les mélanges d'oligoesters montrant des DG plus élevés ont des \overline{DP}_n plus faibles selon la RMN ^{13}C quantitative *i.e.* plus haut est le DG et plus courte est la tête polaire.

Aucune des molécules synthétisées PGSC n'a montré de point de Krafft ou de point de trouble dans la gamme de température allant de 0 °C à 100 °C. Les différentes propriétés des PGSC ont été comparées à celle de trois tensioactifs commerciaux (Figure 8) typiquement utilisés dans leurs domaines respectifs.

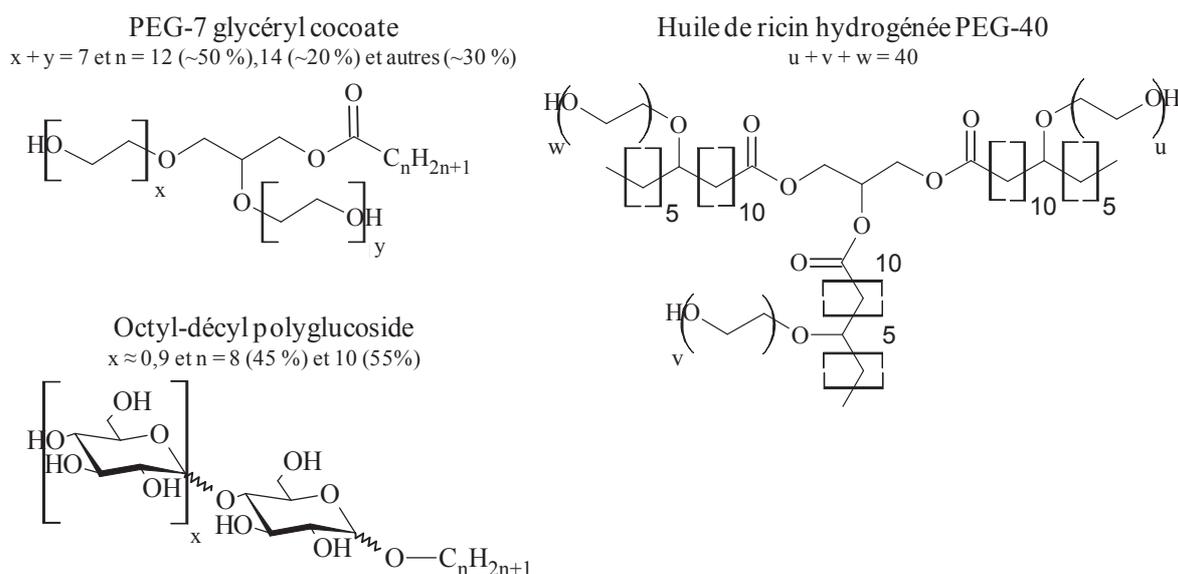


Figure III.8. Structures des tensioactifs commerciaux utilisés comme comparatifs

Il y a tout d'abord le PEG-7 glycéryl cocoate qui est un composé hémi-pétrochimique. C'est un oligoester branché possédant 7 motifs éthylène glycol et une chaîne grasse moyenne légèrement plus apolaire qu'un lauryole. L'huile de ricin hydrogénée PEG-40 (Cremophor® CO40) est aussi un composé hémi-pétrochimique. À la différence du PEG-7 glycéryl cocoate, ce dernier est linéaire. Enfin, l'octyl-décyl polyglucoside (Oramix® CG110) est un composé pleinement bio-sourcé et linéaire.

1.2.1 Les propriétés physico-chimiques

Les tensions de surface des oligoesters lauroyles ont été mesurées à 25 °C et à pH 7. Les résultats concernant les concentrations micellaires critiques (CMC) et les tensions de surfaces après cette dernière (γ_{CMC}) sont rapportés dans le tableau 9 et annexe A. À titre de comparaison, les valeurs des CMC et des γ_{CMC} des trois tensioactifs commerciaux (PEG-7 glycéryl cocoate, l'huile de ricin hydrogénée PEG-40 et un oligomère octyl-décyl polyglucoside) ont aussi été déterminées et notées. Les PGS non-greffés testés n'ont pas de CMC sur la plage de concentrations testées.

Premièrement, il peut être noté que les valeurs de tensions superficielles après la CMC ou γ_{CMC} des lauroyles de PGS sont toutes du même ordre *i.e.* $26 \pm 2 \text{ mN m}^{-1}$, et bien plus basses que celle de l'huile de ricin hydrogénée PEG-40. De ce fait, aucune tendance claire ne peut être extraite des résultats de γ_{CMC} . Néanmoins, le niveau assez bas de γ_{CMC} démontre clairement que les lauroyles PGS sont des surfactifs performants. Nous pouvons remarquer que plus les lauroyles PGS sont greffés, plus les valeurs de DG correspondantes sont élevées et plus basses sont les valeurs de HLB. Par conséquent et comme prévu, les valeurs de CMC correspondantes sont plus basses. Il est à noter qu'à 12 h, multiplier les quantités de chaînes alkyles par 2,8 divise la valeur de la CMC par 2,2 et que multiplier la quantité de chaînes alkyles par 5, divise la valeur de la CMC d'un facteur 2,6 à 3,2. Ajouter plus de chaînes alkyles est de fait un bon moyen de réduire la concentration micellaire critique à température constante. Cependant, ajouter plus de 0,5 équivalent molaire de chaînes lauroyles ne devrait pas améliorer significativement les résultats présents.

Pour le même temps de réaction, les oligoesters synthétisés suivant le système polymère $A_2 + B'B_2 + B'BR$ (PGSC12G) *i.e.* ceux utilisant le glycérol α -monolaurate donnent des tensioactifs plus efficaces que ceux synthétisés à base d'acide laurique (PGSC12). Les PGSC12G ont donc des valeurs de DG plus basses que les PGSC12 et montrent de meilleures

propriétés physico-chimiques. Cependant, il faut remarquer que plus les rapports molaires Ch/Succ sont grands, plus les concentrations micellaires critiques convergent.

Pour les systèmes $A_2 + B'B_2 + AR$, les valeurs de DG restent constantes entre 12 h et 24 h. alors que les valeurs de CMC diminuent de manière conséquente. L'augmentation du nombre de chaînes lauroyles par oligoester moyen, N_{Ch} , montre à la fois que les tensioactifs deviennent plus gros car à nombre fixe de quantité de chaînes grasses (lié au DG), \overline{DP}_n augmente pour chaque oligoester comme le confirme les valeurs du tableau 5. D'aucun pourrait argumenter sur le fait que plus une molécule greffée est de grande taille, plus elle est efficace. Pourtant, à 12 h, les valeurs de N_{Ch} et DG sont plus basses pour les PGSC12G qui sont plus efficaces. Ceci indique que les oligoesters sont greffés de manière différente entre 12 h et 24 h et que les propriétés dépendent aussi de la façon dont les oligoesters sont greffés et de la balance de polarité.

Tableau III.9. CMC et des γ_{CMC} des oligoesters lauroyles de poly(glycérol-succinate) et des surfactifs commerciaux

| Surfactifs | CMC (mmol l ⁻¹) | γ_{CMC} (mN m ⁻¹) |
|--|--------------------------------|---|
| PG _{1,9} SC12 _{0,10} | 1,18 (0,82) ^a | 27,6 (27,9) ^a |
| PG _{1,9} SC12 _{0,28} | 0,54 (0,26) ^a | 26,2 (26,1) ^a |
| PG _{1,9} SC12 _{0,50} | 0,37 (0,26) ^a | 25,3 (25,7) ^a |
| PG _{1,8} SC12G _{0,10} | 0,95 | 24,8 |
| PG _{1,62} SC12G _{0,28} | 0,45 | 25,7 |
| PG _{1,4} SC12G _{0,50} | 0,37 | 26,7 |
| PEG-7 glycéryl cocoate | 0,20 | 30,4 |
| Huile de ricin hydrogénée PEG-40 | 0,36 | 43,6 |
| Octyl-décyl polyglucoside | 2,25 | 26,0 |

^a Après 24 h de réaction

1.2.2 Les propriétés fonctionnelles

Les propriétés fonctionnelles d'un tensioactif déterminent en grande partie le produit dans lequel ce dernier sera utilisé et le secteur d'application. Les tensioactifs peuvent être principalement des agents solubilisants, mouillants, moussants, émulsionnants.

1.2.2.1 Pouvoirs moussant et mouillant

Bien que la fonction principale des produits d'hygiène corporelle ou des produits d'entretien, tels que les gels douche, les shampoings ou les liquides vaisselle, soit de nettoyer les surfaces (cheveux, peau, vaisselle, *etc.*) sur lesquelles ils sont utilisés, la fonction détergente étant assurée par les tensioactifs, les propriétés mouillantes et moussantes (en termes de quantité mais aussi de stabilité) de ces molécules sont tout aussi importantes puisqu'elles contribuent à leur efficacité. Le PEG-7 glycéryl cocoate est un composé partiellement issu de la pétrochimie largement utilisé du fait de ses propriétés comme sa haute émoullence et sa moussabilité⁷. Ce composé est de ce fait un produit étalon adapté pour évaluer le potentiel applicatif des oligoesters greffés. Les études concernant les propriétés moussantes ont été menées en utilisant la méthode standard ASTM D1173 ou test de Ross Miles.

Dans ce test, la moussabilité est définie comme étant le volume de mousse produit et la stabilité de la mousse est déterminée à 20 min comme étant le rapport du volume de mousse restante sur le volume de mousse produit. Les résultats de ces propriétés sont reportés au tableau 10 avec le pouvoir mouillant. Le pouvoir mouillant est défini comme le temps nécessaire pour observer un coton couler lorsqu'il est immergé dans une solution contenant une concentration de surfactifs de 0,1 m% selon la norme AFNOR NTF 73-047 ou test de Draves. Plus le temps est petit, plus le tensioactif est dit mouillant. Chacun des tests a été réalisé au dessus de la CMC dans le but de couvrir l'interface air/solution de tensioactifs. La moussabilité est généralement optimale aux alentours de la CMC, là où le gradient de tension est maximal¹⁰. Encore une fois, le PEG-7 glycéryl cocoate commercial a été utilisé comme molécule-étalon dans le cadre de ces tests. Les résultats indiquent que les lauroyles poly(glycérol-succinate) sont de meilleurs agents moussants que le PEG-7 glycéryl cocoate. Les stabilités des mousses à 20 min de chacun des oligoesters sont relativement élevées (64-79 %) et restent encore une fois bien plus élevées que celle du PEG-7 glycéryl cocoate qui n'est que de 3 %. La stabilité des mousses peut vraisemblablement s'expliquer par le caractère partiellement ionique des lauroyles PGS. En effet, il est connu que les répulsions électrostatiques limitent le drainage de l'eau des films de mousse en les empêchant de s'amincir⁸. Quelque soit le temps de synthèse et les rapports molaires Ch/Succ, les réactions utilisant le glycérol α -monolaurate (système $A_2 + B'B_2 + B'BR$) produisent généralement des mélanges tensioactifs plus mouillants et plus moussants que les mélanges de surfactifs produits à partir d'acide laurique.

Les moussabilités et stabilités de mousses tendent à diminuer entre 12 h et 24 h de synthèse dans le cas des oligoesters possédant les rapports molaires initiaux Ch/Succ les plus importants (PG_{1,9}SC12_{0,28} et PG_{1,9}SC12_{0,5}) dans le système A₂ + B'B₂ + AR. Sur la même durée, la moussabilité et la stabilité des mousses de PG_{1,9}SC12_{0,1} augmentent tous deux. De plus, les temps de mouillage ne décroissent pas de manière significative pour PG_{1,9}SC12_{0,28} et PG_{1,9}SC12_{0,5}. Ceci souligne le fait que pour le système A₂ + B'B₂ + AR, les lauroyles PGS générés pour un temps de synthèse de 24 h sont plus hydrophobes qu'à 12 h. Les lauroyles PGS avec le rapport molaire Ch/Succ le plus petit (0,1) de ce système polymère bénéficie de cette tendance alors que cette dernière désavantage les oligoesters PG_{1,9}SC12_{0,28} et PG_{1,9}SC12_{0,5} du point de vu applicatif. Ceci explique aussi la diminution de la valeur de leurs CMC. En considérant que les degrés de branchement (DB) des différents lauroyles PGS ne sont pas dissimilaires à 12 h et à 24 h, le concept du paramètre d'empilement⁹ (en anglais, CPP ou critical packing parameter) ne pourrait pas expliquer la basse moussabilité des oligoesters synthétisés à partir d'acide laurique à 24 h. D'un autre côté la ramification possible et le caractère non-ionique du PEG-7 glycéryl cocoate pourraient expliquer la différence de moussabilité et de stabilité des mousses en comparaison des oligoesters.

Tableau III.10. Moussabilités, mouillabilités et temps de mouillage des lauroyles poly(glycerol-succinates) et d'un PEG-7 glycéryl cocoate commercial

| Surfactifs | Pouvoir moussant | | Temps de mouillage (s) |
|--|------------------------|----------------------------|------------------------|
| | Moussabilité (ml) | Stabilité ^a (%) | |
| PG _{1,9} SC12 _{0,10} | 270 (295) ^b | 74 (77) ^b | 303 (208) ^b |
| PG _{1,9} SC12 _{0,28} | 245 (215) ^b | 77 (74) ^b | 295 (235) ^b |
| PG _{1,9} SC12 _{0,50} | 220 (190) ^b | 75 (64) ^b | 274 (222) ^b |
| PG _{1,8} SC12G _{0,10} | 280 | 79 | 279 |
| PG _{1,62} SC12G _{0,28} | 310 | 77 | 149 |
| PG _{1,4} SC12G _{0,50} | 270 | 74 | 141 |
| PEG-7 glycéryl cocoate | 180 | 3 | 219 |

^a À 20 minutes, ^b après 24 h de réaction

1.2.2.2 Pouvoir solubilisant

Selon l'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), dans « un système formé par un solvant, des molécules colloïdes et au moins un autre composant (le solubilisant), l'incorporation d'un composant dans ou sur des micelles est appelé solubilisation

micellaire »¹¹. Les solubilisants sont d'un grand intérêt car dans un solvant donné, des composés très peu solubles peuvent être solubilisés. C'est en particulier le cas lorsque l'on souhaite solubiliser des molécules hydrophobes dans des phases aqueuses. Ceci implique de nombreuses applications dans les domaines de la détergence, de la cosmétique et du pharmaceutique¹¹. Parmi les solubilisants commerciaux et largement utilisés, deux composés ont été sélectionnés. Le premier est l'octyl-décyl polyglucoside (Oramix® CG110) et le second, l'huile de ricin hydrogénée PEG-40 (Cremophor® CO40). Les propriétés de solubilisation ont été évaluées par des mesures de densité optique (DO) de solution filtrées au moyen d'un spectromètre UV-visible. Trois colorants hydrophobes (Figure 9) ont été utilisés pour cette étude : le rouge disperse 13 (DR-13), le rouge Soudan 7B (RS-7B) et le jaune au gras W1201 (JG). Les solutions aqueuses filtrées de PG_{1,4}SC12G_{0,50} à une concentration de 50 g l⁻¹ avec les différents colorants sont représentées dans la figure 10. Aucun de ces trois colorants n'est soluble dans l'eau dans les conditions de l'expérience. Le rouge disperse 13 et le rouge Soudan possèdent des structures très semblables. Néanmoins, le rouge disperse 13 est ionisé et donc moins hydrophobe que le rouge Soudan. Le jaune au gras W1201 possède une structure plus compacte et différente des deux autres. Ce dernier est aussi particulièrement hydrophobe.

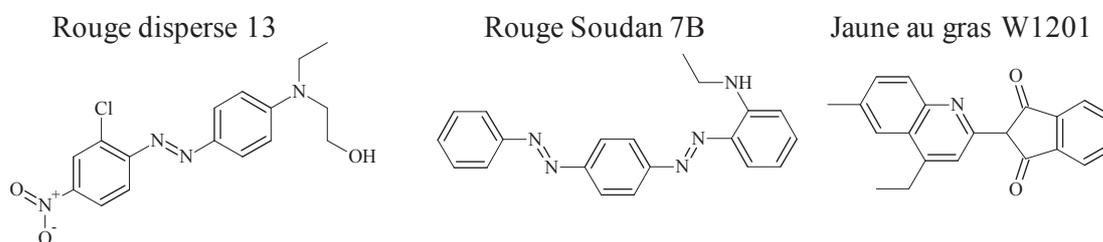


Figure III.9. Structures chimiques du rouge disperse 13, du rouge Soudan 7B et du jaune au gras W1201

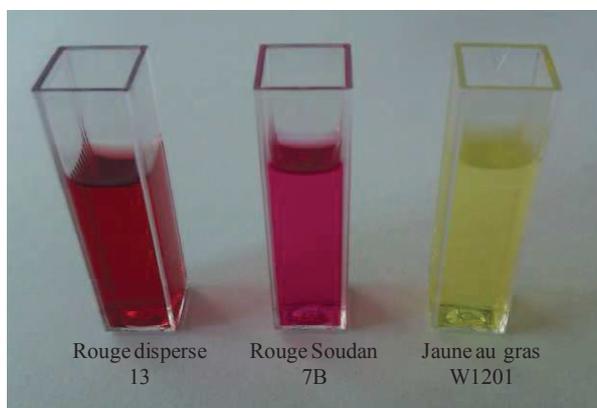


Figure III.10. Solutions filtrées de PG_{1,4}SC12G_{0,50} à une concentration de 50 g l⁻¹ avec les différents colorants solubilisés

Les résultats sont rapportés dans le tableau 11.

Tableau III.11. Coefficients de solubilisation massiques et molaires des différents surfactifs pour trois colorants (DR-13, SR-7B et JG) à 12 h de synthèse

| Surfactifs | Coefficient de solubilisation, k | | | | | |
|--|---|-----------------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|
| | (mg de colorant g ⁻¹ de surfactif) | | | (mmol de colorant mol ⁻¹ de surfactif) | | |
| | DR-13 | SR-7B | JG | DR-13 | SR-7B | JG |
| PG_{1,9}S | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PG_{1,9}SC12_{0,10} | 0,69 (0,81) ^a | 0,58 (0,76) ^a | 0,04 (0,08) ^a | 1,00 (1,29) ^a | 0,77 (1,12) ^a | 0,08 (0,15) ^a |
| PG_{1,9}SC12_{0,28} | 2,41 (2,52) ^a | 1,13 (0,68) ^a | 0,20 (0,38) ^a | 3,34 (3,97) ^a | 1,43 (0,98) ^a | 0,35 (0,76) ^a |
| PG_{1,9}SC12_{0,50} | 4,06 (4,13) ^a | 1,24 (0,18) ^a | 0,19 (0,79) ^a | 5,30 (5,77) ^a | 1,49 (0,23) ^a | 0,32 (1,40) ^a |
| PG_{1,8}SC12G_{0,10} | 1,11 | 0,85 | 0,05 | 1,35 | 0,95 | 0,07 |
| PG_{1,62}SC12G_{0,28} | 2,78 | 2,22 | 0,34 | 3,67 | 2,69 | 0,57 |
| PG_{1,4}SC12G_{0,50} | 4,02 | 1,08 | 0,38 | 4,8 | 1,19 | 0,57 |
| Huile de ricin hydrogénée PEG-40 | 2,78 | 0,4 | 0,32 | 14,52 | 0,33 | 8,96 |
| Octyl-décyl polyglucoside | 2,46 | 0,06 | 1,19 | 3,62 | 0,48 | 0,53 |

^a Après 24 h de réaction

Selon ces données, les différents colorants présentent une affinité différente à l'égard des tensioactifs étudiés. Le rouge disperse 13 (DR-13) ou 2-[4-(2-chloro-4-nitrophénylazo)-Néthylphénylamino]éthanol et le jaune au gras W1201 (JG) ou 1*H*-indène-1,3-(2*H*)-dione,2-(2-quinoliny) ont une forte affinité pour les tensioactifs qui sont plus hydrophobes. Ce phénomène est également visible dans la figure 11, qui décrit l'évolution du pouvoir de solubilisation (lié à k) en fonctions des valeurs de la CMC (lié à la polarité relative des PGS greffés). L'huile de ricin hydrogénée PEG-40 est un solubilisant efficace pour ces molécules. Néanmoins, l'huile de ricin hydrogénée PEG-40 est un mélange d'oligomères possédant une masse de 4 à 6 fois plus importante que les autres molécules. Il est par conséquent, en termes d'efficacité massique, aussi efficace que les oligomères d'octyl-décyl polyglucoside, PG_{1,62}SC12G_{0,28} et PG_{1,9}SC12_{0,28} et moins efficace que PG_{1,9}SC12G_{0,50} concernant la solubilisation de DR-13. Le rouge Soudan 7B, *N*-éthyl-1-[[p-(phénylazo)-phényl]azo]-2-naphtalénamine ou

SR-7B présente un comportement particulier. Comme le montrent les résultats reportés dans le tableau 11 et illustrés dans la figure 11, une diminution de la polarité ne génère pas nécessairement une amélioration des propriétés de solubilisation.

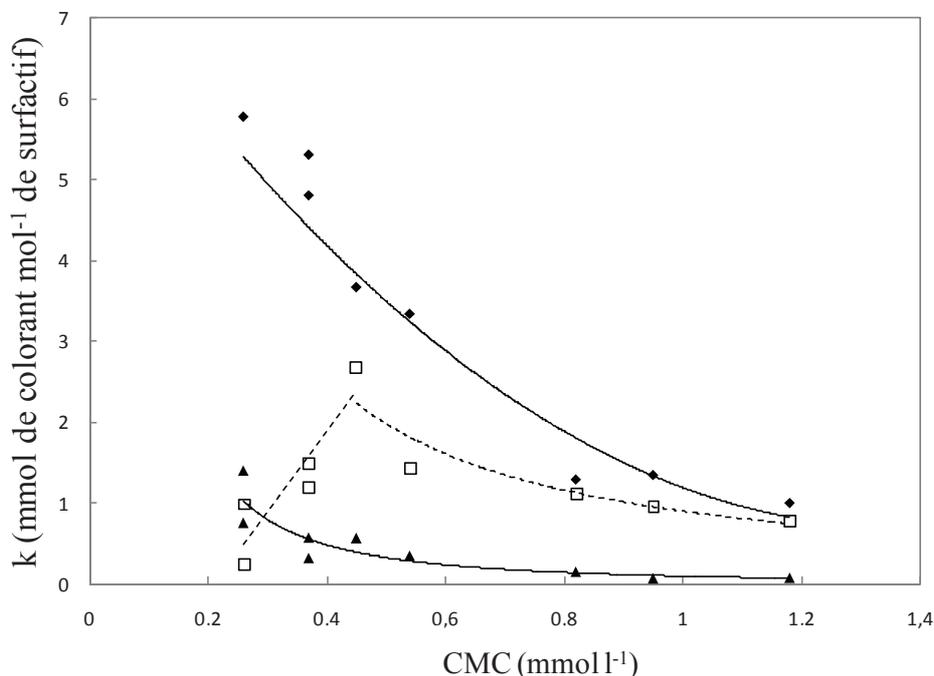


Figure III.11. Évolution des coefficients de solubilisation, k (en mmol de colorant mol⁻¹ de surfactif) pour chaque colorant en fonction de la CMC (mol l⁻¹) des différents lauroyles poly(glycérol-succinate) avec DR-13 (◆), SR-7B (□) et JG (▲) et les courbes de tendance associées

L'évolution du coefficient de solubilisation k (en mmol colorant mol⁻¹ tensioactif) pour chaque colorant en fonction des valeurs de CMC (mmol l⁻¹) des différents lauroyles poly(glycérol-succinate) suit en effet différentes tendances. La solubilisation de DR-13 et JG présentent la même tendance. Pour des valeurs croissantes de CMC (ou de polarité), l'efficacité solubilisante des agents tensioactifs diminue avec abaissement des valeurs de k . DR-13 est néanmoins plus enclin à être solubilisé par les lauroyles poly(glycérol-succinate) que JG. Ceci peut s'expliquer par le fait que DR-13 est plus polaire que JG. Dans le cas de la solubilisation de SR-7B, il n'y a pas de tendance linéaire. Il semble y avoir une polarité optimale à laquelle la solubilisation est plus élevée pour les PGS greffés. La valeur de CMC à laquelle une valeur optimale de k peut être trouvée est de 0,45 mmol l⁻¹. L'efficacité de solubilisation n'est pas aussi bonne que pour DR-13, mais reste meilleure que celle obtenue pour le JG et ce, sûrement du fait de la présence d'un groupement amine capable d'interagir avec les oligoesters par liaisons hydrogènes.

1.3 Biodégradabilité des PGSC en synthèse non-catalysée

La biodégradabilité des différents PGSC et l'influence de leur taille et de leur structure ont été considérées en comparaison de leur équivalent non-greffé et du composé-étalon PEG-7 glycéryl cocoate. Les résultats sont présentés dans le tableau 12.

Nous pouvons remarquer que tous les oligoesters PGS greffés et non-greffés sont facilement biodégradables au bout de 28 jours. Le PG_{1,9}S est presque entièrement biodégradable après 28 jours. Parmi les oligoesters greffés, PG_{1,4}SC12G_{0,50} et PG_{1,9}SC12_{0,10} sont considérés comme facilement biodégradables après seulement 10 jours. Dans les mêmes conditions de test, le PEG-7 glycéryl cocoate n'atteint pas le niveau requis (60 %) pour être considéré comme étant facilement biodégradable. En considérant que tout au long de l'expérience, les composés testés (PGS, PGSC et le PEG-7 glycéryl cocoate) sont les seules sources de carbone des micro-organismes dans les milieux de culture, la longueur relative de la période de latence sera liée à la facilité avec laquelle ces substances seront dégradées par un micro-organisme. Cette période est évaluée à 2 à 3 jours pour les PGSC et le PGS et est de 1 jour pour le PEG-7 glycéryl cocoate. Ces périodes de latence courtes indiquent que ces molécules ne sont pas toxiques et peuvent être facilement assimilées par les micro-organismes dès le début de l'expérience. La taille, le caractère dendritique ou les degrés de greffage (pour les lauroyl PGS) ne semblent pas affecter ni la biodégradabilité ni la durée de latence dans tous les cas étudiés. Néanmoins, dans ces conditions d'essai, les PGS greffés semblent présenter une biodégradabilité plus faible après 28 jours par rapport à leur équivalent non-greffés, PG_{1,9}S.

Tableau III.12. Biodégradabilités à 10 jours après la période de latence, à 28 jours et périodes de latence des lauroyles PGS en comparaison du PEG-7 glycéryl cocoate et du PG_{1,9}S

| PGS greffés et non-greffés | Période de latence (jours) | Biodégradabilité à 10 jours ^a (%) | Biodégradabilité après 28 jours (%) |
|---|----------------------------|--|-------------------------------------|
| PG _{1,9} S | 3 | 77 ± 3 | 92 ± 9 |
| PG _{1,9} SC12 _{0,10} ^b | 3 | 65 ± 1 | 75 ± 4 |
| PG _{1,9} SC12 _{0,50} ^b | 2 | 51 ± 1 | 71 ± 1 |
| PG _{1,62} SC12G _{0,28} | 3 | 59 ± 1 | 68 ± 1 |
| PG _{1,4} SC12G _{0,50} | 2 | 61 | 75 |
| PEG-7 glycéryl cocoate | 1 | 41 | 54 |

^a Après la période de latence, ^b après 24 h de réaction

2 Les acyles poly(glycérol-succinate) en synthèse catalysée

Des tensioactifs oligoesters branchés et facilement biodégradables à base de glycérol, d'acide succinique bio-sourcé et de chaînes lauroyles, les lauroyles poly(glycérol-acide succinique), ont pu être synthétisés sans solvant ni catalyseur. Quelque soit le système de polymérisation ces oligoesters ont montré d'excellentes propriétés de surface et des propriétés fonctionnelles remarquables comme la formation de mousses stables, le mouillage de surfaces hydrophobes et de bonnes propriétés de solubilisation micellaire. Ces propriétés ont pu être comparées à celles de tensioactifs commerciaux. Les conditions de synthèse développées n'utilisent pas de catalyseurs mais des températures élevées (environ 190 °C) et des temps de réaction compris de 12 h à 24 h qui peuvent constituer un frein au développement de tels surfactifs. Comme toute autre synthèse de tensioactifs, ces paramètres impactent les propriétés structurales, physico-chimiques et organoleptiques. Du fait de la forte polarité de la tête polaire et du caractère hydrophobe des acides gras, le greffage reste néanmoins problématique. En effet, les synthèses aboutissent à des milieux biphasiques lorsque les acides gras utilisés possèdent plus de 10 atomes de carbone et quand la concentration en acide gras est trop importante (au-delà de 0,1 équivalent molaire si l'acide gras est introduit après 1 h de synthèse) ce qui limite l'utilisation de la polycondensation non-catalysée. Dans ces cas précis, les produits obtenus se composent d'une phase dite grasse constituée de molécules lipophiles et d'une phase plutôt hydrophile composée essentiellement d'un mélange de poly(glycérol-succinate) et de glycérol faiblement greffés. Cette seconde partie de l'étude est consacrée à l'utilisation de catalyseurs dans le but d'élaborer une série d'oligoesters tensioactifs dans des temps plus courts, à des températures plus basses et greffés par une gamme d'acides gras plus large permettant à terme d'accéder à d'autres applications.

2.1 La catalyse dans les réactions d'estérification

Afin d'améliorer le processus d'estérification, il est possible d'utiliser de nombreux stratagèmes. Des chlorures d'acyles, anhydrides, ou de fortes températures peuvent être utilisées. Nous proposons d'utiliser la catalyse. Macroscopiquement, deux modèles de catalyses peuvent être identifiés. La catalyse en milieu hétérogène, où le catalyseur est supporté et généralement en dispersion. Il s'agit alors principalement de polymère (AmberlystTM) ou de zéolithes. La catalyse hétérogène peut permettre de contrôler finement les proportions relatives de chaque composé dans le mélange et d'accroître la sélectivité vis-à-vis de certaines formes telles que les monoglycérides¹². Des études ont d'ailleurs été menées

depuis le début des années 80 sur l'utilisation des zéolithes¹² pour permettre une meilleure sélectivité de ces molécules. Dans ces procédés, des températures de 100 °C et des zéolithes acides sont le plus fréquemment utilisés. Plusieurs avantages sont considérés dans ces procédés tels que le fait d'éviter la corrosion provoquée par les acides minéraux, le fait que des produits secondaires soient très minoritaires et qu'il n'y ait pas de phénomène de polymérisation si l'unité réactive se trouve à l'intérieur des cavités des zéolithes. Ce dernier point pose problème dans le cas qui nous intéresse. Dans la catalyse en milieu homogène, le catalyseur n'est pas dispersé ni supporté mais solubilisé d'où une répartition parfaitement homogène. L'avantage réside aussi dans le fait que ce dernier permet d'obtenir des molécules de grande taille. Les catalyses peuvent aussi être séparés en trois groupes selon leur type d'action : les acides, les basiques et les enzymatiques. La catalyse basique est généralement utilisée dans le cas où un large excès d'hydroxyles est présent ou dans le cas de transestérification¹³. Ce type de catalyse a été utilisé dans le cadre de nos synthèses et dans la littérature¹³. Cependant, les mélanges de composés formés étaient fortement colorés ce qui les rendaient impropres pour de futurs développements dans le domaine de la cosmétique. La catalyse enzymatique peut être utilisée dans le cadre de réactions de polymérisation notamment *via* l'action de lipases¹⁴ pour former des polyesters tels que les poly(diacide oléique-co-glycérol). Enfin, la catalyse acide est le type de catalyse le plus utilisé¹³ dans les réactions d'estérification. Les catalyseurs acides peuvent être des acides de Lewis *i.e.* des métaux tels que le tétrabutoxyde de titane, $Ti(OBu)_4$, utilisé dans les synthèses de polyesters¹⁵ ou le chlorure d'étain, $SnCl_2$, utilisé dans l'estérification de l'acide oléique pour la production de biodiesel¹⁶. Des tests ont été menés avec $Ti(OBu)_4$ dans les conditions précédentes *i.e.* à 190 °C. Aucun changement notable n'a été observé *via* ce type de catalyse. De plus, les catalyseurs métalliques et métaux peuvent poser des problèmes lors de la mise à marché de produits cosmétiques en plus de problèmes de sensibilisation et de bioaccumulation du fait de leur faible solubilité¹⁵ (ex. étain, zinc, sélénium, etc.). Le second groupe de catalyseurs acides se compose d'acides de Brønsted *i.e.* les acides minéraux tels que les acides phosphoriques, hypophosphoreux ou sulfuriques¹⁷ que nous proposons d'utiliser ici ou des acides organiques. Ces acides peuvent être utilisés dans les réactions mises en jeu lors de la production de bioéthanol. Dans ce cas précis, il a été constaté que l'acide sulfurique est non seulement adapté pour réaliser les réactions de transestérification mais aussi les réactions d'estérification directe pour augmenter la production de biodiesel à la différence de catalyseurs basiques¹⁷. Les acides minéraux peuvent aussi être utilisés dans le cadre de polycondensations telles que

celle conduisant à la formation de poly(succinimide). Dans cet exemple, un polymère biodégradable de hautes masses molaires comprenant essentiellement des unités succinimide a été produit, avec un rendement élevé par polycondensation d'acide L-aspartique, en utilisant des quantités catalytiques d'acide phosphorique. Dans le cadre de l'utilisation de catalyseurs acides, il faudra contrôler le fait que le glycérol ne s'oxyde pas ou ne se déshydrate pas.

2.2 Synthèses et caractéristiques structurales des acyles poly(glycérol-succinate)

2.2.1 Les synthèses réalisées

Les synthèses décrites ici ont été réalisées avec de l'acide succinique bio-sourcé, des acides gras de tailles variables (8 à 16 atomes de carbone) et du glycérol. Les synthèses ont toutes été catalysées au moyen d'un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4) et d'acide hypophosphoreux (H_3PO_2) utilisés en combinaison ou d'acide phosphorique (H_3PO_4). Dans les réactions exposées ici, les rapports molaires glycéryl/acide succinique sont équivalents aux rapports glycérol/acide succinique (Gly/Succ) et sont tous de 1,9. Par conséquent, $\alpha = 1,9$ et $\beta = 1$, d'où le nom générique $PG_{1,9}S_1C_\gamma$. Pour les synthèses, le rapport molaire Ch/Succ ayant été retenu comme base de travail est celui de 0,1 équivalent. En effet, les lauroyles poly(glycérol-succinate) synthétisés sans catalyseurs ont montré des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles intéressantes. Un procédé témoin a été choisi pour tester les effets des différentes variations. Ce dernier a été catalysé par le couple d'acides H_2SO_4 / H_3PO_2 . L'acide sulfurique (H_2SO_4) est connu et utilisé dans les réactions d'estérification^{13,17}. Ce dernier y est décrit comme très oxydant¹³. Afin d'empêcher cet acide d'oxyder le mélange de réactif, l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2), réducteur puissant est ajouté au mélange. Le couple acide fort / H_3PO_2 est utilisé dans l'industrie dans le cadre des réactions catalysées et plus spécifiquement de polymérisations ou d'estérifications¹⁸. Le couple d'acide y est décrit dans des rapports inférieurs à 1:1 et parfois dans des rapports 3:1. Nous avons donc sélectionné un rapport 2:1. Les quantités d'acide se situent généralement entre 0,1 et 1 % massique (m%) en ce qui concerne l'acide hypophosphoreux. Les réactions témoins ont donc été conduites avec l'acide sulfurique, à 1 m% par rapport à la masse d'acide succinique utilisée (1 m% / mSucc) et l'acide hypophosphoreux, H_3PO_2 à 0,5 m% / mSucc *i.e.* le couple H_2SO_4 / H_3PO_2 (2:1) à 1,5 m% / mSucc. Les réactions du procédé témoin ont été conduites à 150 °C comme montré à la figure 12. La première heure se déroule à pression atmosphérique. Durant cette période, la température augmente rapidement de 20 à 150 °C. Après 60 min de synthèse la pression passe

de 1000 à 250 mbar. Une chute brutale de température est observée dans le milieu réactionnel. Cette dernière est d'environ 15 °C et est due à l'évaporation de l'eau dans le système. Après une courte période (2 min environ), la température augmente à nouveau rapidement jusqu'à 150 °C. La réaction est arrêtée 30 min après la mise sous vide. À partir de cette expérience témoin, des variations des conditions de synthèse ont été imposées au système. Un paramètre est changé lors de chaque synthèse. Ceux-ci sont de différentes natures :

- La température de réaction (140, 145, 150 et 152 °C)
- La quantité de catalyseur (0,25 à 1 m% / mSucc de H₂SO₄ avec moitié moins de H₃PO₂)
- La nature du catalyseur (H₂SO₄, H₂SO₄ / H₃PO₂, H₃PO₄)
- Le temps sous vide (15 ou 30 min)
- Le nombre d'atomes de carbone de la chaîne grasse
- La quantité de chaînes lauroyles
-

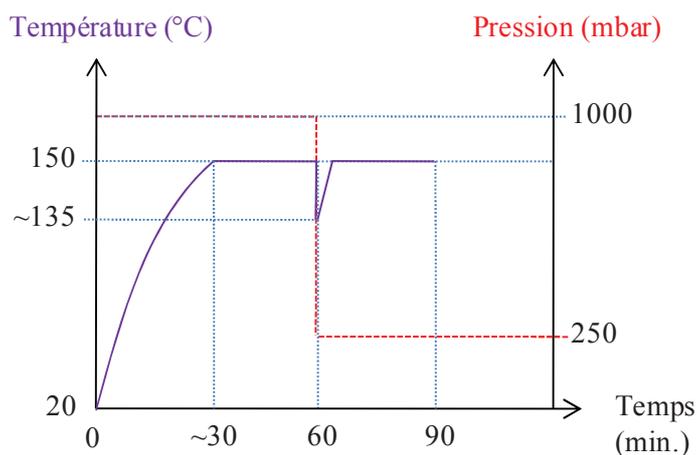


Figure III.12. Procédé témoin

Le tableau 13 reprend les différentes compositions utilisées pour les synthèses. Les synthèses faites à partir des acides gras à chaînes courtes (8, 9 et 10 atomes de carbone) donnent des mélanges parfaitement miscibles et translucides en deçà de 150 °C et en tout début de réaction avec la phase poly(glycérol-succinate). Les mélanges utilisant des acides gras à chaînes plus longues nécessitent des temps de synthèse plus long et des températures plus élevées pour en former (cas de PGSC12) ou n'en forment pas (cas des chaînes à plus de 12 atomes de carbone). Dans les cas des synthèses utilisant l'acide stéarique, des cas de léger biphasisme ont pu être observés. Ces synthèses ne seront donc par retenues dans le reste de l'étude.

Tableau III.13. Rapports molaires des groupes succinates (Succ), glycéryl (Gly) et des chaînes acyles utilisées (Ch) pour les synthèses d'oligomères d'acyles poly(glycérol-succinate)

| Entrée | Abréviations | Nombre d'atomes de carbone de la chaîne acyle | Rapports molaires | |
|--------|---|---|-------------------|---------|
| | | | Gly/Succ | Ch/Succ |
| 1 | PG _{1,9} S ₁ C _{8,10} | 8 | 1,9 | 0,1 |
| 2 | PG _{1,9} S ₁ C _{9,10} | 9 | 1,9 | 0,1 |
| 3 | PG _{1,9} S ₁ C _{10,10} | 10 | 1,9 | 0,1 |
| 4 | PG _{1,9} S ₁ C _{12,10} | 12 | 1,9 | 0,1 |
| 5 | PG _{1,9} S ₁ C _{12,20} | 12 | 1,9 | 0,2 |
| 6 | PG _{1,9} S ₁ C _{12,30} | 12 | 1,9 | 0,3 |
| 7 | PG _{1,9} S ₁ C _{14,10} | 14 | 1,9 | 0,1 |
| 8 | PG _{1,9} S ₁ C _{16,10} | 16 | 1,9 | 0,1 |
| 9 | PG _{1,9} S ₁ C _{18,10} | 16 | 1,9 | 0,1 |

2.2.2 Influence des différents facteurs sur les caractéristiques structurales des PGSC en synthèses catalysées

2.2.2.1 Influence de la nature du catalyseur et de sa quantité

Le choix du catalyseur

Le choix du catalyseur est important. En effet, ce dernier définit la nature de la catalyse. Les catalyseurs ont d'abord un impact sur le point de gel. En effet, le chapitre précédent (Chapitres II) et la première partie de ce chapitre traitaient des possibilités de gélification dans le cas de synthèses non-catalysées. Il avait alors été démontré que les rapports de monomère B₃/A₂ ou Gly/Succ (Glycérol/Acide succinique) ainsi que le rapport molaire initial Ch/Succ (ou AR/A₂) influencent grandement le point de gel en fonction de l'avancement de la réaction corrélé au taux de conversion des fonctions acides, P_{COOH}. Dans le cas de ces réactions, il n'y avait pas de gélification possible.

Les relations applicables au point de gel définissent clairement une inter-réactivité stricte entre A et B et rejette toute réactivité entre deux monomères de même type. Or, lors de réactions catalysées telles que présentées ici, des réactions parasites peuvent se produire, notamment après la mise sous vide. Il peut s'agir d'éthérification, d'oxydation ou de déshydratation du glycérol.

L'éthérification conduit à la perte de monomères de type B₃ pour donner des monomères de type B_n avec n strictement supérieur à 3. Ceci change donc la fonctionnalité moyenne des

monomères arborant des fonctions B (hydroxyles) et augmente l'étendue de la zone de gélification. Il est possible d'observer la formation d'éthers de glycérol (polyglycérol), en RMN ^{13}C comme le montre le spectre suivant (Figure 3).

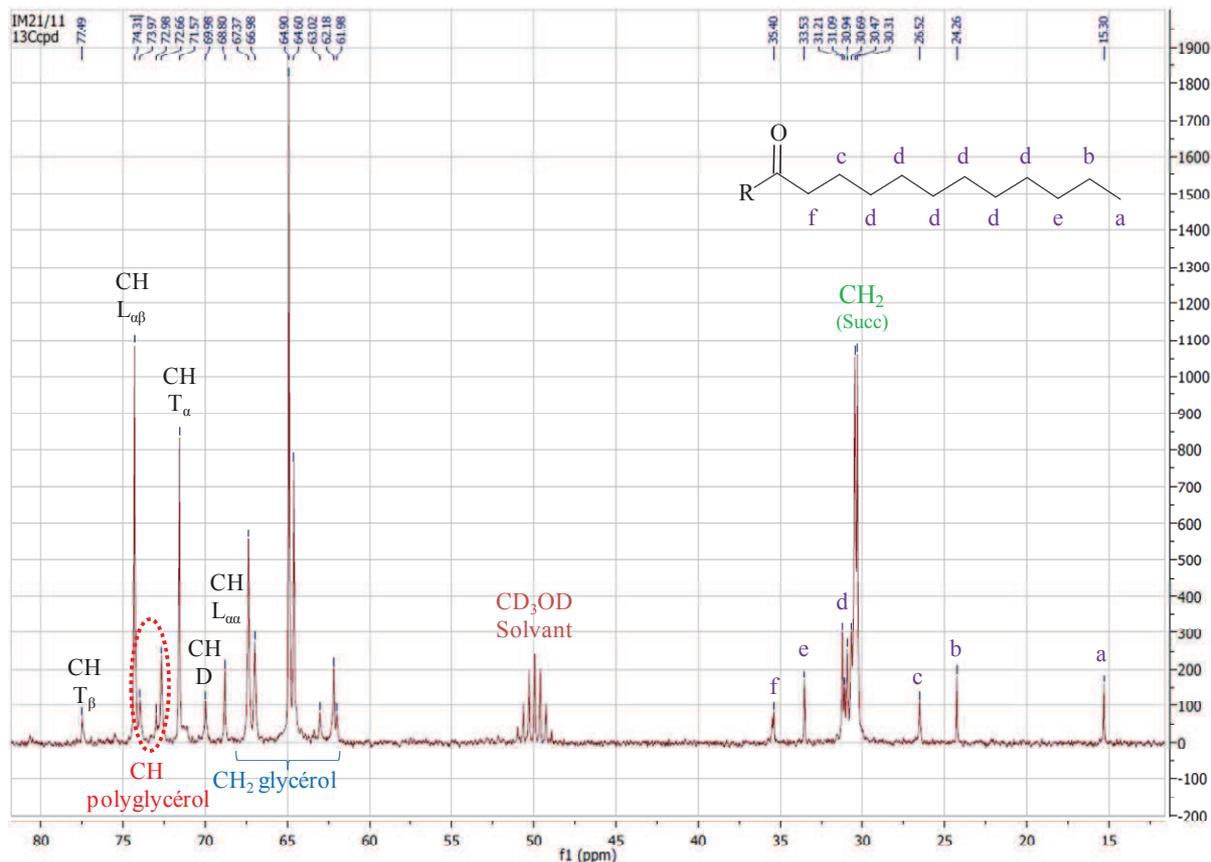


Figure III.13. Spectre RMN ^{13}C centré sur la zone de 7 à 84 ppm et annoté de $\text{PG}_{1,9}\text{S}_1\text{C}_{12,10}$ après 60 min de synthèse à pression atmosphérique suivies de 15 min sous vide. L'intensité des pics est représentée en fonction du déplacement chimique, δ (ppm)

La formation d'autres composés par oxydation ou déshydratation du glycérol n'a pu être mise en évidence par RMN ^{13}C des réactions témoins (utilisant le couple $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_3\text{PO}_2$). Ces modifications conduisent, elles, seulement à la perte de monomères B_3 , ce qui tend à faire chuter la valeur du rapport molaire Gly/Succ.

Ces deux phénomènes peuvent conduire à la gélification des mélanges comme le montre le schéma suivant (Figure 14) qui définit la zone de gélification en fonction de la fonctionnalité moyenne des monomères B, f_B et qui montre l'effet de la perte de monomère B_3 . Dans le cas de réactions catalysées de cette manière, les relations du point de gel ne sont plus applicables. Expérimentalement, des phénomènes de gélification ont été observés.

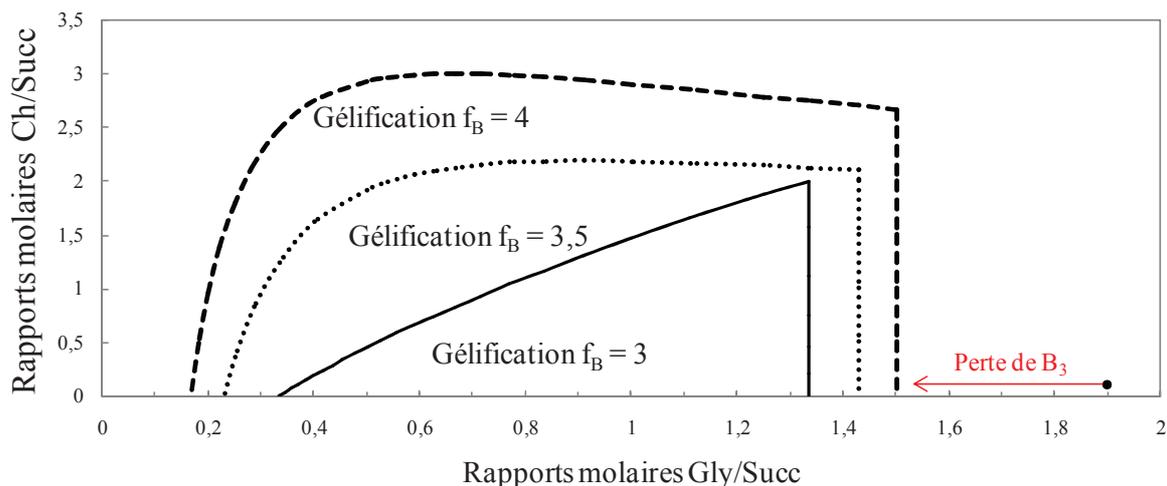


Figure III.14. Impact des modifications des monomères de type B sur la gélification des mélanges réactionnels. PG_{1,9}SC_{0,10} (●)

Nous avons choisi l'acide sulfurique (H₂SO₄). Il possède deux pK_a. L'un est de -3 et l'autre de 1,9. C'est un acide fort qui permet d'augmenter le caractère électrophile du groupe carboxyle. Les premiers essais ont montré que l'utilisation de l'acide sulfurique comme catalyseur conduisait à une coloration du produit et à une gélification très rapide probablement due à l'oxydation du glycérol et à l'éthérification de ce dernier. Au vu de ce résultat, nous avons tenté l'ajout d'un autre agent permettant de limiter les phénomènes d'oxydation et de gélification du produit.

Le mélange d'acide utilisé à cet effet est le couple H₂SO₄ / H₃PO₂. L'acide hypophosphoreux peut contribuer à la diminution de l'oxydation du produit et donc ralentir la coloration et sa gélification tout en permettant de conserver la force de l'acide et donc l'efficacité de la catalyse¹⁸. En incorporant le mélange d'acides, les premiers essais ont permis d'obtenir des produits peu colorés et homogènes. L'acide hypophosphoreux est toujours utilisé en concentration deux fois inférieure à celle de l'acide sulfurique.

Afin d'éviter l'utilisation des deux acides, l'acide phosphorique (H₃PO₄) a été utilisé. C'est un acide moins fort que l'acide sulfurique. Ses trois pK_a sont 2,12, 7,21 et 12,67. Du fait de sa force moindre, les pourcentages massiques d'acide phosphorique utilisé par rapport à l'acide succinique, ont été fixés à 1 et 2 m%. Les produits finis étaient biphasiques dans les deux cas après 90 min de synthèse et après plusieurs essais. Ceci montre que la durée et l'énergie de la réaction n'étaient pas suffisantes pour la synthèse dans ces conditions.

La concentration en catalyseur

Les propriétés du produit final changent aussi en fonction de la concentration en catalyseur. En effet, la catalyse peut influencer, en un temps donné, la composition des mélanges réactionnels, la taille des molécules et les propriétés organoleptiques du produit final. Des synthèses de PGSC12_{0,1} ont été conduites avec 1,50 m% / mSucc et 0,75 m% / mSucc du couple H₂SO₄ / H₃PO₂ (2:1) (cf. Tableaux 14 et 15) à 150 °C pendant 60 min à pression atmosphérique puis 30 min sous vide. La réaction conduite avec 0,325 m% / mSucc a produit des composés biphasiques. Le tableau 14 rapporte les résultats de chromatographie phase gaz, CPG (pourcentages massiques de l'acide succinique, du glycérol, de l'acide laurique et de la monolaurine) et le tableau 15, les résultats d'indice d'acide et de chromatographie d'exclusion stérique, CES (masse molaire moyenne en nombre et indice de polydispersité) de ces synthèses.

Tableau III.14. Pourcentages massiques (m%) dans le mélange de glycérol libre (Gly), d'acide succinique libre (Succ), d'acide laurique libre (C12) et de monolaurine ou glycérol α -monolaurate libre (C12Gly) des synthèses faites avec 1,50 m% / mSucc et 0,75 m% / mSucc du couple H₂SO₄ / H₃PO₂ (2:1)

| Produit | m% / | m% / | m% / mSucc | Succ (m%) | Gly (m%) | C12 (m%) | C12Gly (m%) |
|--|-------|-------|--|--------------|-------------|-------------|----------------|
| | mSucc | mSucc | H ₂ SO ₄ / H ₃ PO ₂ (2:1) | | | | |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} ^a | 1 | 0,5 | 1,50 | 0,11 | 3,19 | 0,49 | 1,48 |
| | 0,5 | 0,25 | 0,75 | 0,06 | 7,44 | 0,37 | 2,39 |

^aRéaction à 150 °C pendant 60 min à pression atmosphérique puis 30 min sous vide

Tableau III.15. Indices d'acide (IA), masse molaire moyenne en nombre (M_n) et indice de polydispersité (I_p) des synthèses faites avec 1,50 m% / mSucc et 0,75 m% / mSucc du couple H₂SO₄ / H₃PO₂ (2:1)

| Produit | m% / | m% / | m% / mSucc | IA (mg NaOH g ⁻¹ produit) | M _n (g mol ⁻¹) | I _p |
|--|-------|-------|--|---|--|----------------|
| | mSucc | mSucc | H ₂ SO ₄ / H ₃ PO ₂ (2:1) | | | |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} ^a | 1 | 0,5 | 1,50 | 21 | 648 | 1,75 |
| | 0,5 | 0,25 | 0,75 | 18 | 641 | 1,43 |

^aRéaction à 150 °C pendant 60 min à pression atmosphérique puis 30 min sous vide

Les résultats CPG montrent tout d'abord que les quantités de glycérol et de monolaurine sont faibles comparés aux résultats obtenus pour un même temps de synthèse sans catalyse qui étaient respectivement en moyenne de 12,16 m% (Gly) et 3,75 m% (C12Gly) pour les $PG_{1,9}S_1C_{12}G_{0,1}$ et les $PG_{1,8}S_1C_{12}G_{0,1}$. Les quantités d'acide succinique et d'acide laurique sont proches pour les deux quantités de catalyseur. Cependant, plus la quantité de catalyseur est importante, plus la consommation globale de glycérol et de la monolaurine formée est forte. Ceci implique plus de greffage des oligoesters mais aussi un produit plus visqueux car moins concentré en glycérol ($\eta = 1,49$ Pa.s à 20 °C) et avec un M_w plus élevé or, $\log(\eta) = f(\log(M_w))$ (Chapitre II 3.).

Les résultats CES et d'indice d'acide montre que quelque soit la quantité de catalyseur, les mêmes masses moyennes en nombre (M_n) sont obtenues. Ces masses moyennes en nombre sont 1,5 à 1,7 plus importantes que celles obtenues par la même technique (1,2 à 1,5 fois par RMN ^{13}C quantitative) en synthèse non-catalysée. La catalyse a donc donné des oligoesters moyens plus larges (Chapitre III Tableau 5). L'éthérisation a pu jouer en ce sens. Dans le même temps cependant l'indice d'acide et l'indice de polydispersité sont plus élevés quand il y a plus de catalyseur. L'augmentation de l'indice d'acide s'explique par le fait que le catalyseur soit acide et donc qu'il impacte l'indice comme n'importe quelle autres fonctions acides dans le milieu. Pour cette même quantité de catalyseur, tous les indices d'acides se sont trouvés être du même ordre de grandeur. L'indice de polydispersité plus élevé peut indiquer que de plus grands oligomères se forment dans le milieu et qu'il y a un étalement des tailles d'oligomères produites. Ceci peut s'expliquer par le fait que les quantités de monomères consommés sont plus importantes et que ces dernières participent à la formation des oligoesters. Comme décrit précédemment, nous allons utiliser le rapport massique 1,5 m% du couple d'acides H_2SO_4 / H_3PO_2 par rapport à la masse d'acide succinique initiale. La proportion des deux acides H_2SO_4 / H_3PO_2 est de 2:1 soient l'utilisation de 1 m% / mSucc d'acide sulfurique et de 0,5 m% / mSucc d'acide hypophosphoreux dans tout le reste de l'étude.

2.2.2.2 Influence du temps de synthèse et de la température

La température et le temps de réaction jouent un rôle très important sur la viscosité et la taille de l'oligoester moyen ainsi que sur la possibilité de gélification du milieu. Des synthèses ont été réalisées à des températures variées (140, 145, 150 et 152 °C) et deux temps sous vide à 250 mbar.

Le temps de synthèse sous vide

La première variable d'intérêt est le temps. Nous nous sommes fixés à 150 °C et nous avons examiné les différents produits à l'issue du temps imparti *i.e.* une première phase de 60 min (sans vide) et une seconde phase de 15 ou 30 min sous vide. Au-delà de ces 30 min sous vide, les mélanges avaient tendance à gélifier. L'eau est principalement distillée pendant les 60 premières min de synthèse et juste après le passage sous vide. Les indices d'acide (IA), les pourcentages massiques de composés de plus faible poids dosés, les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et indices de polydispersité (I_p) sont reportés au tableau 16. Après 60 min de réaction le mélange d'oligoesters n'est pas parfaitement monophasique. La masse molaire moyenne en nombre est plutôt faible mais comparable à celle des lauroyles poly(glycérol-succinate) synthétisés avec de la monolaurine à 12 h et sans catalyseur, $PG_{1,9}S_1C_{12}G_{0,1}$. L'indice d'acide est élevé. Après 15 min sous vide *i.e.* à 75 min de synthèse, l'indice d'acide est divisé par 2, la quantité d'acide succinique par 6,5, la quantité de glycérol par 2,5, la quantité d'acide laurique par 2,6 et la quantité de monolaurine par 1,5. Dans le même temps, la masse est multipliée par 1,3 et l'indice de polydispersité par 1,2. Le vide accélère donc la réaction en tirant l'eau et en déplaçant l'équilibre. Les monomères sont consommés avec les autres molécules formées au cours de la réaction (la monolaurine) et les oligomères voient leur masse molaire moyenne augmenter (M_n et M_w plus élevés) et les masses s'étaler (I_p augmente). Le même phénomène se produit après 30 min sous vide cependant le nombre de fonctions acides dans le milieu augmente très légèrement.

Tableau III.16. Pourcentages massiques (m%) du glycérol libre (Gly), de l'acide succinique libre (Succ), de l'acide laurique libre (C12) et de la monolaurine ou glycérol α -monolaurate libre (C12Gly), indices d'acide (IA), masse molaire moyenne en nombre (M_n) par CES et indice de polydispersité (I_p) de la synthèse de $PG_{1,9}S_1C_{12}G_{0,1}$ réalisée à 150 °C

| Produit | t_{tot} (min) | t sous vide (min) | Succ (m%) | Gly (m%) | C12 (m%) | C12Gly (m%) | IA | | I_p |
|------------------------------|--------------------|-------------------------|--------------|-------------|-------------|----------------|---|---------------------------------|-------|
| | | | | | | | (mg NaOH g ⁻¹ produit) | M_n (g mol ⁻¹) | |
| | 60 | 0 | 0,52 | 15,76 | 1,05 | 3,04 | 45 | 402 | 1,14 |
| $PG_{1,9}S_1C_{12}G_{0,1}$ | 75 | 15 | 0,08 | 6,42 | 0,40 | 2,07 | 21 | 531 | 1,32 |
| | 90 | 30 | 0,11 | 3,19 | 0,49 | 1,48 | 23 | 648 | 1,75 |
| $PG_{1,9}S_1C_{12}G_{0,1}^a$ | 720 | 0 | 0,00 | 11,92 | 0,42 | 3,86 | 23 | 423 ^b | / |

^a Non-catalysé et à 190 °C, ^b par RMN ¹³C quantitative

Les viscosités ont aussi été analysées pour 75 et 90 min de réaction. À 75 min la viscosité dynamique, η , était de 1843 Pa.s, celle de 90 min n'a pas pu être mesurée avec précision du fait de sa valeur importante (limite de mesure de 20 à 25 kPa.s).

La température

La seconde variable d'intérêt est la température. La diminution et l'augmentation de la température des synthèses ont été tentées pour voir l'impact sur les caractéristiques structurales du produit fini $PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}$. Dans le but de pouvoir comparer les synthèses ont été conduites pendant 60 min à pression atmosphérique puis placées sous vide pendant 30 min. Lorsque la température de synthèse était de 140 °C, le produit fini était biphasique après le temps de synthèse. À des températures de synthèse allant de 152 °C et de 155 °C, les produits finis ont subi une gélification à des temps inférieurs à 15 min après la mise sous vide. Ont donc été étudiés les produits des réactions conduites à 150 °C et à 145 °C. Les résultats des analyses CPG, CES et d'indice d'acide concernant ces synthèses ayant données des composés macroscopiquement acceptables sont reportés au tableau 17 (Entrées 1 et 2). Les valeurs d'indice d'acide des deux synthèses sont semblables et de l'ordre de 20 mg NaOH g⁻¹ produit. La réaction conduite à 145 °C pendant 90 min (Entrée 1) produit un oligoester moyen avec un indice de polydispersité et une masse molaire moyenne en nombre plus petits et une concentration en glycérol deux fois plus élevée que la réaction conduite à 150 °C (Entrée 2).

Ces résultats obtenus pour la synthèse à 145 °C sont assez comparables à ceux d'une synthèse de $PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}$ menée à 150 °C durant laquelle la mise sous vide n'a duré que 15 min (Entrée 3). En effet, bien que la masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polydispersité soient plus faibles dans ce dernier cas, les concentrations massiques en glycérol et les indices d'acides sont très similaires pour ces deux expérimentations. Ceci implique que si la température de synthèse diminue de 5 °C, alors la synthèse devra nécessairement durer 15 min de plus sous vide pour obtenir le même résultat.

Il est à noter que le mélange final d'oligoesters issu d'une synthèse conduite à une température de 145 °C pendant 60 min à pression atmosphérique suivie d'une mise sous vide de 15 min, est biphasique.

Tableau III.17. Pourcentages massiques (m%) du glycérol libre (Gly), indices d'acide (IA), masses molaires moyennes en nombre (M_n) et indice de polydispersité (I_p) de la synthèse de PG_{1,9}S₁C12_{0,1} réalisée à 150 °C et 145 °C pour différents temps

| Produit | Entrée | T (°C) | t _{tot} (min) | t | | Gly (m%) | IA (mg NaOH g ⁻¹ produit) | M _n (g mol ⁻¹) | I _p |
|---|--------|-----------|---------------------------|-----------------------|--|-------------|---|--|----------------|
| | | | | sous vide (min) | | | | | |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | 1 | 145 | 90 | 30 | | 6,38 | 25 | 606 | 1,40 |
| | 2 | 150 | 90 | 30 | | 3,19 | 23 | 648 | 1,75 |
| | 3 | 150 | 75 | 15 | | 6,42 | 21 | 531 | 1,32 |

2.2.2.3 Influence de la quantité de chaînes lauroyles

Des synthèses ont été réalisées en incorporant de l'acide dodécanoïque à 0,1, 0,2 et 0,3 équivalent molaire par rapport à l'acide succinique (Ch/Succ) pour pouvoir déterminer l'effet des différentes concentrations sur les propriétés structurales de l'oligomère. La température des synthèses était de 150 °C sur une durée de 60 min à pression atmosphérique et 30 min sous vide (250 mbar). Les mélanges monophasiques d'oligoesters ont tout d'abord été évalués par CPG et dosage de fonctions acides. Les résultats sont reportés au tableau 18.

Tableau III.18. Pourcentages massiques (m%) du glycérol libre (Gly), de l'acide succinique libre (Succ), de l'acide laurique libre (C12) et de la monolaurine ou glycérol α -monolaurate libre (C12Gly) et indices d'acide (IA) des synthèses de PGSC12 avec 0,1, 0,2 et 0,3 équivalent molaire d'acide laurique par rapport à l'acide succinique

| Produit | IA (mg NaOH g ⁻¹ produit) | Succ (m%) | Gly (m%) | C12 (m%) | C12Gly (m%) | M _n (g mol ⁻¹) |
|---|---|--------------|-------------|-------------|----------------|--|
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | 21,28 | 0,10 | 3,19 | 0,49 | 1,48 | 648 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,2} | 20,92 | 0,08 | 3,43 | 0,84 | 2,61 | 623 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,3} | 19,37 | 0,06 | 1,84 | 1,03 | 2,76 | 651 |

Toutes les données collectées sont très semblables notamment en ce qui concerne les indices d'acide et la quantité d'acide succinique. Cependant, des tendances se dessinent. Plus la quantité d'acide laurique initiale est importante et plus la quantité finale sera grande. Nous dénotons ainsi 0,49 m% d'acide laurique pour un rapport molaire Ch/Succ de 0,1 alors que ce pourcentage massique passe à 1,03 m% pour un rapport molaire initial Ch/Succ de 0,3. La

même tendance est observée pour la monolaurine (le glycérol monolaurate). Au vu des rapports molaires, il est à noter que suivant ces résultats, la quantité de chaînes incorporée à l'oligomère moyen est plus importante pour $PG_{1,9}S_1C_{12,0,3}$ que pour $PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}$. En effet, les quantités massiques de glycérol sont certes faibles pour chacune des synthèses. Néanmoins, elle est bien plus faible dans le cas de $PG_{1,9}S_1C_{12,0,3}$. Ce phénomène pourrait être expliqué par une formation plus abondante de monolaurine mais les pourcentages massiques de ce produit sont équivalents dans le cas de $PG_{1,9}S_1C_{12,0,3}$ et $PG_{1,9}S_1C_{12,0,2}$ alors que le pourcentage massique de glycérol est 2 fois plus important pour $PG_{1,9}S_1C_{12,0,2}$ pour un même indice d'acide. Les masses molaires moyennes en nombre ont été évaluées par CES. Elles sont respectivement de 648, 623 et 651 $g\ mol^{-1}$. Les masses sont peu ou prou les mêmes pour chaque oligomère moyen. En augmentant la quantité de chaînes grasses, la masse moyenne de l'oligomère devient plus importante cependant cet effet peut être compensé par la diminution du degré de polymérisation envisagée dans l'interprétation des résultats CPG. Dans ce cas précis, les effets s'opposent. La diminution du degré de polymérisation est compensée par l'augmentation de la quantité de chaînes grasses (masse plus importante que celle d'un motif glycérol-acide succinique) ce qui impacte faiblement les masses molaires moyennes des oligomères plus fortement greffés. Comme décrit précédemment ces masses molaires moyennes en nombre restent encore une fois plus élevées que les masses molaires moyennes en nombre des produits issus des expériences conduites sans catalyse. Dans le cas d'un rapport molaire initial Ch/Succ de 0,3, les masses moyennes en nombre sont 1,3 à 1,6 plus importantes que celles obtenues par CES (1,2 à 1,4 fois par RMN ^{13}C quantitative) en synthèse non-catalysée.

2.2.2.4 Influence de la longueur de la chaîne acyle

La variation du nombre d'atomes de carbone (8 à 16) des chaînes grasses et son impact sur la structure des oligomères moyens ont aussi été étudiés. Les synthèses ont été réalisées ici à une température de 150 °C et pendant 75 min. Durant les 15 dernières minutes les produits ont été soumis à un vide d'environ 250 mbar. Les différents mélanges d'oligoesters synthétisés ont été évalués par CPG et les indices d'acide ont été déterminés. Les résultats sont rapportés dans le tableau 19. Il est à noter qu'une quantité négligeable de chaînes grasses a été observée dans les condensats. L'évaporation des acides gras est limitée du fait de la première heure de synthèse sans vide. Les indices d'acide sont très faibles et assez similaires (19,67 à 28,37 mg NaOH g^{-1} produit). Les mêmes conclusions peuvent être tirées pour les pourcentages

massiques de l'acide succinique et des acides gras. Dans le cas du glycérol, les pourcentages massiques restent faibles. Néanmoins, les valeurs sont dissimilaires et de ce fait, aucune tendance claire ne peut être décrite. Nous pouvons en conclure que dans tous les cas, l'estérification a été menée à bien et que les variations du nombre d'atomes de carbone des chaînes grasses et donc de la polarité de ces dernières impactent peu les compositions finales des mélanges d'oligoesters synthétisés.

Tableau III.19. Pourcentages massiques (m%) du glycérol libre (Gly), de l'acide succinique libre (Succ), de l'acide gras libre (C), pourcentages de conversion des chaînes grasses et indices d'acide (IA) des synthèses de PGSC avec 0,1 équivalent molaire d'acide laurique par rapport à l'acide succinique

| Produit | IA (mg NaOH g ⁻¹ produit) | Succ m% | Gly m% | Acides gras libres, C | |
|--|--|------------|-----------|-----------------------|-------------------|
| | | | | m% | Conversion (%) |
| PG _{1,9} S ₁ C _{8,1} | 19,67 | 0,01 | 8,49 | 0,30 | 94 |
| PG _{1,9} S ₁ C _{9,1} | 28,37 | 0,09 | 6,95 | 0,35 | 93 |
| PG _{1,9} S ₁ C _{10,1} | 20,25 | 0,06 | 4,02 | 0,27 | 95 |
| PG _{1,9} S ₁ C _{12,1} | 21,28 | 0,08 | 6,42 | 0,40 | 94 |
| PG _{1,9} S ₁ C _{14,1} | 21,68 | 0,08 | 5,82 | 0,68 | 91 |
| PG _{1,9} S ₁ C _{16,1} | 25,29 | 0,09 | 3,61 | 0,59 | 93 |

Les tailles moyennes des mélanges d'oligoesters sont ici reliées à leurs masses molaires moyennes respectives. La chromatographie d'exclusion stérique (CES) est utilisée ici pour déterminer les masses molaires moyennes des mélanges d'oligomères synthétisés.

Les tailles moyennes des mélanges peuvent aussi être exprimées par le \overline{DP} ou degré moyen de polymérisation. Ce dernier définit non plus une masse mais un nombre de motifs liés par liaison covalente et présents dans la structure. Les masses molaires moyennes et le degré de polymérisation sont des données complémentaires. Selon les travaux de Cheng *et al.*⁵ sur les polymères hyperbranchés formés par des monomères tri-, di- et monofonctionnels l'ajout de monomères monofonctionnels telles que les acides gras peut faire stagner puis chuter le \overline{DP} . En effet, l'ajout d'acides gras bloque des positions réactives du glycérol, ce dernier ne peut donc plus être estérifié par un groupe acide succinique qui permet la croissance des chaînes par estérification. Dans un même temps l'acide gras est plus lourd que le glycérol et l'acide

succinique. La perte de masse produite par la baisse du degré de polymérisation peut être compensée par des motifs de masses plus importantes comme les acides gras.

Les résultats associés aux polymérisations utilisant des chaînes grasses de tailles variables sont représentés dans la figure 15 avec la masse molaire moyenne en nombre exprimée en fonction du nombre de carbone de la chaîne.

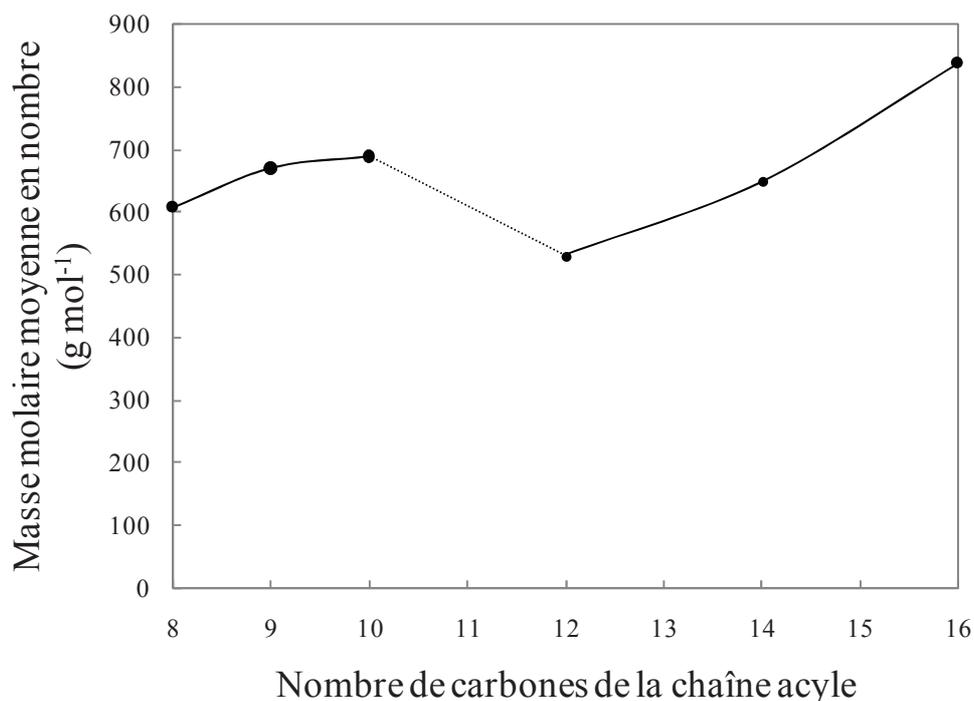


Figure III.15. Masse molaire moyenne en nombre, M_n (CES), exprimé en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne acyles

L'analyse de la CES pose un problème, en effet les structures possédant des chaînes grasses qui sont peu solubles dans la matrice oligomère (chaînes de longueur supérieure à 10 atomes de carbone) ont une masse sous-évaluée par rapport à la masse réelle obtenue par RMN quantitative (inverse gated ^{13}C NMR) comme montré dans le cas des synthèses non-catalysées des lauroyles poly(glycérol-succinate). Il nous faut donc traiter la courbe composée de deux parties distinctes. Il est intéressant de voir qu'il y a deux phases ascendantes pour les masses (de 8 à 10 atomes de carbone et de 12 à 16 atomes de carbone) avec un point d'inflexion entre les masses des acyles poly(glycérol-succinate) synthétisés avec 10 atomes de carbone et ceux synthétisés avec 12 atomes de carbone. Cette discontinuité des masses se situe là où il y a une perte de miscibilité parfaite avec les têtes polaires poly(glycérol-succinate).

La première phase ascendante (de 8 à 10 atomes de carbone) se caractérise par une pente globale peu accentuée. Ceci peut s'expliquer par l'action de deux phénomènes combinés. Premièrement, la valeur du degré de polymérisation peut rester stable ou augmenter légèrement puisque la quantité de chaînes grasses greffées reste la même. Dans le même temps, la masse des chaînes augmente faisant par la même occasion augmenter les masses molaires moyennes des oligoesters moyens concernés.

Pour des réactions utilisant des acides gras possédant de 12 à 16 atomes de carbone, la pente montre une croissance plus forte des masses molaires moyennes en nombre. Le phénomène est encore une fois expliqué par deux phénomènes. L'augmentation du degré de polymérisation avec l'augmentation de la longueur des chaînes grasses est un phénomène explicable par la réactivité des chaînes grasses les plus longues. En effet, plus un acide gras possède un grand nombre d'atomes de carbone plus le pK_a de ce dernier augmente et plus sa réactivité diminue et inversement, plus le pK_a est faible et plus l'acide est fort. La figure 16 représente la variation de la valeur du pK_a d'un acide gras en fonction de la longueur de la chaîne acyle.

De 1 à 2 atomes de carbone la valeur du pK_a augmente puis stagne à une valeur 4,83 et ce, jusque 6 atomes de carbone. Ce phénomène est expliqué par les effets inductifs donneurs de la chaîne alkyle. Ces derniers ne sont effectifs que sur deux liaisons simples covalentes. Au-delà (trois liaisons) ces effets sont extrêmement faibles ou nuls. Le pK_a est ensuite plus fort pour 8 atomes de carbone et plus, passant de 4,83 à de 6,3 à 8 atomes de carbone. Ce phénomène s'explique selon Shah¹⁹ par les forces de Van der Waals entre les chaînes alkyles et des interactions polaires. Ces faits ont des conséquences directes sur la réactivité des carbonyles et donc sur l'estérification des chaînes grasses. En effet, dans le cas d'un acide faible dont le pK_a est inférieur à 7, l'équilibre se déplace vers la formation de la base conjuguée (le carboxylate). Cet équilibre déplacé aide à l'autocatalyse de la réaction par les acides eux-mêmes d'où une réactivité plus importante. Pour des acides faibles dont le pK_a est élevé, l'autocatalyse de la réaction d'estérification ne se produit pas et leur réactivité est donc bien plus faible. La catalyse peut contrebalancer ce phénomène cependant les vitesses d'estérification des chaînes plus courtes seront toujours plus importantes que celles des chaînes plus longues. De ce fait, les chaînes d'oligoesters de poly(glycérol-acide succinique) peuvent croître de manière plus importante car leur expansion n'est pas limitée par

l'estérification rapide de chaînes monofonctionnelles. Les cinétiques d'estérification des chaînes grasses peuvent aussi s'expliquer par la polarité de ces dernières. Plus elles sont polaires et plus elles sont accessibles au glycérol et inversement. La disponibilité des chaînes dans le milieu et donc sa polarité sont des éléments clés.

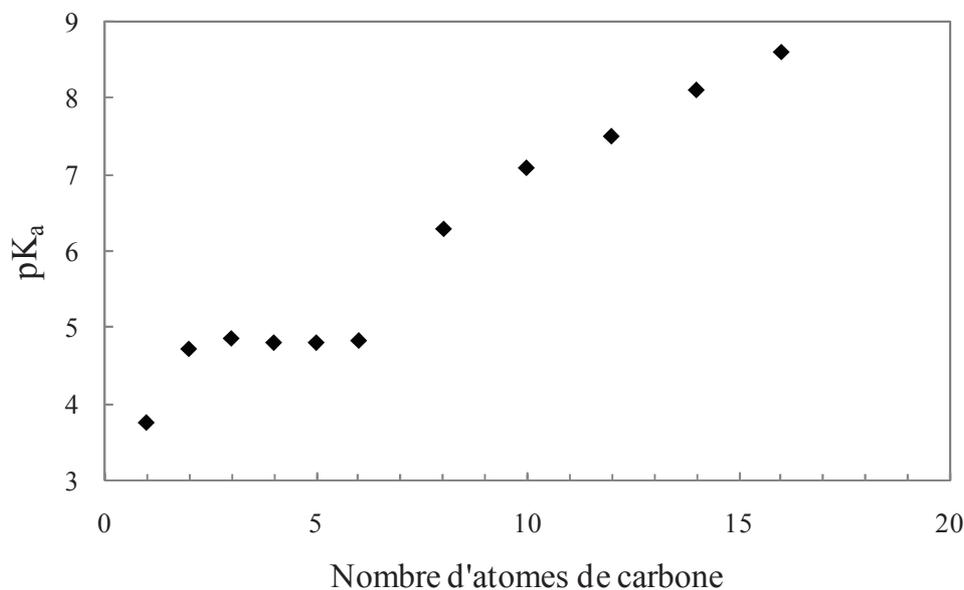


Figure III.16. pK_a des acides gras en fonction du nombre d'atomes de carbone des acyles

2.3 Relations structure-propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des PGSC en synthèses catalysées

Les lauroyles poly(glycérol-succinate) sont des oligoesters qui ont montré des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles intéressantes lorsque synthétisés sans catalyseurs. Dans cette partie de l'étude, nous nous sommes concentrés sur l'influence de chacun des paramètres de synthèse sur les différentes propriétés des oligoesters ayant pour base les poly(glycérol-succinate).

Aucune des molécules synthétisées n'a montré de point de Krafft ou de point de trouble entre 0 °C et 100 °C. Cependant, PG_{1,9}S₁C_{14,1} et surtout PG_{1,9}S₁C_{16,1} se sont montrés partiellement insolubles dans cette gamme de température. Les propriétés physico-chimiques ont été évaluées par tensiométrie en utilisant la technique de la lame de Wilhelmy.

2.3.1 Les propriétés physico-chimiques

2.3.1.1 Propriétés physico-chimiques des PGSC

Influence des conditions de synthèse

Nous avons pu voir dans cette étude que les conditions de synthèse influencent drastiquement l'oligomère moyen en présence tant au niveau de sa taille que de sa composition en molécules de petites tailles. Le tableau 20 récapitule le nom des produits formés, les différentes conditions de temps, de température, les quantités de chaîne lauroyle et de catalyseur et met en relief ces données avec la valeur de la CMC et de la tension superficielle passé la CMC (γ_{CMC}) correspondante. Il est tout d'abord important de noter que les performances physico-chimiques ne sont pas corrélées aux masses molaires moyennes en nombre des PGSC12. L'influence de la quantité de chaînes lauroyles est donnée par la comparaison des résultats des entrées 1 et 2. Pour de mêmes conditions de synthèse, la multiplication de la quantité des chaînes lauroyles par deux fait chuter la CMC de 100 mg l^{-1} et réduit la γ_{CMC} de $1,7 \text{ mN m}^{-1}$. L'apport de la réduction du temps (entrées 1 et 3) et celle de la réduction de la température de synthèse (entrées 1 et 4) produisent certes des effets significatifs et améliorent les valeurs de la CMC et de γ_{CMC} mais leurs portées restent moindres que celle de l'ajout de chaînes lauroyles. L'importance de la quantité de catalyseur (entrées 1 et 5) est aussi soulignée. Une concentration moindre de catalyseur implique de meilleures propriétés physico-chimiques pour une même masse molaire. Les produits ayant les meilleures propriétés physico-chimiques sont donc ceux qui sont les plus apolaires ou ceux synthétisés avec des conditions moins drastiques (temps plus courts, quantité de catalyseurs moins importante ou température plus basse) garantissant des indices de polydispersité plus bas pour une même masse.

Tableau III.20. Propriétés physico-chimiques (CMC et γ_{CMC}) et masses molaires moyennes en nombre (M_n) des lauroyles poly(glycéro-succinate) en fonction des conditions de synthèse

| Entrée | Produit | T (°C) | t (min) | m% / mSucc | | M_n (g mol ⁻¹) | CMC (mg l ⁻¹) | γ_{CMC} (mN m ⁻¹) |
|--------|---|-----------|------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---|
| | | | | H ₂ SO ₄ | H ₃ PO ₂ | | | |
| | | | | (2:1) | | | | |
| 1 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | 150 | 90 | 1,50 | | 648 | 699 | 30,4 |
| 2 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,2} | 150 | 90 | 1,50 | | 623 | 590 | 28,7 |
| 3 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | 150 | 75 | 1,50 | | 531 | 633 | 29,3 |
| 4 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | 145 | 90 | 1,50 | | 606 | 602 | 29,3 |
| 5 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | 150 | 90 | 0,75 | | 641 | 573 | 27,6 |

Influence de la longueur de la chaîne acyles

Les chaînes acyles utilisées sont une composante essentielle des molécules engendrées lors de la polymérisation. En effet, elle apporte la lipophilie et donc le caractère amphiphile au poly(glycérol-succinate). La figure 17 représente l'évolution du logarithme de la concentration micellaire critique, $\log(\text{CMC})$ en fonction du nombre d'atomes de carbone (8 à 14) de la chaîne acyle utilisée pendant la synthèse. Le logarithme de la CMC est exprimé en fonction des résultats obtenus en mg l^{-1} puisque cette unité est issue de l'expérimentation directe, sans modification.

L'évolution de la valeur de $\log(\text{CMC})$ en fonction de la longueur de la chaîne acyle a été soulignée par une courbe parabolique. Cette dernière se décompose en deux parties. Dans la phase descendante, la première partie de la courbe, la valeur de $\log(\text{CMC})$ la plus haute est celle du produit $\text{PG}_{1,9}\text{S}_1\text{C}_{8,1}$. Cette valeur diminue progressivement jusqu'à la valeur la plus petite, celle du produit $\text{PG}_{1,9}\text{S}_1\text{C}_{12,1}$. En augmentant le nombre d'atomes de carbone des chaînes alkyles incorporés, l'efficacité des oligomères tensioactifs apparaît donc plus importante dans cette première phase.

Dans la phase ascendante, la deuxième partie de la courbe, la valeur du logarithme de la CMC de $\text{PG}_{1,9}\text{S}_1\text{C}_{14,1}$ est plus haute que celle de $\text{PG}_{1,9}\text{S}_1\text{C}_{12,1}$. La solution préparée pour ce test, présente une turbidité qui est liée à des problèmes de solubilité du mélange de composés quelque soit la concentration. Les oligoesters formés à partir d'acide myristique ne sont pas tous solubles. L'insolubilité partielle de ce mélange de tensioactifs dans le milieu aqueux abaisse son efficacité.

Les tensions de surface minimale (γ_{CMC}) ont aussi été étudiées. Ces dernières sont très semblables avec une gamme allant de 27,8 à 30,4 mN m^{-1} , valeur comparables à celles de tensioactifs commerciaux. Ces oligomères tensioactifs possèdent donc la même performance.

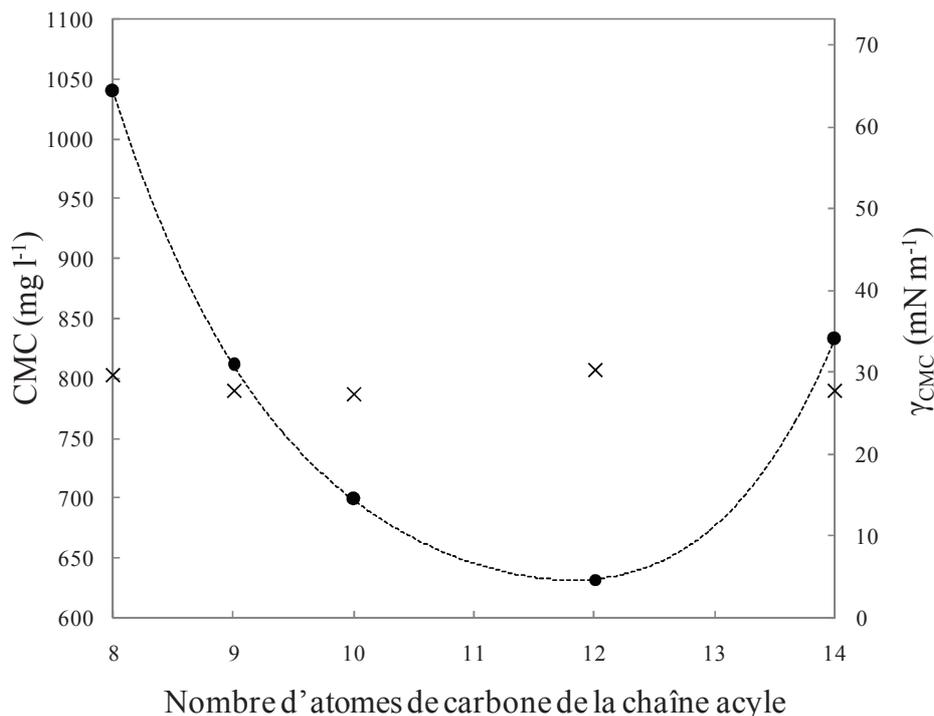


Figure III.17. Évolution du $\log(\text{CMC})$ (◆) et de γ_{CMC} (X) en fonction de la longueur de chaîne acyle

2.3.2 Les propriétés fonctionnelles

Les études menées précédemment avaient pour but de comparer les propriétés fonctionnelles du PEG-7 glycéryl cocoate et des lauroyles poly(glycérol-succinate) synthétisés sans utiliser de catalyseur. Dans cette partie de l'étude nous nous proposons de comparer les propriétés fonctionnelles des produits synthétisés précédemment, du PEG-7 glycéryl cocoate, des acyles poly(glycérol-succinate) et des lauroyles poly(glycérol-succinate-solvant). Les études concernant les propriétés moussantes ont été menées en utilisant la méthode standard ASTM D1173 ou test de Ross Miles qui pourra être modifié. Dans ce test, la moussabilité est définie comme étant le volume de mousse produit et la stabilité de la mousse est déterminée à 20 min comme étant le rapport du volume de mousse restant sur le volume de mousse produit. Dans le cas présent tous les produits ne forment pas de mousses stables à 20 min. Le pouvoir mouillant est toujours défini comme le temps nécessaire pour observer un coton couler lorsqu'il est immergé dans une solution tensioactive selon la norme AFNOR NF T 73-047 ou test de Draves. Plus le temps est petit, plus le tensioactif est dit mouillant.

Influence des conditions de synthèse

Différents oligomères tensioactifs moyens ont été évalués en prenant en compte les variations apportées aux conditions de synthèse. Le tableau 21 reporte le nom des produits formés les

différentes conditions de temps, température, quantité d'acide laurique et de catalyseur et permet de comparer ces variables avec les valeurs des pouvoirs moussant (moussabilité et stabilité des mousses) et mouillant correspondants.

Il est tout d'abord important de noter que les performances fonctionnelles ont été testées pour une même concentration 1 g l^{-1} équivalente à 1,4 à 2 fois la valeur de la CMC suivant le mélange d'oligoesters de type PGSC12 choisi. En ce qui concerne les synthèses catalysées, les composés synthétisés dans les conditions les moins drastiques (température plus basse, concentration moindre en catalyseur ou temps de synthèse moins important) ont tous de meilleures propriétés fonctionnelles.

L'influence de la quantité de chaînes lauroyles est donnée par la comparaison des résultats des entrées 1, 2 et 3. Pour de mêmes conditions de synthèse et en prenant l'entrée 1 comme référence, la multiplication de la quantité des chaînes lauroyles fait augmenter la moussabilité et la stabilité des mousses et fait chuter le temps de mouillage. Un optimum est atteint pour 0,2 équivalent de chaînes lauroyles. Au-delà les pouvoirs mouillant et moussant, bien que meilleurs que ceux du produit de référence, tendent à diminuer. Ceci peut s'expliquer par la tendance de ce produit ($\text{PG}_{1,9}\text{S}_1\text{C}_{12,0,3}$) à avoir une solubilité moins importante dans l'eau que ceux des entrées 1 et 2 du fait de sa concentration plus importante en acide gras libres. L'apport de la diminution du temps de synthèse (entrées 1 et 4) et celle de la réduction de la température de synthèse (entrées 1 et 5) produisent certes des effets significatifs et améliorent les valeurs de la moussabilité (40 et 50 ml supplémentaires) et de la stabilité des mousses (8 et 9 % plus stables) mais leurs portées restent moindres que celle de l'ajout de chaînes lauroyles à 0,2 équivalent sur la mouillabilité. L'importance de la quantité de catalyseur (entrées 1 et 6) est aussi mise en valeur. Une concentration moindre de catalyseur implique de meilleures propriétés fonctionnelles. Ses propriétés fonctionnelles sont très semblables à celles de $\text{PG}_{1,9}\text{S}_1\text{C}_{12,0,2}$.

Tableau III.21. Pouvoirs moussant (moussabilité et stabilité des mousses à 20 min) et mouillant des lauroyles poly(glycéro-succinate) en fonction des conditions de synthèse et du type de produit catalysé, non-catalysé et commercial, Com.

| Type | Entrée | Produit | T (°C) | t (h) | m% / mSucc H ₂ SO ₄ / H ₃ PO ₂ (2:1) | Moussabilité (ml) | Stabilité des mousses (%) | Temps de mouillage (s) |
|---------------|--------|--|--------|------------|--|----------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Catalysés | 1 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | 150 | 1,50 | 1,50 | 230 | 70 | 542 |
| | 2 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,2} | 150 | 1,50 | 1,50 | 275 | 76 | 311 |
| | 3 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,3} | 150 | 1,50 | 1,50 | 250 | 74 | 488 |
| | 4 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | 150 | 1,25 | 1,50 | 270 | 78 | 384 |
| | 5 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | 145 | 1,50 | 1,50 | 280 | 79 | 355 |
| | 6 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | 150 | 1,50 | 0,75 | 275 | 74 | 309 |
| Com. | 7 | PEG-7 glycéryl cocoate | | / | / | 180 | 3 | 219 |
| Non-Catalysés | 8 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | 190 | 12 (24) | 0 | 270 (295) | 74 (77) | 303 (208) |
| | 9 | PG _{1,8} S ₁ C12 _{0,28} | 190 | 12 (24) | 0 | 245 (215) | 77 (74) | 295 (235) |
| | 10 | PG _{1,62} S ₁ C12 _{0,5} | 190 | 12 (24) | 0 | 220 (190) | 75 (64) | 274 (222) |

L'un des objectifs de ces nouvelles synthèses était de conserver ou d'améliorer les propriétés physico-chimiques (CMC et γ_{CMC}) et fonctionnelles (pouvoirs mouillant et moussant) des acyles poly(glycérol-succinate). Le tableau 21 récapitule les meilleurs résultats obtenus pour synthèse de type A₂ + B'B₂ + AR (synthèse avec acide laurique) et chaque variable associée à ces propriétés. Les résultats surlignés de rouge représentent l'ensemble des meilleurs dans leurs catégories respectives. Ceux en gras et en rouge sont les optima par catégorie.

Les synthèses donnant les meilleurs résultats sur la moussabilité sont celles réalisées avec 0,1 équivalent molaire d'acide laurique avec des moussabilités moyennes généralement supérieures à 270 ml et des stabilités supérieures à 76 %. L'optimum de moussabilité est obtenu à 295 ml pour PG_{1,9}S₁C12_{0,1} en synthèse non-catalysée après 24 h (Entrée 8).

L'optimum de stabilité des mousses est obtenu à 79 % pour la synthèse catalysée de $PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}$ faite à 145 °C (Entrée 5). Cette valeur est relativement proche des autres. Il est à noter que les synthèses non-catalysées réalisées avec de grandes quantités de chaînes grasses (0,28 et 0,5) donnent des produits moins moussants. Ceci est dû à un défaut de solubilité. Le PEG-7 glycéryl cocoate est lui très peu moussant.

En ce qui concerne la mouillabilité, les meilleurs résultats sont obtenus par les produits des synthèses non-catalysées et le PEG-7 glycéryl cocoate. L'optimum est de 208 s pour $PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}$ en synthèse non-catalysée après 24 h (Entrée 8) néanmoins cette valeur est très proche des 219 s et 222 s obtenus respectivement par le PEG-7 glycéryl cocoate (Entrée 7) et le $PG_{1,9}S_1C_{12,0,5}$ en synthèse non-catalysée après 24 h (Entrée 10). Les meilleurs lauroyles poly(glycérol-succinate) des synthèses catalysées *i.e.* $PG_{1,9}S_1C_{12,0,2}$ (Entrée 2) et $PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}$ synthétisé avec 0,75 m% / mSucc H_2SO_4 / H_3PO_2 (2:1) (Entrée 6) possèdent des mouillabilités très semblables à celles de $PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}$ des synthèses non-catalysées à 12 h (Entrée 8).

Les lauroyles poly(glycérol-succinate) des synthèses catalysées sont donc d'excellents moussants compte tenu de leur teneur en chaînes lauroyles. Néanmoins ils sont moins mouillants que ceux des synthèses non-catalysées. Ils ont aussi des masses plus importantes que celles obtenues pour des synthèses non-catalysées. Afin d'améliorer les propriétés des oligoesters obtenus par catalyse, il serait intéressant d'augmenter la quantité de chaînes lauroyles introduites pour limiter la croissance des chaînes et pour rendre le produit plus hydrophobe tout en augmentant l'homogénéité des mélanges ou d'utiliser des conditions encore moins drastiques des synthèses avec 0,2 équivalent molaire d'acide laurique.

Influence de la longueur de la chaîne acyles

Des tests ont été menés en respectant la norme pour décrire dans un premier temps l'effet de la variation des longueurs de chaînes acyles sur les pouvoirs moussant et mouillant à une concentration précise 1 g l^{-1} . Nous avons ensuite fait varier les concentrations en prenant pour base la valeur de la CMC. Les résultats de l'évaluation des différents mélanges d'oligomères sont représentés en figure 18 pour la moussabilité, la stabilité des mousses et la mouillabilité à 1 g l^{-1} .

Là encore des phases ascendantes et descendantes peuvent être observées pour chaque phénomène avec pour chacun un optimum centré sur la chaîne acyle à 12 atomes de carbone. La formation des mousses ou moussabilité est dépendante de la capacité des tensioactifs d'aider à former de nouvelles surfaces (films). Pour ce faire il faut qu'un maximum de tensioactifs tapissent l'interface eau-air de manière efficace. Cela requiert d'être au-delà de la CMC. Il ne faut pas non plus que des composés plus hydrophobes cassent les films nouvellement formés. Dans le cas présent, les tensioactifs les plus efficaces sont ceux possédant des chaînes acyles à 12 atomes de carbone viennent ensuite celles à 10, 9 et 8 atomes de carbone. Enfin viennent celles à 14 atomes de carbone. Le résultat obtenu pour PG_{1,9}S₁C₁₄_{0,1} n'est pas étonnant compte tenu du fait qu'une partie de ce mélange d'oligoesters est peu soluble en phase aqueuse au pH fixé par les conditions de l'expérience (pH 6). Dans ce cas la formation des films est limitée. Les particules hydrophobes agissent à la manière d'antimousses. En effet, la structure et la stabilité du film peuvent aussi être modifiées par des particules de natures variées²⁰. Des particules hydrophobes aident à la rupture du film par un drainage qui est causé par la pression capillaire et qui aboutit à la disparition des bulles²⁰. Par contre, des particules hydrophiles peuvent stabiliser le film en provoquant un afflux de liquide. La stabilité des mousses reste basse après 20 min pour les tensioactifs possédant des chaînes acyles de moins de 12 atomes de carbone. Au-delà de 10 atomes de carbone, la stabilité des mousses est bonne à ces concentrations (1 g l⁻¹). La concentration de 1 g l⁻¹ est la concentration décrite par la norme NF T 73-404 406 et est largement utilisée pour les tests de formules de shampoings et gels douche²¹. La stabilité des mousses est dépendante de nombreux paramètres dont les effets de Gibbs-Marangoni (Chapitre I 1.4.8.1). Le drainage gravitationnel du liquide des films implique une diminution de la concentration en tensioactifs dans ces films. L'effet de Gibbs montre que ceci entraîne une augmentation de la tension de surface. L'effet de Marangoni entre alors en jeu. Les tensioactifs vont migrer vers la zone de plus haute tension de surface (là où le film tend à s'amincir et la surface à s'étirer) pour abaisser la tension et « cicatrifier » le film en entraînant de l'eau avec eux. Les tensioactifs possédant des chaînes lipophiles trop courtes ne permettent pas au film de cicatrifier à ces concentrations. Les films tendent donc à se rompre plus facilement. Les mélanges utilisés pour cette étude sont des mélanges d'oligoesters et de polymères. Les polymères ont des actions importantes sur la stabilité des mousses²⁰ mais aussi la moussabilité¹⁰. Les polymères hydrophiles vont se placer à l'intérieur du film et tendre à augmenter la viscosité du liquide voire à le gélifier. Ce phénomène va

considérablement réduire le drainage du film. Les polymères amphiphiles, eux, vont tendre à augmenter la viscosité interfaciale et à augmenter la répulsion stérique. Ces derniers peuvent aussi augmenter la viscosité du liquide, réduire la tension de surface et interagir avec les autres tensioactifs (ex. charges opposées).

Le pouvoir mouillant suit les mêmes tendances avec des valeurs décroissantes de PGSC8 à PGSC12 et croissantes de PGSC12 à PGSC14 (Figure 18). Plus la CMC est basse et plus il y aura de tensioactifs en solution sous-forme de micelles. Il est dans ce cas à prévoir que la surface du coton sera plus imprégnée de tensioactifs que dans le cas de composés à haute valeur de CMC. Ceci peut expliquer la tendance suivie par les temps de mouillage.

Les résultats de l'évaluation des différents mélanges d'oligomères à des concentrations exprimées en nombre de CMC sont représentés en figure 19 pour la moussabilité, en figure 20 pour la stabilité des mousses et en figure 21 pour la mouillabilité. Les résultats présentés dans la figure 19 montrent qu'à concentrations croissantes, la moussabilité croît elle-aussi. Ceci est vrai à l'exception de la moussabilité de PGSC14 qui décroît significativement au-delà de 5 CMC. À 8 CMC, les moussabilités de PGSC10 et PGSC12 sont très similaires et atteignent respectivement 340 et 335 ml de mousse, soit un gain de moussabilité. Les moussabilités sont multipliées respectivement par 2,1 et 1,9 alors que celles de PGSC8 et PGSC9 stagnent. Il est aussi à noter que dans le cas présent, l'optimum de moussabilité ne se situe pas à une concentration d'une CMC comme la littérature le décrit pour les tensioactifs²⁰.

Les résultats présentés dans la figure 20 montrent qu'à concentrations croissantes, la stabilité des mousses fluctue. Dans cette figure, deux paramètres sont exploités. Le premier paramètre est le temps de stabilité. Les stabilités de la mousse ont été suivies sur 20 min. Le temps de stabilité est optimal pour PGSC12 au-delà de 1 CMC et reste stable au-delà. Pour PGSC8 et PGSC9, la stabilité est optimale à 3 CMC avec des temps de stabilité de 600 et 840 s. Pour PGSC10 et PGSC14, les temps de stabilité optimaux devraient se trouver à 5 CMC. En effet, c'est à ces concentrations que les stabilités de leurs mousses respectives sont les meilleures (6 % et 45 %) après 1200 s (20 min).

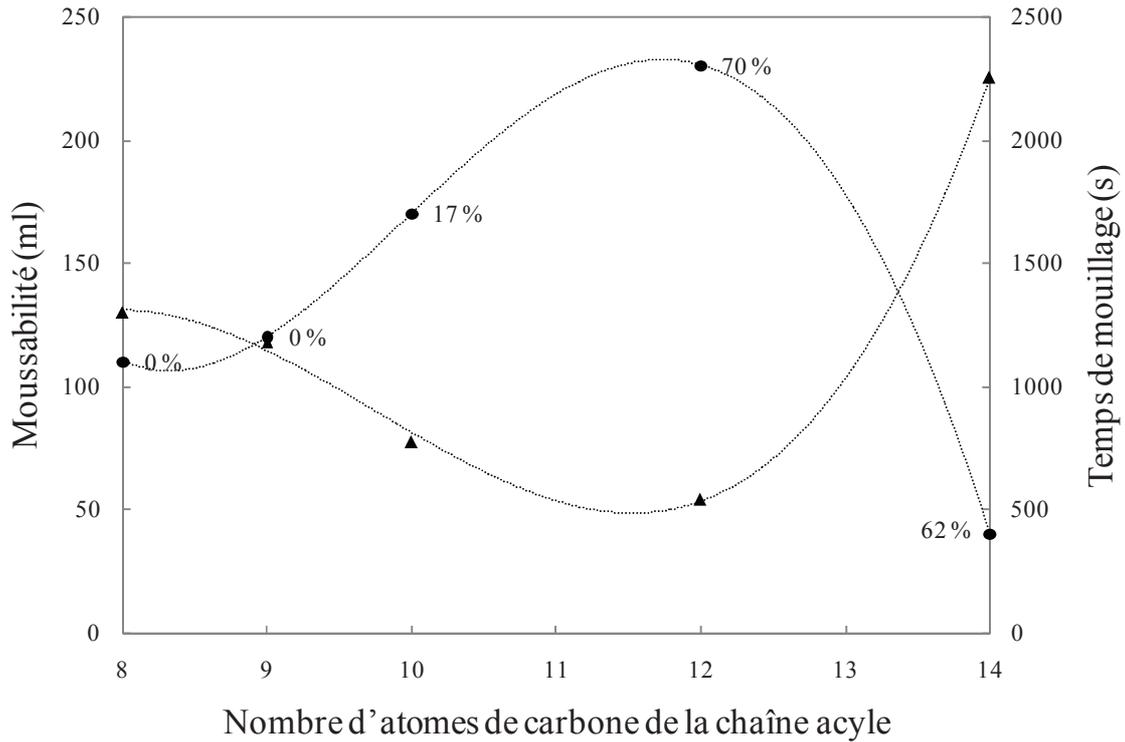


Figure III.18. Évolution de la moussabilité (●), de la stabilité de la mousse (étiquettes de données en pourcents) et des temps de mouillage (▲) en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne acyle

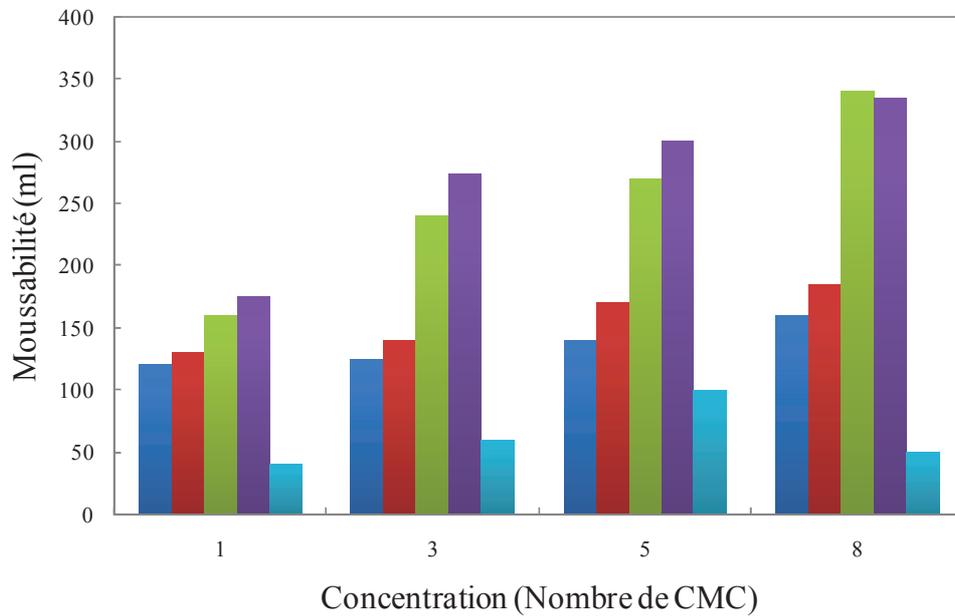


Figure III.19. Histogramme des moussabilités (ml) des différents mélanges d'oligomères à différentes concentrations (Nombre de CMC). PGSC8 (barres bleues), PGSC9 (barres rouges), PGSC10 (barres vertes), PGSC12 (barres violettes) et PGSC14 (barres bleues turquoise)

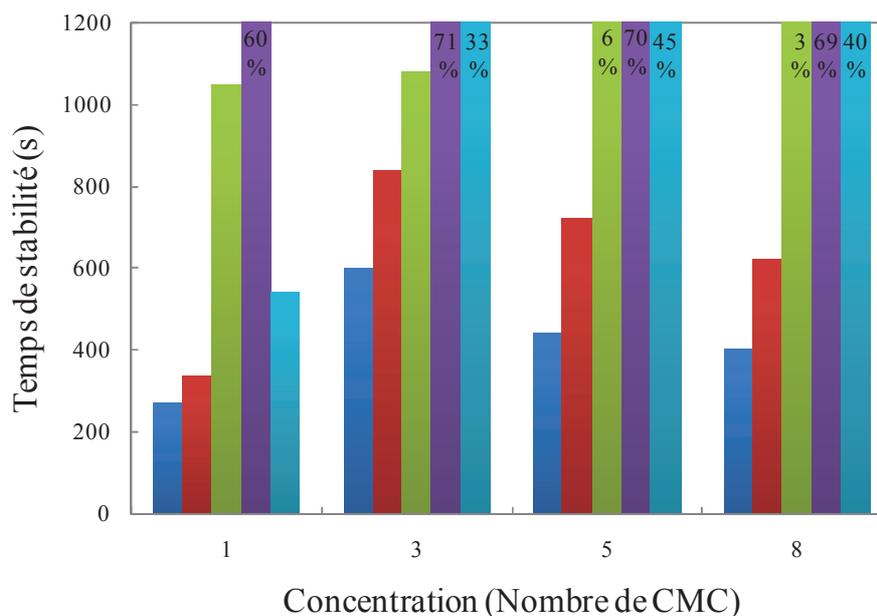


Figure III.20. Histogramme des temps de stabilité des mousses (s) et des pourcentages de stabilité à 1200 s (20 min) des différents mélanges d'oligomères à différentes concentrations (Nombre de CMC). PGSC8 (barres bleues), PGSC9 (barres rouges), PGSC10 (barres vertes), PGSC12 (barres violettes) et PGSC14 (barres bleues turquoise)

Les résultats présentés dans la figure 21 montrent qu'à concentrations croissantes, la mouillabilité croît elle-aussi (diminution des temps de mouillage). À une concentration égale à une fois la CMC, les temps de mouillages des différents acyles poly(glycérol-succinate) sont élevés avec la valeur la plus haute attribuée à PGSC14, 2190 s. Ceci s'explique par le fait que les tensioactifs tapissent principalement l'interface air-eau et commencent à peine à former des micelles en solution. Or, l'efficacité du mouillage dépend de la capacité des tensioactifs à mouiller un coton immergé. Au-delà d'une fois la CMC, les temps de mouillage chutent fortement pour atteindre les valeurs exprimées à 3 CMC pour les acyles poly(glycérol-succinate) possédant des chaînes grasses à 8, 9, 10 et 12 atomes de carbone. Pour PGSC14 il faut aller jusque 5 fois la CMC pour observer la cassure de la courbe. Il a été choisi de supputer une décroissance avec une fonction puissance entre 1 et 3 fois la CMC pour respecter les résultats obtenus *via* le test standard (à 1 g l⁻¹) placés sur le graphique. Après cette forte décroissance un quasi-palier est observé. Les tensioactifs ont saturé la surface du coton et la décroissance du temps de mouillage est dès lors beaucoup plus faible et proportionnelle à la concentration. Il est à noter que PGSC10 et PGSC12 ont les mêmes pouvoirs mouillants et sont les plus efficaces au-delà d'une concentration de 3 fois la CMC viennent ensuite dans l'ordre PGSC9, PGSC8 et finalement le très peu mouillant PGSC14.

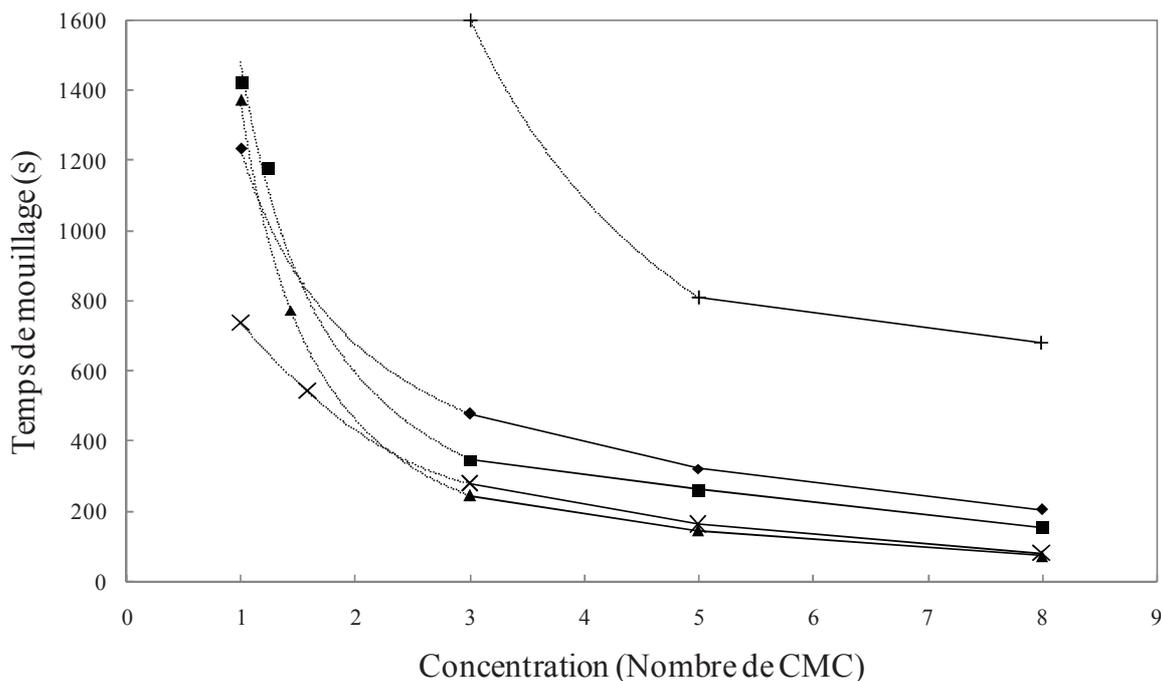


Figure III.21. Temps de mouillage (s) en fonction de la concentration (Nombre de CMC). PGSC8 (◆), PGSC9 (■), PGSC10 (X), PGSC12 (▲) et PGSC14 (+)

2.4 Biodégradabilité des PGSC en synthèse catalysée

La biodégradabilité des différents acyles poly(glycérol-succinate) en synthèses catalysées en fonction de la longueur des chaînes acyles a été étudiée. Les résultats sont présentés dans le tableau 22.

Les résultats montrent que 10 jours après la période de latence, soient 12 jours pour $PG_{1,9}S_1C_{8,0,1}$, $PG_{1,9}S_1C_{10,0,1}$ et $PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}$ et 13 jours pour $PG_{1,9}S_1C_{9,0,1}$, les acyles PGS montrent des biodégradabilités très différentes. En effet, les $PG_{1,9}S_1C_{8,0,1}$, $PG_{1,9}S_1C_{10,0,1}$ et $PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}$ possèdent des biodégradabilités supérieures à 60 % après ce laps de temps. Ils sont donc considérés comme facilement biodégradables. Au contraire, les résultats du $PG_{1,9}S_1C_{9,0,1}$ semblent montrer que ce dernier possède une faible biodégradabilité. Or, les acyles poly(glycérol-succinate) présentés ici ne sont pas structurellement très différents cependant la chaîne grasse diffère. Le manque de biodégradabilité est donc sûrement à attribuer à la chaîne acyles. Ce résultat était attendu compte tenu de l'activité biologique particulière de l'acide perlagonique et de ses sels. En effet l'acide perlagonique est connu pour ses propriétés antifongique et antibactérienne et est utilisé en tant qu'herbicide²² (sous-forme de sel d'ammonium) et en tant qu'antimicrobien dans des préparations consommables²³. Les autres chaînes ne sont pas totalement dépourvues d'activité biologique²⁴. Cependant, elles

semblent plus facilement assimilées par le biotope utilisé lors de cette expérience. Les données à 28 jours donnent le même constat avec des biodégradabilités élevées et peu différentes (74-77 %) pour PG_{1,9}S₁C_{8,0,1}, PG_{1,9}S₁C_{10,0,1} et PG_{1,9}S₁C_{12,0,1} et une faible biodégradabilité pour PG_{1,9}S₁C_{9,0,1}.

Tableau III.22. Biodégradabilités à 10 jours après la période de latence, à 28 jours et périodes de latence des acyles PGS des synthèses catalysées

| Type | Produit | Période de latence (jours) | Biodégradabilité à 10 jours ^a (%) | Biodégradabilité après 28 jours (%) |
|-----------------|--|----------------------------|--|-------------------------------------|
| Catalysé | PG _{1,9} S ₁ C _{8,0,1} | 2 | 61 ± 3 | 74 ± 2 |
| | PG _{1,9} S ₁ C _{9,0,1} | 3 | 28 ± 1 | 31 ± 0 |
| | PG _{1,9} S ₁ C _{10,0,1} | 2 | 61 ± 1 | 73 ± 2 |
| | PG _{1,9} S ₁ C _{12,0,1} | 2 | 64 ± 5 | 77 ± 2 |

^a Après la période de latence

Conclusion

Des synthèses sans solvant d'oligoesters amphiphiles entièrement bio-sourcés à base de glycérol, d'acide succinique et de chaînes acyles ont été menées. En fonction de la durée de réaction, des rapports molaires de Chaînes acyles/Acide succinique et de la stratégie de synthèse (systèmes polymères $A_2 + B'B_2 + AR$ ou $A_2 + B'B_2 + B'BR$), une large gamme d'oligoesters amphiphiles et ramifiés a pu être conçue. Ces oligoesters greffés forment des mousses abondantes et stables sur 20 minutes, présentent un vaste éventail de temps de mouillage (de 200 à plus de 500 s) et d'excellentes propriétés de solubilisation micellaire par rapport aux composés étalons commerciaux. La synthèse de ces acyles poly(glycérol-succinate), PGSC, a été menée suivant deux voies. La première voie était non-catalysée et utilisait les deux systèmes de polymérisation ($A_2 + B'B_2 + AR$ ou $A_2 + B'B_2 + B'BR$). Les chaînes grasses possédaient toutes 12 atomes de carbone sous-forme d'acide (acide laurique) ou d'ester de glycérol (glycérol α -monolaurate ou monolaurine). La seconde voie était catalysée et n'utilisait que le système de polymérisation dit $A_2 + B'B_2 + AR$ *i.e.* avec des acide gras.

Dans le cas de la voie de synthèse non-catalysée, les réactions ont été conduites à des températures élevées (190 °C) et des temps de synthèse longs (12 à 24 h). Les modèles mathématiques issus de Frey et équations Fréchet ont été utilisés pour extraire le plus large ensemble d'informations de la RMN ^{13}C quantitative telles que le degré de polymérisation moyen en nombre, \overline{DP}_n , des polyesters et oligoesters composés de plus de deux monomères avec des fonctionnalités moyennes très variables ou le nombre moyen d'unités dendritiques par molécules, DN comme dans le cas des poly(glycérol-succinate) non-greffés.

Dans le cas de la voie de synthèse catalysée, les conditions de synthèses ont été changées et les structures ainsi que les propriétés fonctionnelles ont été impactées. Nous avons pu noter l'incidence de la nature et de la quantité de catalyseur sur la synthèse. Ces derniers doivent avoir des pK_a assez bas pour activer la réaction à des températures avoisinant les 150 °C mais ils doivent aussi être utilisés en tandem avec un agent réducteur pour limiter une oxydation importante du milieu et la formation d'un gel. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les plus faibles quantités de catalyseurs soit 0,75 m% du couple H_2SO_4/H_3PO_2 en rapport massique 2:1 avec comme référence la quantité initiale d'acide succinique utilisée. Les chaînes acyles sont aussi d'une importance capitale. Elles influent directement sur le caractère lipophile et donc amphiphile du mélange d'oligoesters tensioactifs. Plus ces dernières sont

longues et en grande quantité, plus les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles sont bonnes jusqu'à une certaine limite (de taille comme de quantité) où la perte de solubilité semble affecter les différentes propriétés. La température et le temps de réaction ont aussi été changés. Les résultats des expériences ont montré que travailler dans des conditions plus douces *i.e.* des temps plus courts (75 min) ou des températures plus basses (145 °C), donnent des mélanges d'oligoesters qui montrent de bien meilleures propriétés. Il est important de souligner que la voie de synthèse catalysée permet d'incorporer plus de chaînes grasses dans les oligoesters PGSC.

En comparant les propriétés de ces nouvelles structures à celles des oligoesters obtenus en synthèses non-catalysées, nous avons pu observer que pour une même quantité de chaînes lauroyles, les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles étaient assez similaires. Les synthèses non-catalysées de 24 h à 190 °C menées avec de grandes quantités de monolaurine donnent les meilleurs résultats en termes de moussabilité et de mouillabilité. Leurs propriétés fonctionnelles et physico-chimiques sont meilleures que celles du PEG-7 glycéryl. Dans le cas des synthèses non-catalysées menées avec des acides gras, de faibles quantités d'acide laurique rendent le produit parfaitement mouillant et moussant de même que pour les synthèses conduites avec la monolaurine, les propriétés fonctionnelles de ces produits sont meilleures que celles de la référence commerciale. Cependant, l'utilisation d'une plus grande quantité de chaînes grasses entraîne une perte des propriétés moussantes sans améliorer les propriétés mouillantes. Dans la deuxième partie de l'étude, nous avons optimisé de nouvelles synthèses où l'homogénéité des mélanges a été légèrement accrue et où les temps de synthèse et l'énergie consommée ont été réduits. Les lauroyles poly(glycérol-succinate) des synthèses catalysées sont donc d'excellents moussants compte tenu de leur teneur en chaînes lauroyles. Néanmoins ils sont moins mouillants que les produits issus de synthèses non-catalysées. Ils ont aussi des masses molaires moyennes plus importantes que celles obtenues pour des synthèses non-catalysées.

Les acyles poly(glycérol-succinate) se sont révélés être facilement biodégradables contrairement au PEG-7 glycéryl cocoate testé et ceci à l'exception du perlargoyl poly(glycérol-succinate) (PG_{1,9}S₁C_{9,1}), l'activité biocide de l'acide nonanoïque étant connue. Enfin, dans le cadre d'une législation de plus en plus stricte, ce type de macromolécules biodégradables et bio-sourcées constitue une plate-forme prometteuse ouvrant la voie à

d'autres modifications chimiques dans le but de cibler d'autres applications potentielles, en particulier en tant que substitués pour les esters de polyglycérol gras, co-surfactifs dans les produits formulés, agents moussants ou solubilisants.

Afin d'améliorer les propriétés des oligoesters obtenus par catalyse, il serait intéressant d'augmenter la quantité de chaînes lauroyles introduites pour limiter la croissance des chaînes et pour rendre le produit plus hydrophobe tout en augmentant l'homogénéité des mélanges ou d'utiliser des conditions encore moins drastiques des synthèses avec 0,2 équivalent molaire d'acide laurique.

Partie expérimentale

1 Chimiques utilisés

Tous les solvants et produits chimiques sont commerciaux et utilisés comme reçus. Le rouge Soudan 7B (*N*-ethyl-1-[[*p*-(phénylazo)phényl]azo]-2-naphthalénamine, noté SR-7B, 95 %) a été acheté chez ACROS, le Jaune au gras W1201 (1*H*-indène-1,3-(2*H*)-dione,2-(2-quinoliny), noté JG) a été obtenu chez LCW (France) et le rouge disperse 13 (2-[4-(2-chloro-4-nitrophénylazo)-*N*-éthylphénylamino]éthanol, noté DR-13, 95 %) chez Aldrich. Le PEG-7-glycéryl cocoate (Radiasurf® 7318) a été généreusement fourni par Oleon, l'Oramix CG110 (oligomères d'octyl-décyl polyglucoside) par SEPPIC et le Cremophor CO40 (huile de ricin hydrogénée PEG-40) par BASF. Tous les solvants et produits chimiques sont commerciaux et utilisés comme reçus. L'acide sulfurique H₂SO₄ (95 %) et l'acide phosphorique, H₃PO₄ (85 %) ont été achetés chez Fluka et l'acide hypophosphoreux H₃PO₂ (50 %) a été délivré par VWR. Les autres composés sont décrits dans les tableaux 23 et 24.

Tableau III.23. Réactifs utilisés durant les synthèses

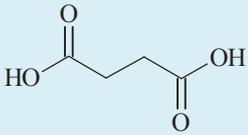
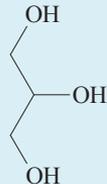
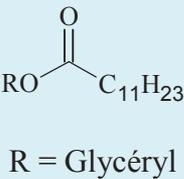
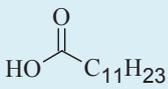
| Nom courant | Acide succinique | Glycérol | Monolaurine (C ₁₂ Gly) | Acide laurique |
|---------------------------|---|---|--|---|
| Numéro CAS | 110-15-6 | 56-81-5 | 142-18-7 | 143-07-7 |
| Autres dénominations | Acide butane-1,4-dioïque | 1,2,3-propanetriol | Glycérol α-monolaurate | Acide dodécanoïque |
| Formule brute | C ₄ H ₆ O ₄ | C ₃ H ₈ O ₃ | C ₁₅ H ₃₀ O ₄ | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ |
| Formule chimique |  |  |  R = Glycéryl |  |
| Pureté % | 99 | 99 | 98 | 99 |
| MM (g mol ⁻¹) | 118,09 | 92,09 | 274,40 | 200,32 |
| T _{fus.} (°C) | 185 | 18 | 63 | 45 |
| T _{éb.} (°C) | 235 | 290 | 186 | 299 |
| Densité | / | 1,26 | / | 0,88 |
| Fournisseur | BioAmber | ACROS | TCI | ACROS |

Tableau III.24. Réactifs utilisés durant les synthèses - suite

| Nom courant | Acide octanoïque | Acide nonanoïque | Acide décanoïque | Acide myristique | Acide palmitique | Acide stéarique |
|-----------------------|------------------|---|-------------------|------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| Numéro CAS | 124-07-2 | 112-05-0 | 334-48-5 | 544-63-8 | 57-10-8 | 57-11-4 |
| Autres dénominations | Acide caprylique | Acide pélargonique, pélargique, nonylique | Acide caprique | Acide tetra-décanoïque | Acide hexa-décanoïque, cétylique | Acide octa-décanoïque |
| Formule brute | $C_8H_{16}O_2$ | $C_9H_{18}O_2$ | $C_{10}H_{20}O_2$ | $C_{14}H_{28}O_2$ | $C_{16}H_{32}O_2$ | $C_{18}H_{36}O_2$ |
| Pureté % | 99 | 99 | 99 | 99 | 99 | 99 |
| MM ($g\ mol^{-1}$) | 144,21 | 158,24 | 172,26 | 228,37 | 256,42 | 284,48 |
| $T_{fus.}(^{\circ}C)$ | 16 | 13 | 31 | 59 | 63 | 69 |
| $T_{éb.}(^{\circ}C)$ | 237 | 255 | 269 | 299 | 326 | 351 |
| Densité | 0,91 | 0,90 | 0,89 | / | / | / |
| Fournisseur | ACROS | ACROS | ACROS | ACROS | ACROS | ACROS |

2 Matériel instrumental et méthodes d'analyse

2.1 Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les expériences de CES (Size Exclusion Chromatography) ont été réalisées dans les mêmes conditions que dans le Chapitre II : Partie expérimentale 2.1.

2.2 Chromatographie phase gaz (CPG)

Appareillage

L'appareil utilisé est un chromatographe 7890A GC systems (Agilent technologies). Deux voies peuvent être utilisées sur l'appareil mais seule la voie 1 a été utilisée dans le cadre de ce projet puisque les programmes d'analyses sont spécifiques à cette voie.

Protocole de dérivation des échantillons

Ce protocole est le même que celui utilisé précédemment (Chapitre I : Partie expérimentale 2.2)

Programmes de température

Lors de l'étude, le programme N°3 a été utilisé avec le 1-docosanol et le méthyl laurate comme étalons internes (Chapitre I : Partie expérimentale 2.2)

Temps de rétention et dosage des monomères

Les temps de rétention et les coefficients des fonctions linéaires obtenues sont répertoriés en fonction du programme et de la molécule (Tableau 25). Les pourcentages massiques des différents composés étalonnés pour chaque synthèse sont rapportés dans le tableau 26.

Tableau III.25. Temps de rétention et coefficients directeurs des différents composés à doser

| Composés sylilés | Temps de rétention | Coefficients directeurs | |
|--------------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------|
| | | 1-docosanol | Méthyl laurate |
| Succinate | 2,87 | 1,009 | 0,798 |
| Glycérol | 2,67 | 0,553 | 0,445 |
| C ₇ H ₁₅ COOH | 2,48 | 1,010 | 0,784 |
| C ₈ H ₁₇ COOH | 3,45 | 1,045 | 0,819 |
| C ₉ H ₁₉ COOH | 5,00 | 0,978 | 0,776 |
| C ₁₁ H ₂₃ COOH | 9,45 | 1,004 | 0,886 |
| C ₁₃ H ₂₇ COOH | 14,25 | 1,027 | 0,798 |
| C ₁₅ H ₃₁ COOH | 18,80 | 1,047 | 0,818 |
| C ₁₇ H ₃₅ COOH | 23,01 | 1,055 | 0,833 |
| Monolaurine | 22,51 | 1,028 | 0,806 |
| Dilaurine | 38,57 | 1,274 | 1,016 |
| Docosanol | 29,11 | 1,000 | / |
| Méthyl laurate | 6,20 | / | 1,000 |

Tableau III.26. Pourcentages massiques des composés pour chaque synthèse

| Temps (h) | | 0 | 2 | 4 | 8 | 12 |
|-------------------------------|----------------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| PGSC12_{0,1} | Ac. Succinique | 37,72 | 1,49 | 0,00 | 0,00 | 0,08 |
| | Glycérol | 55,89 | 21,86 | 21,99 | 18,70 | 12,40 |
| | Ac. Laurique | 6,40 | 5,22 | 1,74 | 0,54 | 0,13 |
| | Monolaurine | 0,00 | 2,76 | 3,26 | 3,70 | 3,64 |
| | Dilaurine | 0,00 | 1,16 | 0,75 | 0,35 | 0,24 |
| PGSC12_{0,28} | Ac. Succinique | 33,82 | 1,54 | 0,85 | 0,34 | 0,08 |
| | Glycérol | 50,11 | 14,03 | 15,54 | 15,24 | 6,77 |
| | Ac. Laurique | 16,06 | 11,80 | 7,49 | 2,53 | 2,22 |
| | Monolaurine | 0,00 | 3,97 | 6,41 | 7,18 | 9,85 |
| | Dilaurine | 0,00 | 0,71 | 1,71 | 2,19 | 2,06 |
| PGSC12_{0,5} | Ac. Succinique | 30,03 | 1,65 | 0,62 | 0,26 | 0,00 |
| | Glycérol | 44,50 | 15,92 | 12,12 | 10,50 | 8,39 |
| | Ac. Laurique | 25,47 | 23,93 | 12,16 | 3,76 | 0,87 |
| | Monolaurine | 0,00 | 5,33 | 8,82 | 8,20 | 6,59 |
| | Dilaurine | 0,00 | 1,43 | 3,17 | 3,22 | 3,19 |
| PGSC12G_{0,1} | Ac. Succinique | 37,94 | 1,78 | 0,58 | 0,23 | 0,00 |
| | Glycérol | 53,25 | 18,52 | 16,04 | 12,48 | 11,92 |
| | Ac. Laurique | 0,00 | 0,39 | 0,29 | 0,20 | 0,24 |
| | Monolaurine | 8,81 | 6,06 | 4,66 | 4,11 | 3,86 |
| | Dilaurine | 0,00 | 0,27 | 0,26 | 0,29 | 0,37 |
| PGSC12G_{0,28} | Ac. Succinique | 34,32 | 0,00 | 0,18 | 0,00 | 0,71 |
| | Glycérol | 43,35 | 8,91 | 9,91 | 10,08 | 10,88 |
| | Ac. Laurique | 0,00 | 0,55 | 0,65 | 0,58 | 0,65 |
| | Monolaurine | 22,33 | 9,28 | 10,14 | 8,95 | 10,41 |
| | Dilaurine | 0,00 | 1,44 | 1,24 | 1,28 | 1,15 |
| PGSC12G_{0,5} | Ac. Succinique | 30,73 | 3,29 | 0,89 | 0,00 | 0,00 |
| | Glycérol | 33,56 | 12,63 | 9,41 | 6,94 | 6,73 |
| | Ac. Laurique | 0,00 | 1,82 | 1,91 | 1,14 | 0,95 |
| | Monolaurine | 35,71 | 18,50 | 15,22 | 12,54 | 11,56 |
| | Dilaurine | 0,00 | 1,95 | 2,42 | 2,69 | 2,80 |

2.3 Spectroscopie RMN ^{13}C (quantitative)

Les spectres RMN ^{13}C quantitatifs ont été réalisés au moyen des spectromètres de 300 MHz et 500 MHz, respectivement, Bruker Avance 300 et Bruker Avance 500 équipés d'une sonde QNP. Le solvant utilisé est l'acétone- d_6 . Les expériences RMN ^{13}C quantitatives ont été réalisées en utilisant des séquences inverse-gated decoupling (IGD).

Les rapports d'intensité sont rapportés dans le tableau 27 avec C_{12}Gly , le rapport d'intensité de la monolaurine et $T_{\text{chaîne}}$, celui des chaînes alkyles.

Tableau III.27. Rapports d'intensité des différentes unités topologiques en fonction des rapports molaires Gly/Succ et du temps de synthèse.

| Système | $\text{A}_2 + \text{B}'\text{B}_2 + \text{B}'\text{BR}$ | | | $\text{A}_2 + \text{B}'\text{B}_2 + \text{AR}$ | | | | | |
|--|---|-------|-------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,1 | 0,28 | 0,5 | 0,1 | 0,28 | 0,5 | 0,1 | 0,28 | 0,5 |
| Ch/Succ | | | | | | | | | |
| Temps | | 12 h | | | 12 h | | | 24 h | |
| T_S | 7,22 | 3,52 | 3,26 | 3,42 | 1,95 | 3,97 | 2,60 | 2,97 | 2,06 |
| T_β | 5,56 | 4,04 | 3,34 | 5,36 | 4,49 | 3,51 | 6,54 | 4,28 | 3,33 |
| T_α (dont C_{12}Gly) | 39,97 | 35,39 | 30,38 | 39,92 | 34,78 | 23,80 | 35,83 | 31,46 | 23,73 |
| C_{12}Gly | 1,65 | 3,99 | 5,35 | 1,39 | 2,64 | 2,70 | 0,51 | 2,65 | 2,87 |
| $T_{\text{chaîne}}$ | 4,69 | 12,93 | 20,97 | 4,32 | 12,77 | 22,83 | 5,45 | 12,12 | 24,28 |
| D | 1,98 | 3,99 | 3,99 | 3,09 | 3,31 | 4,32 | 4,04 | 5,31 | 5,73 |
| $L_{\alpha\alpha}$ | 21,51 | 24,14 | 26,48 | 22,92 | 24,61 | 30,41 | 24,23 | 28,73 | 24,10 |
| $L_{\alpha\beta}$ | 19,07 | 15,99 | 11,57 | 20,97 | 18,09 | 11,16 | 21,32 | 15,13 | 16,78 |

2.4 Spectroscopie de masse (MS)

Les analyses MALDI-TOF MS ont été réalisées sur un spectromètre Voyager DE-STR (Applied Biosystems) équipé d'un laser azote de longueur d'onde 337 nm.

Les échantillons ont été préparés dans la même manière que dans le Chapitre II : Partie expérimentale 2.4.

2.5 Détermination des valeurs d'indice d'acide

Les indices d'acide ont été déterminés en suivant la norme NFT 75 103 relative à cette mesure. Ils sont réalisés comme décrit dans le Chapitre II : Partie expérimentale 2.6.

3 Synthèses à une étape des oligoesters branchés d'acyles poly(glycérol-succinate), PGSC

3.1 Synthèses non-catalysées

L'acide succinique, le glycérol et les chaînes lauroyles (mélanges de 100 g de réactifs donnés dans le tableau 28) ont été introduits dans un ballon mono-col équipé d'un appareil de Dean-Stark. Le mélange a été chauffé à 190 °C pour faire fondre tous les constituants et ce, en absence de solvant et sous agitation mécanique et pression atmosphérique jusqu'à 24 h. Dans le cas des synthèses comportant de l'acide laurique, les chaînes grasses ont été introduites à $t = 0$ (t_0) ou à $t = 1$ h (t_{1h}).

Tableau III.28. Quantité molaires et massiques d'acide succinique, de glycérol et de chaînes lauroyles (glycérol α -monolaurate ou acide laurique) utilisées pour les synthèses non-catalysées d'oligomères poly(glycérol-succinate) greffés

| Abréviations | Quantités de réactifs | | | | | |
|--|-----------------------|-------|----------|-------|-------------------|-------|
| | Acide succinique | | Glycérol | | Chaînes lauroyles | |
| | (g) | (mol) | (g) | (mol) | (g) | (mol) |
| PG _{1,9} SC12 _{0,10} | 38,7 | 0,32 | 55,9 | 0,61 | 6,4 | 0,03 |
| PG _{1,9} SC12 _{0,28} | 34,8 | 0,29 | 50,1 | 0,54 | 16,1 | 0,08 |
| PG _{1,9} SC12 _{0,50} | 30,0 | 0,25 | 44,5 | 0,48 | 25,5 | 0,13 |
| PG _{1,8} SC12G _{0,10} | 38,9 | 0,32 | 53,3 | 0,58 | 8,8 | 0,03 |
| PG _{1,62} SC12G _{0,28} | 34,3 | 0,29 | 43,4 | 0,47 | 22,3 | 0,08 |
| PG _{1,4} SC12G _{0,50} | 31,7 | 0,26 | 33,6 | 0,36 | 35,7 | 0,13 |

RMN ¹H des oligoesters de lauroyles poly(glycérol-succinate), PGSC12 et PGSC12G (acétone-d₆, 500 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 2,66$ (m, -CH₂-COOH), 12,20 (s, -CH₂-COOH), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 4,06$ (L _{$\alpha\alpha$} , HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OR'), 4,64 (HO-), 4,89 (T _{β} , HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH), 5,08 (L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OR'), 5,29 (D, RO-CH₂-CH(OH)-CH₂-OR'), intégration des chaînes lauroyles: $\delta = 0,89$ (t, -CH₃), 1,30 (m, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₃), 1,60 (-CH₂-CH₂-COOH), 2,34 (-CH₂-CH₂-COOH)

RMN ¹³C des oligoesters de lauroyles poly(glycérol-succinate), PGSC12 et PGSC12G (acétone-d₆, 500 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 28,74$ (-CH₂-COOH), 28,74 (-

$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOR}'$), 172,28 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{OOR}'$), 173,81 ($-\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{OOH}$), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 60,30$ ($\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHOR-CH}_2\text{-OR}'$), 60,58 (T_{β} , $\text{HO-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHOR}'\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OH}$), 62,14 (D , $\text{RO-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHOR}'\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OR}'$), 62,21 ($\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO-CH}_2\text{-CHOR}'\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OR}'$), 63,05 (T_{α} , $\text{HO-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHOH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OR}'$), 65,24 ($\text{L}_{\alpha\alpha}$, $\text{R}'\text{O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHOH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OR}'$), 65,61 (T_{α} , $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OR}'$), 67,07 ($\text{L}_{\alpha\alpha}$, $\text{R}'\text{O-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-OR}'$), 69,36 (D , $\text{R}'\text{O-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), 69,87 (T_{α} , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-OR}'$), 72,51 ($\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), 75,80 (T_{β} , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OH}$), intégration des chaînes lauroyles: $\delta = 15,54$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 22,49 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), 24,77 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$), 29,40 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 31,80 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 33,40 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOH}$), 172,95 ($-\underline{\text{C}}\text{OOR}'$)

3.2 Synthèses catalysées

L'acide succinique, le glycérol et les chaînes alkyles (mélanges de réactifs donnés dans le tableau 29) ont été introduits dans un ballon mono-col équipé d'un appareil de Dean-Stark en même temps qu'une quantité définie de catalyseur calculée en fonction de la quantité d'acide succinique dans le mélange (1 m% de la quantité d'acide succinique pour H_2SO_4 et 0,5 m% de la quantité d'acide succinique pour H_3PO_2). Le mélange a été chauffé à 150 °C et ce, en absence de solvant et sous agitation mécanique. Les mélanges ont été laissés sous pression atmosphérique pendant 1 h et puis sous vide (environ 250 mbar) aux mêmes températures pendant une durée de 15 min.

Tableau III.29. Quantité molaires et massiques d'acide succinique, de glycérol et de chaînes alkyles utilisées pour les synthèses catalysées d'oligomères poly(glycérol-succinate) greffés

| Abréviations | Nombre d'atomes de carbone de la chaîne acyle | Quantités de réactifs | | | | | |
|---|---|-----------------------|-------|----------|-------|-----------------|-------|
| | | Acide succinique | | Glycérol | | Chaînes grasses | |
| | | (g) | (mol) | (g) | (mol) | (g) | (mol) |
| PG _{1,9} S ₁ C _{8,10} | 8 | 33,7 | 0,29 | 49,9 | 0,61 | 4,12 | 0,03 |
| PG _{1,9} S ₁ C _{9,10} | 9 | 33,7 | 0,29 | 49,9 | 0,54 | 4,52 | 0,03 |
| PG _{1,9} S ₁ C _{10,10} | 10 | 33,7 | 0,29 | 49,9 | 0,48 | 4,92 | 0,03 |
| PG _{1,9} S ₁ C _{12,10} | 12 | 33,7 | 0,29 | 49,9 | 0,58 | 5,72 | 0,03 |
| PG _{1,9} S ₁ C _{12,20} | 12 | 33,7 | 0,29 | 49,9 | 0,58 | 11,44 | 0,06 |
| PG _{1,9} S ₁ C _{12,30} | 12 | 33,7 | 0,29 | 49,9 | 0,58 | 17,16 | 0,09 |
| PG _{1,9} S ₁ C _{14,10} | 14 | 33,7 | 0,29 | 49,9 | 0,58 | 6,52 | 0,03 |
| PG _{1,9} S ₁ C _{16,10} | 16 | 33,7 | 0,29 | 49,9 | 0,58 | 7,32 | 0,03 |
| PG _{1,9} S ₁ C _{18,10} | 16 | 33,7 | 0,29 | 49,9 | 0,58 | 8,12 | 0,03 |

Dans le cas de PGSC12_{0,1}, les paramètres ayant variés sont :

- Le temps de synthèse (15 ou 30 min) sous vide
- La température de synthèse (140 °C, 145 °C, 150 °C et 152 °C)
- La quantité de catalyseur (1, 0,5 ou 0,25 m% / mSucc pour H₂SO₄)
- La nature du catalyseur (H₄PO₃)

Capryloyl poly(glycérol-succinate) (PG_{1,9}S₁C₈_{0,1}) :

RMN ¹H (CD₃OD, 300 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 2,70$ (m, -CH₂-COOH), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 3,33-3,70$ (m, CH₂), 3,88 (T _{α} , HO-CH₂-CH_{OH}-CH₂-OR'), 4,05 (L _{$\alpha\alpha$} , HO-CH₂-CH_{OH}-CH₂-OR'), 4,94 (T _{β} , HO-CH₂-CH_{OR'}-CH₂-OH, L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CH_{OR'}-CH₂-OR'), 5,25 (D, RO-CH₂-CH_{OR'}-CH₂-OR'), intégration des chaînes capryloyles: $\delta = 0,88$ (t, -CH₃), 1,29 (m, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₃), 1,59 (-CH₂-CH₂-COOR'), 2,34 (-CH₂-CH₂-COOR')

RMN ¹³C (CD₃OD, 300 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 30,50$ (-CH₂-COOH), 30,50 (-CH₂-COOR'), 174,68-175,48 (-CH₂-COOR'), 176,83 (-CH₂-COOH), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 62,04$ (L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CH_{OR}-CH₂-OR'), 62,22 (T _{β} , HO-CH₂-CH_{OR'}-CH₂-OH), 63,02 (D, RO-CH₂-CH_{OR'}-CH₂-OR'), 64,62 (L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CH_{OR'}-CH₂-OR'), 64,94 (T _{α} , HO-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 67,02 (L _{$\alpha\alpha$} , R'O-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 67,39 (T _{α} , HO-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 68,83 (L _{$\alpha\alpha$} , R'O-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 70,00 (D, R'O-CH₂-CH_{OR'}-CH₂-OR'), 71,58 (T _{α} , HO-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 72,66 (polyglycérol : T_{1,3}, HO-CH₂-CHOH-CH₂-O-CH₂ et T_{1,2}, HO-CH₂-CHOH-CH₂-O-CH), 73,95 (polyglycérol : T_{1,3}, HO-CH₂-CHOH-CH₂-O-CH₂ et T_{1,2}, HO-CH₂-CHOH-CH₂-O-CH), 74,27 (L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CH_{OR'}-CH₂-OR'), 77,48 (T _{β} , HO-CH₂-CH_{OR'}-CH₂-OH), intégration des chaînes capryloyles: $\delta = 15,34$ (-CH₃), 24,16 (-CH₂-CH₃), 26,47 (-CH₂-CH₂-COOR'), 30,35 (-CH₂-CH₂-), 33,27 (-CH₂-CH₂-CH₃), 35,46 (-CH₂-COOR'), 174,68-175,48 (-COOR')

Pelargoyl poly(glycérol-succinate) (PG_{1,9}S₁C₉_{0,1}) :

RMN ¹H (CD₃OD, 300 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 2,71$ (m, -CH₂-COOH), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 3,50-3,71$ (m, CH₂), 3,88 (T _{α} , HO-CH₂-CH_{OH}-CH₂-OR'), 4,13 (L _{$\alpha\alpha$} , HO-CH₂-CH_{OH}-CH₂-OR'), 4,99 (T _{β} , HO-CH₂-CH_{OR'}-CH₂-OH, L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CH_{OR'}-CH₂-OR'), 5,25 (D, RO-CH₂-CH_{OR'}-CH₂-OR'), intégration des

chaînes perlagoyles: $\delta = 0,89$ (t, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), $1,30$ (m, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-$, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CH}_3$), $1,60$ ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{COOR}'$), $2,37$ ($-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{COOR}'$)

RMN ^{13}C (CD_3OD , 300 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 30,51$ ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{COOH}$), $30,51$ ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{COOR}'$), $174,05-175,50$ ($-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{O}}\text{OR}'$), $176,78$ ($-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{O}}\text{OH}$), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 62,05$ ($\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CHOR}-\text{CH}_2-\text{OR}'$), $62,22$ (T_{β} , $\text{HO}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CHOR}'-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{OH}$), $63,04$ (D , $\text{RO}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CHOR}'-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{OR}'$), $64,62$ ($\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOR}'-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{OR}'$), $64,92$ (T_{α} , $\text{HO}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OR}'$), $67,02$ ($\text{L}_{\alpha\alpha}$, $\text{R}'\text{O}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CHOH}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{OR}'$), $67,37$ (T_{α} , $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{OR}'$), $68,85$ ($\text{L}_{\alpha\alpha}$, $\text{R}'\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OH}-\text{CH}_2-\text{OR}'$), $70,01$ (D , $\text{R}'\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OR}'-\text{CH}_2-\text{OR}'$), $71,59$ (T_{α} , $\text{HO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OH}-\text{CH}_2-\text{OR}'$), $72,68$ (polyglycérol : $\text{T}_{1,3}$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ et $\text{T}_{1,2}$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}$), $73,97$ (polyglycérol : $\text{T}_{1,3}$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ et $\text{T}_{1,2}$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OH}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{O}-\text{CH}$), $74,31$ ($\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OR}'-\text{CH}_2-\text{OR}'$), $77,47$ (T_{β} , $\text{HO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OR}'-\text{CH}_2-\text{OH}$), intégration des chaînes perlagoyles: $\delta = 15,37$ ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), $24,23$ ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CH}_3$), $26,49$ ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CH}_2-\text{COOR}'$), $30,74$ ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CH}_2-$), $33,43$ ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), $35,46$ ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{COOR}'$), $174,05-175,50$ ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{O}}\text{OR}'$)

Caproyl poly(glycérol-succinate) ($\text{PG}_{1,9}\text{S}_1\text{C}_{10,1}$) :

RMN ^1H (CD_3OD , 300 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 2,71$ (m, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{COOH}$), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 3,50-3,71$ (m, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$), $3,88$ (T_{α} , $\text{HO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OH}-\text{CH}_2-\text{OR}'$), $4,16$ ($\text{L}_{\alpha\alpha}$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OH}-\text{CH}_2-\text{OR}'$), $4,93$ (T_{β} , $\text{HO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OR}'-\text{CH}_2-\text{OH}$, $\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OR}'-\text{CH}_2-\text{OR}'$), $5,25$ (D , $\text{RO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OR}'-\text{CH}_2-\text{OR}'$), intégration des chaînes caproyles: $\delta = 0,90$ (t, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), $1,30$ (m, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CH}_2-$, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CH}_3$), $1,60$ ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CH}_2-\text{COOR}'$), $2,36$ ($-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{COOR}'$)

RMN ^{13}C (CD_3OD , 300 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 30,51$ ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{COOH}$), $30,51$ ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{COOR}'$), $174,64-175,37$ ($-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{O}}\text{OR}'$), $176,71$ ($-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{O}}\text{OH}$), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 62,04$ ($\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CHOR}-\text{CH}_2-\text{OR}'$), $62,21$ (T_{β} , $\text{HO}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CHOR}'-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{OH}$), $63,02$ (D , $\text{RO}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CHOR}'-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{OR}'$), $64,62$ ($\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOR}'-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{OR}'$), $64,92$ (T_{α} , $\text{HO}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OR}'$), $67,01$ ($\text{L}_{\alpha\alpha}$, $\text{R}'\text{O}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{CHOH}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{OR}'$), $67,38$ (T_{α} , $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{OR}'$), $68,83$ ($\text{L}_{\alpha\alpha}$, $\text{R}'\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OH}-\text{CH}_2-\text{OR}'$), $70,00$ (D , $\text{R}'\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OR}'-\text{CH}_2-\text{OR}'$), $71,58$ (T_{α} , $\text{HO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OH}-\text{CH}_2-\text{OR}'$), $72,67$ (polyglycérol : $\text{T}_{1,3}$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ et $\text{T}_{1,2}$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}$), $73,98$ (polyglycérol : $\text{T}_{1,3}$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ et $\text{T}_{1,2}$, $\text{HO}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OH}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{O}-\text{CH}$), $74,31$ ($\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO}-\text{CH}_2-$

$\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), 77,49 (T_β , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OH}$), intégration des chaînes caproyles: $\delta = 15,36$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 24,25 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), 26,53 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-COOR}'$), 30,66 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2-$), 31,04 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 35,46 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOR}'$), 174,64-175,37 ($-\underline{\text{C}}\text{OOR}'$)

Lauroyl poly(glycérol-succinate) (PG_{1,9}S₁C12_{0,1}):

RMN ¹H (CD₃OD, 300 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 2,66$ (m, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOH}$), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 3,51\text{-}3,70$ (m, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 3,87 (T_α , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-OR}'$), 4,11 ($L_{\alpha\alpha}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-OR}'$), 4,85 (T_β , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OH}$, $L_{\alpha\beta}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), 5,25 (D, $\text{RO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), intégration des chaînes lauroyles: $\delta = 0,91$ (t, $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1,30 (m, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2-$, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), 1,60 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-COOR}'$), 2,32 ($-\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOR}'$)

RMN ¹³C (CD₃OD, 300 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 30,50$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOH}$), 30,50 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOR}'$), 174,68-175,48 ($-\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{OOR}'$), 176,83 ($-\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{OOH}$), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 62,04$ ($L_{\alpha\beta}$, $\text{HO-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR-CH}_2\text{-OR}'$), 62,22 (T_β , $\text{HO-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OH}$), 63,02 (D, $\text{RO-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OR}'$), 64,62 ($L_{\alpha\beta}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OR}'$), 64,94 (T_α , $\text{HO-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-OR}'$), 67,02 ($L_{\alpha\alpha}$, $\text{R}'\text{O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OR}'$), 67,39 (T_α , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-OR}'$), 68,83 ($L_{\alpha\alpha}$, $\text{R}'\text{O-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-OR}'$), 70,00 (D, $\text{R}'\text{O-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), 71,58 (T_α , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-OR}'$), 72,66 (polyglycérol : $T_{1,3}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-O-CH}_2$ et $T_{1,2}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-O-CH}$), 73,95 (polyglycérol : $T_{1,3}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-CH}_2$ et $T_{1,2}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-CH}$), 74,27 ($L_{\alpha\beta}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), 77,48 (T_β , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OH}$), intégration des chaînes lauroyles: $\delta = 15,31$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 17,96 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), 24,25 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-COOR}'$), 26,52 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 31,15 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2-$), 33,52 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 35,44 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOR}'$), 174,60-175,75 ($-\underline{\text{C}}\text{OOR}'$)

Myristoyl poly(glycérol-succinate) (PG_{1,9}S₁C14_{0,1}):

RMN ¹H (CD₃OD, 300 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 2,66$ (m, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOH}$), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 3,51\text{-}3,70$ (m, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 3,87 (T_α , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-OR}'$), 4,11 ($L_{\alpha\alpha}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-OR}'$), 4,85 (T_β , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OH}$, $L_{\alpha\beta}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), 5,25 (D, $\text{RO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), intégration des chaînes myristoyles: $\delta = 0,89$ (t, $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1,30 (m, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2-$, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), 1,60 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-COOR}'$), 2,34 ($-\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOR}'$)

RMN ^{13}C (CD_3OD , 300 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 30,50$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOH}$), $30,50$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOR}'$), $174,68\text{-}175,48$ ($-\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{-COOR}'$), $176,83$ ($-\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{-COOH}$), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 62,04$ ($\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHOR-CH}_2\text{-OR}'$), $62,22$ (T_{β} , $\text{HO-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHOR}'\text{-CH}_2\text{-OH}$), $63,02$ (D , $\text{RO-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), $64,62$ ($\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO-CH}_2\text{-CHOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), $64,94$ (T_{α} , $\text{HO-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OR}'$), $67,02$ ($\text{L}_{\alpha\alpha}$, $\text{R}'\text{O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OR}'$), $67,39$ (T_{α} , $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OR}'$), $68,83$ ($\text{L}_{\alpha\alpha}$, $\text{R}'\text{O-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-OR}'$), $70,00$ (D , $\text{R}'\text{O-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), $71,58$ (T_{α} , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-OR}'$), $72,66$ (polyglycérol : $\text{T}_{1,3}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-O-CH}_2$ et $\text{T}_{1,2}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-O-CH}$), $73,95$ (polyglycérol : $\text{T}_{1,3}$, $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-CH}_2$ et $\text{T}_{1,2}$, $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-CH}$), $74,27$ ($\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), $77,48$ (T_{β} , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OH}$), intégration des chaînes myristoyles: $\delta = 15,36$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $24,25$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), $26,53$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-COOR}'$), $30,66$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-}$), $31,04$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), $35,46$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOR}'$), $174,64\text{-}175,37$ ($-\underline{\text{C}}\text{OOR}'$)

Palmitoyl poly(glycérol-succinate) ($\text{PG}_{1,9}\text{S}_{1,1}\text{C}_{16_{0,1}}$) :

RMN ^1H (CD_3OD , 300 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 2,65$ (m, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOH}$), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 3,51\text{-}3,70$ (m, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), $3,87$ (T_{α} , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-OR}'$), $4,11$ ($\text{L}_{\alpha\alpha}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-OR}'$), $4,85$ (T_{β} , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OH}$, $\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), $5,25$ (D , $\text{RO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), intégration des chaînes palmitoyles: $\delta = 0,89$ (t, $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $1,30$ (m, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), $1,60$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-COOR}'$), $2,34$ ($-\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOR}'$)

RMN ^{13}C (CD_3OD , 300 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 30,50$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOH}$), $30,50$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOR}'$), $174,68\text{-}175,35$ ($-\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{-COOR}'$), $176,83$ ($-\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{-COOH}$), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 62,04$ ($\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHOR-CH}_2\text{-OR}'$), $62,22$ (T_{β} , $\text{HO-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHOR}'\text{-CH}_2\text{-OH}$), $63,02$ (D , $\text{RO-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), $64,62$ ($\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO-CH}_2\text{-CHOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), $64,94$ (T_{α} , $\text{HO-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OR}'$), $67,02$ ($\text{L}_{\alpha\alpha}$, $\text{R}'\text{O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OR}'$), $67,39$ (T_{α} , $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OR}'$), $68,83$ ($\text{L}_{\alpha\alpha}$, $\text{R}'\text{O-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-OR}'$), $70,00$ (D , $\text{R}'\text{O-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), $71,58$ (T_{α} , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-OR}'$), $72,66$ (polyglycérol : $\text{T}_{1,3}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-O-CH}_2$ et $\text{T}_{1,2}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-O-CH}$), $73,95$ (polyglycérol : $\text{T}_{1,3}$, $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-CH}_2$ et $\text{T}_{1,2}$, $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-CH}$), $74,27$ ($\text{L}_{\alpha\beta}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), $77,48$ (T_{β} , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OH}$), intégration des chaînes palmitoyles: $\delta = 15,36$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$), $24,25$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), $26,53$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-COOR}'$), $30,66$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-}$), $31,04$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), $35,46$ ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOR}'$), $174,64\text{-}175,53$ ($-\underline{\text{C}}\text{OOR}'$)

Stéaroyl poly(glycérol-succinate) (PG_{1,9}S₁C18_{0,1}) :

RMN ¹H (CD₃OD, 300 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 2,68$ (m, -CH₂-COOH), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 3,50-3,71$ (m, CH₂), 3,87 (T _{α} , HO-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 4,11 (L _{$\alpha\alpha$} , HO-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 4,85 (T _{β} , HO-CH₂-CHOR'-CH₂-OH, L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CHOR'-CH₂-OR'), 5,25 (D, RO-CH₂-CHOR'-CH₂-OR'), intégration des chaînes Stéaroyles: $\delta = 0,89$ (t, -CH₃), 1,30 (m, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₃), 1,60 (-CH₂-CH₂-COOR'), 2,32 (-CH₂-CH₂-COOR')

RMN ¹³C (CD₃OD, 300 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 30,50$ (-CH₂-COOH), 30,50 (-CH₂-COOR'), 174,68-175,48 (-CH₂-COOR'), 176,83 (-CH₂-COOH), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 62,04$ (L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CHOR'-CH₂-OR'), 62,22 (T _{β} , HO-CH₂-CHOR'-CH₂-OH), 63,02 (D, RO-CH₂-CHOR'-CH₂-OR'), 64,62 (L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CHOR'-CH₂-OR'), 64,94 (T _{α} , HO-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 67,02 (L _{$\alpha\alpha$} , R'O-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 67,39 (T _{α} , HO-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 68,83 (L _{$\alpha\alpha$} , R'O-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 70,00 (D, R'O-CH₂-CHOR'-CH₂-OR'), 71,58 (T _{α} , HO-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 72,66 (polyglycérol : T_{1,3}, HO-CH₂-CHOH-CH₂-O-CH₂ et T_{1,2}, HO-CH₂-CHOH-CH₂-O-CH), 73,95 (polyglycérol : T_{1,3}, HO-CH₂-CHOH-CH₂-O-CH₂ et T_{1,2}, HO-CH₂-CHOH-CH₂-O-CH), 74,27 (L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CHOR'-CH₂-OR'), 77,48 (T _{β} , HO-CH₂-CHOR'-CH₂-OH), intégration des chaînes Stéaroyles: $\delta = 15,36$ (-CH₃), 24,25 (-CH₂-CH₃), 26,53 (-CH₂-CH₂-COOR'), 30,66 (-CH₂-CH₂-), 31,04 (-CH₂-CH₂-CH₃), 35,46 (-CH₂-COOR'), 174,64-175,47 (-COOR')

4 Propriétés physiques, physico-chimiques et fonctionnelles

4.1 Mesure de la tension superficielle

La mesure de la tension superficielle par étirement de films liquides *via* la technique de la lame de Wilhelmy se fait suivant la norme NF ISO 304 406 (Chapitre I : Partie expérimentale 4.2).

4.2 Le pouvoir moussant

Le pouvoir moussant est défini par la stabilité de la mousse et la moussabilité. La mesure du pouvoir moussant se fait suivant le test de Ross-Miles et la norme NF T 73-404 406 (Chapitre I : Partie expérimentale 4.3).

4.3 Le pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant est défini par la norme NF T 73-406 (Chapitre I : Partie expérimentale 4.3).

4.4 Le pouvoir solubilisant

Les tests de solubilisations ont été menés à température ambiante en utilisant diverses concentrations d'oligoesters surfactifs (de 1 g L⁻¹ à 50 g L⁻¹).

Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec deux composés commerciaux Oramix CG110 et Cremophor CO40.

Trois colorants hydrophobes ont été choisis (le jaune au gras W1201, le rouge disperse 13 et le rouge Soudan 7B). Les poudres des colorants ont été ajoutées aux solutions de surfactifs à pH 6,3 ± 0,1 jusqu'à saturation de ces dernières et le tout a été mis sous agitation mécanique pendant 3 heures.

Les dispersions ont été filtrées sur des filtres de nylon de 0,45 µm (VWR). Les spectres UV correspondant ont été enregistrés à des longueurs spécifiques (435 nm pour le jaune au gras W1201, 525 nm pour le rouge disperse 13 et 536 nm pour le rouge Soudan 7B) afin de déterminer la concentration de colorants solubilisés dans les solutions filtrées.

Des courbes de calibrations pour les surfactifs à ces trois longueurs d'ondes et pour les colorants à de nombreuses concentrations ont été utilisées (Tableau 30) avec la formule donnée par l'équation 5 dans laquelle C est le coefficient donnant la concentration de colorant en fonction de l'absorbance.

$$[\text{colorant}] = \frac{\text{Absorbance}}{C} \quad (\text{III.5})$$

Tableau III.30. Différents coefficients donnant la concentration de colorant en fonction de l'absorbance

| Nom | Abréviation | Coefficient, C (l mg ⁻¹) |
|----------------------------|-------------|---|
| Rouge disperse 13 | R13 | 0,087 |
| Rouge Soudan 7B | RS | 0,080 |
| Jaune au gras W1201 | Jaune | 0,116 |

Cette méthode est dérivée de celle décrite par Kunz *et al.*²⁵.

5 Études environnementales

5.1 La biodégradabilité

Les tests de biodégradabilité ont été réalisés en suivant la norme OCDE 301F de la même manière que celle décrite précédemment (Chapitre I : Partie expérimentale 6.).

Références bibliographiques

- 1 P. Le Perchec, *Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection*, CNRS Éd., Nathan (Paris), **2002**
- 2 a) R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 181
b) B. I. Lemon, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12886
c) S. Hecht, J.-M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 74
d) C. J. Hawker, J.-M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4375
e) M. Kawa, J.-M. J. Fréchet, *J. Chem. Mater.* **1998**, 10, 286
f) K. W. Pollak, J. W. Leon, J. M. J. Fréchet, M. Maskus, H. D. Abruna, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 30
g) D.L. Jiang, T. Aida, *Nature* **1997**, 388, 454
h) M.S. Wendland, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1389
i) C.B. Gorman, J. C. Smith, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 60
j) C.B. Gorman, J. C. Smith, M. W. Hager, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9958
- 3 a) S.R. Meyers, F.S. Juhn, A.P. Griset, N.R. Luman, M.W. Grinstaff, Anionic Amphiphilic Dendrimers as Antibacterial Agents, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130 (44), 14444-14445
b) N. Pasquier, H. Keul, E. Heine, M. Moeller, B. Angelov, S. Linser, R. Willumeit, *Macromolecules Biosci.*, **2008**, 8, 903
- 4 a) S. Gupta, M. K. Pandey, K. Levon, R. Haag, A. C. Watterson, V. S. Parmar, S. K. Sharma, *Macromolecules Chem. Phys.*, **2010**, 211, 239
b) R. Pignatello, V. Panto, L. Basile, G. Impallomeni, A. Ballistreri, V. Pistara, E. F. Craparo, G. Puglisi, *Macromolecules Chem. Phys.*, **2010**, 211, 1148
c) A. Shaha, S. Ramakrishnan, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2009**, 47, 80
- 5 K. C. Cheng, T. H. Chuang, T. H. Tsai, W. J. Guo, W. F. Su, *Eur. Polym. J.*, **2008**, 44, 2998
- 6 B. M. Budhlall, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, A. Klein, M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2001**, 39, 3633
- 7 a) M. L. Rath, W. R. Hlavac, *US Pat. 5 972 322*, **1999**
b) G.S. Axelrod, A. Gajria, *US Pat. 7 959 905*, **2011**
c) C. Luciw, J.J. Dalton, *US Pat. 7 981 851*, **2011**

- 8 E. Manev, R. J. Pugh, *J. Colloid. Interface Sci.*, **1992**, 151, 505
- 9 K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, in *Surfactants and polymers in aqueous solution*, ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2002**, 442
- 10 a) J.-L. Salager, L. Choplin, *Mousses : Formation, formulation et propriétés*, Éd. Techniques de l'Ingénieur (Paris), **2008**
b) A. Cervantes-Martínez, A. Maldona, *J. Phys. Condens. Matter*, **2007**, 19, 1
- 11 Everett, D. H. in *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II, Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*, PAC, **1972**, 31, 612
- 12 a) J. Aracil, M. Martinez, N. Sanchez, A. Corma, *Zeolites*, **1992**, 12, 233
b) Z. Chen, J. Zhong, Esterification on zeolites, *Sci. China, Ser. B.*, **1989**, 37, 769
c) G. Geismer, Chemical reactions involving the activity of Faujasites. *Fortschr. Miner.*, **1987**, 65, 115
d) E. Santacesaria, D. Gelosa, P. Danise, S. Carra, *J. Catal.*, **1983**, 83, 427
- 13 a) W.W. Christie, *Advances in Lipid Methodology – Two*, Ed. W.W. Christie, Oily Press, Dundee, **1993**, 69
b) H.S. Bevinakatti, A.G. Waite, Surfactant compounds, *PCT/GB2005/004014*, **2005**
- 14 Y.X. Yang, W.H. Lu, J.L. Cai, Y. Hou, S.Y. Ouyang, W.C. Xie, R.A. Gross, *Macromolecules*, **2011**, 44 (7), 1977-1985
- 15 a) R. Indira, T. Tamizharuvi, V. Jaisankar, *Int. J. Adv. Sci. Tech. Res.*, **2012**, 4, 221
b) J.J. Hostynek, H.I. Maibach, *Cosmet Toiletries*, **2002**, September 2002 issue, 32
c) Rapport de l'agence européenne de médecine (EMA), Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents, **2002**
- 16 A.L. Cardoso, S.C.G. Neves, M.J. da Silva, *Energies*, **2008**, 1, 79
- 17 a) Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 245, 132
b) J.M. Marchetti, A.F. Errazu, *Biomass Bioenerg.*, **2008**, 32, 892
c) M. Tomida, T. Nakato, S. Matsunami, T. Kakuchi, *Polymer*, **1997**, 38, 4733
- 18 a) M.N. Belgacem, A. Gandini, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Éd. Elsevier (Oxford, Royaume-Uni), **2008**, 166
b) T.J. Williams, Thermal polymerization of dicyclopentadiene, *US Pat. 5691432*, **1997**
c) P. Fuertes, H. Wyart, Method for preparing diahydrohexitol diester compositions, *US Pat. 0116101*, **2012**

- d) B.J. Vondruska, P. Frank, A. Wu, Ester Compounds For Use In Personal Care Products, *US Pat.* 0195035, **2011**
- 19 J.R. Kanicky, A.F. Ponatowski, N.R. Mehta et D.O. Shah, *Langmuir*, **2000**, 16, 172
- 20 a) X. Guo, A.A. Abdala, B.L. May, S.F. Lincoln, S.A. Khan, R.K. Prud'homme, *Polymer*, **2006**, 47, 2976
- b) K. Abou Saleh, *Caractérisation de la collerette du champagne : Relations entre les propriétés optiques de la couche d'adsorption, la stabilité des bulles et l'étendue de la collerette*, Thèse de l'Université Reims Champagne-Ardenne, **2007**
- c) G.M. Nishioka, S. Ross, M. Whitworth, *J. Colloid Interface Sci.*, **1983**, 95, 435
- d) A.D. Ronteltap, A. Prins, *Coll. Surf.*, **1990**, 47, 285
- e) A.D. Ronteltap, B.R. Damsté, M. De Gee, A. Prins, *Coll. Surf.*, **1990**, 47, 269
- f) V. Bergeron, Measurement of forces and structure between fluid interfaces, *Curr. Opin. Colloid In.*, **1999**, 4 (4), 249-255
- 21 a) M. Ash, I. Ash, *Handbook of green chemicals*, 2nd Ed., Synapse Information Ressource Inc., **2004**
- b) P. Bauduin G. Masutani, M.K. Stenstrom, *A review of surface tension measuring techniques, surfactants and their implications for oxygen transfer in wastewater treatment plants*, Water Resources Program, School of Engineering and Applied Science, University of California, Los Angeles, **1984**
- 22 C.L. Webber III, J.W. Shrefler, L.P. Brandenberger, M.J. Taylor, L.K. Carrier, D.K. Shannon, *Int. J. Veg. Sci.*, **2010**, 17, 37
- 23 P. Koenraad, A. Braber, Use of nonanoic acid as an antimicrobial agent, in particular an antifungal agent, WIPO Pat. WO/2001/032020, **2001**
- 24 H. Pohl, J.L.F. Kock, V.S. Thibane, *Antifungal free fatty acids: A Review, Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*, Éd. A. Méndez-Vilas (Badajoz, Espagne), **2011**
- 25 P. Bauduin, A. Renoncourt, A. Kopf, D. Touraud, W. Kunz, *Langmuir*, **2005**, 21, 6769

Chapitre IV

Les lauroyles poly(glycérol-acide succinique-comonomère)

| | |
|--|-----|
| Introduction | 239 |
| 1 Synthèses et caractéristiques structurales des lauroyles poly(glycérol-acide succinique-comonomère) | 239 |
| 1.1 Les solvants copolymérisables | 239 |
| 1.2 Les synthèses réalisées | 242 |
| 1.3 Point de gel..... | 243 |
| 1.4 Influence des comonomères sur les caractéristiques structurales des PGSCX..... | 244 |
| 2 Relations structure-propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des PGSCX | 247 |
| 2.1 Les propriétés physico-chimiques | 248 |
| 2.2 Les propriétés fonctionnelles des PGSCX | 250 |
| Conclusion | 253 |
| Partie expérimentale | 255 |
| Références bibliographiques | 261 |

Introduction

Les lauroyles poly(glycérol-acide succinique), ont pu être synthétisés sans solvant et sans ou avec catalyseur. Ces derniers ont montré des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles intéressantes comparables à celles de produits de références et de bonnes propriétés de solubilisation micellaire. Dans le chapitre précédent, l'homogénéité des mélanges a été accrue et les temps de synthèse ainsi que les températures ont été diminués. Cependant, l'homogénéité des mélanges n'était pas parfaite et des problèmes de solubilités partielles sont apparus. Dans le cadre d'un développement durable de ces molécules bio-sourcées, nous nous sommes donc tournés vers l'utilisation de monomères bio-sourcés permettant de jouer le rôle de solvant tout en étant copolymérisés *i.e.* des solvants copolymérisables. Ceci nous permet de limiter l'ajout d'auxiliaires et de faire une économie d'atomes (chimie verte¹).

L'objectif principal de ces nouvelles méthodes de synthèse est de parfaire l'homogénéité des mélanges réactionnels, tout en améliorant les propriétés physico-chimiques (CMC et γ_{CMC}) et fonctionnelles (pouvoirs mouillant et moussant) des lauroyles poly(glycérol-succinate) obtenus en synthèses catalysées. L'unique voie de synthèse portera sur l'utilisation de solvants copolymérisables divers avec pour base une réaction utilisant de l'acide laurique comme chaîne acyle. Les oligoesters issus de ces réactions sont des lauroyles poly(glycérol-succinate-comonomère), notés PGSCX (X étant le comonomère). Dans cette partie de l'étude, les PGSC et PGSCX ont été caractérisés par suivi des indices d'acide, RMN ¹³C et ¹H ainsi qu'en CES. Enfin, les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles (pouvoirs moussant et mouillant) ainsi que les biodégradabilités ont été évaluées.

1 Synthèses et caractéristiques structurales des lauroyles poly(glycérol-succinate-comonomère)

1.1 Les solvants copolymérisables

Définition et utilisations

Avant de pouvoir définir clairement ce qu'est un solvant copolymérisable, les notions d'hydrotrope, de solvotrope et de solvant sont à déterminer.

Un hydrotrope² est un composé qui solubilise les molécules hydrophobes dans des solutions aqueuses. Les hydrotropes sont constitués typiquement d'une partie hydrophile et d'une partie

hydrophobe (comme les surfactifs), mais ces parties constituantes sont en général trop courtes pour amener ces molécules à s'auto-agréger spontanément. Les hydrotropes n'ont pas de concentration critique au delà de laquelle l'auto-agrégation a lieu, contrairement aux tensioactifs caractérisés par une concentration micellaire critique CMC (ou vésiculaire CVC). Un solvotrope est un composé qui solubilise d'autres composés dans des solvants.

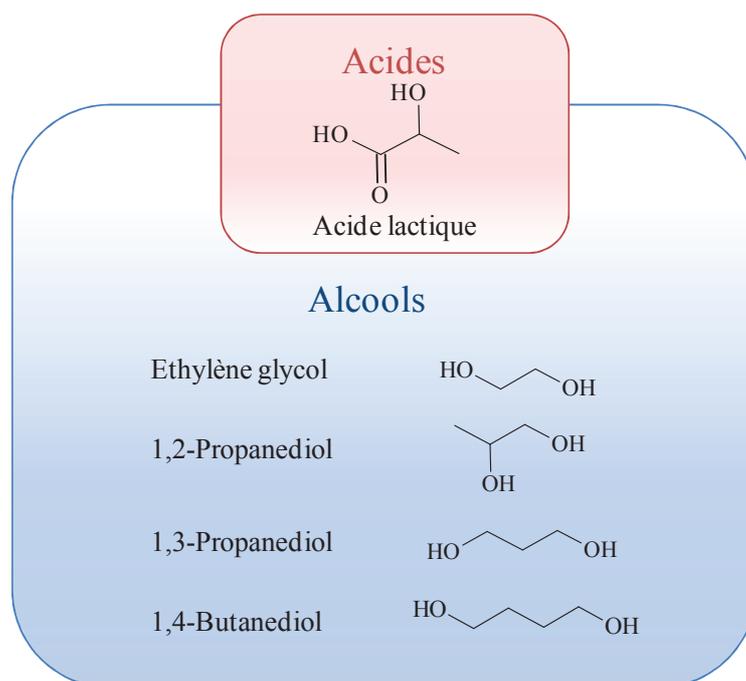
Enfin, selon l'Institut National de Recherche et Sécurité³ (INRS), un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. Dans le cas d'un solvant des parties hydrophiles et hydrophobes ne sont pas clairement définies du fait de la petite taille de la molécule ou n'existent tout simplement pas.

Les solvants copolymérisables⁴ sont donc des solvants qui copolymérisent avec le polymère ou l'oligomère en croissance et n'a donc pas besoin d'être recyclé par la suite. Ces solvants sont utilisés dans le domaine des polymères et sont classés en fonction de leur mode de polymérisation *i.e.* radicalaire (ex. le styrène) ou non-radicalaire (ex. ϵ -caprolactone).

Les différents solvants copolymérisables sélectionnés

Sept comonomères différents ont été choisis pour servir de solvants copolymérisables dans cette étude (Figure 1). Du fait de leurs masses molaires relativement faibles, il est difficile d'associer ces synthons sélectionnés à des solvotropes (glycérotrope dans le cas présent). En effet, ils ne possèdent pas de parties hydrophiles et lipophiles assez distinctes et étendues pour être considérés comme tels. Ces molécules sont donc associées à des solvants pouvant éventuellement modifier la structure du polymère. Les solvants copolymérisables sont des molécules permettant de faire réagir plus facilement deux phases peu miscibles (phases dites grasses et hydrophiles), de ne former qu'une seule phase lors de leur ajout et qui copolymérisent avec les composés en présence. Dans le cas présent, le but est d'hydrophober les poly(glycéro-succinate) et/ou de rendre plus polaires les chaînes grasses.

Comme le montre cette figure, les composés sont discriminés par les fonctions qu'ils portent. Il y a tout d'abord des fonctions alcools qui peuvent réagir avec les fonctions acides ou être éthérifiées. Il sera notamment intéressant de voir si ces derniers ont un impact sur l'indice d'acide. Viennent ensuite les acides. Ces derniers réagissent uniquement avec les fonctions alcools (majoritaires dans le mélange) et peuvent contribuer à augmenter l'indice d'acide.


Figure IV.1. Solvants copolymérisables sélectionnés

Les noms, abréviations, sources et applications des comonomères sont reportés au tableau 1.

Tableau IV.1. Nom, abréviation, sources et applications des comonomères

| Nom courant | Abréviation (X) | Source(s) | | Application(s) |
|------------------------|-----------------|---|--|--|
| | | Biochimique | Pétrochimique | |
| Acide lactique | L | Fermentation ⁵ | / | Additif alimentaire (E270), Polymère (PLA ^{6,a}) |
| Éthylène glycol | E | Hydrogénolyse catalytique ⁷ , Déshydratation, oxydation du bio-éthanol | Ouverture de l'oxyde d'éthylène | Antigel ⁸ , Polymère (PET ^b) |
| 1,2-propanediol | P1,2 | Transformation du glycérol ⁹ | Transformation de composés pétrochimiques ¹⁰ | Additif alimentaire (E1520), Antigel pour avions ¹¹ |
| 1,3-propanediol | P1,3 | Transformation du glycérol ¹² | / | Polymère (PTT ^{13,c}) |
| 1,4-butanediol | B1,4 | Transformation du bio-acide succinique ¹⁴ | Transformation de l'acétylène, du butadiène ou du <i>n</i> -butane | Polymère (PBS ^{15,d}) |

^a Poly(acide lactique), ^b poly(éthylène-téréphtalate), ^c poly(triméthylène-téréphtalate), ^d poly(butylène-succinate)

1.2 Les synthèses réalisées

Les synthèses présentées ici ont été réalisées avec de l'acide succinique bio-sourcé, des acides gras possédant 12 atomes de carbone, du glycérol et des comonomères servant de solvants copolymérisables. Les synthèses ont toutes été catalysées au moyen d'un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4) et d'acide hypophosphoreux (H_3PO_2). Les composés formés sont des poly(glycérol-succinate-comonomère) notés $PG_\alpha S_\beta C_\gamma X_\Delta$. α , β , γ et Δ sont des rapports molaires ayant pour référence la quantité d'acide succinique, α , étant attribué au glycérol (G), β , à l'acide succinique (S), γ , au type chaîne grasse en présence et Δ au comonomère (X). Dans les réactions exposées ici, les chaînes sont de type lauroyles, les rapports molaires glycérol/acide succinique (Gly/Succ) sont tous de 1,9. Par conséquent, $\alpha = 1,9$ et $\beta = 1$, d'où un nom générique $PG_{1,9}S_1C_{12}X_\Delta$. Si $\Delta = 0$, alors les tensioactifs sont des acyles poly(glycerol-succinate), PGSC et si $\Delta > 0$ alors les surfactifs sont des acyles poly(glycerol-succinate-solvant), PGSCX.

Toutes les synthèses permettant de comparer les comonomères entre eux ont été réalisées à 150 °C pendant 60 min à pression atmosphérique suivies de 30 min à 250 mbar et catalysé par le couple d'acide H_2SO_4 / H_3PO_2 (2:1) à 1,5 m% / mSucc comme dans le chapitre précédent (Chapitre III 2.2.1).

Il est à noter que les temps de synthèses des expériences concernant les variations de la quantité d'acide lactique ont duré 75 min (60 min à pression atmosphérique et 15 min sous vide)

Le tableau 2 rapporte les différentes compositions utilisées pour les synthèses. Les comonomères (X) ont été utilisés à 0,3 équivalent molaire par rapport à l'acide succinique (X/Succ). Dans le cas des réactions faisant intervenir de l'acide lactique, 0,1, 0,3 et 0,5 équivalents molaires ont été utilisés. Il est à noter que ces quantités sont faibles par rapport aux quantités normalement utilisées dans le cas de solvants.

Tableau IV.2. Rapports molaires des groupes succinates (Succ), glycéryl (Gly), des chaînes acyles (Ch) et des solvants copolymérisables (X) et des temps sous vide (min) utilisés pour les synthèses d'oligomères de lauroyle poly(glycérol-succinate-comonomère) à 150 °C

| Entrée | Abréviations | Comonomère | t | Rapports molaires | | |
|--------|---|-----------------|--------------------|-------------------|---------|--------|
| | | | sous vide (min) | Gly/Succ | Ch/Succ | X/Succ |
| 1 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} L _{0,1} | Acide lactique | 15 | 1,9 | 0,1 | 0,1 |
| 2 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} L _{0,3} | Acide lactique | 15 et 30 | 1,9 | 0,1 | 0,3 |
| 3 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} L _{0,5} | Acide lactique | 15 | 1,9 | 0,1 | 0,5 |
| 4 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} E _{0,3} | Éthylène glycol | 30 | 1,9 | 0,1 | 0,3 |
| 5 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} P1,2 _{0,3} | 1,2-Propanediol | 30 | 1,9 | 0,2 | 0,3 |
| 6 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} P1,3 _{0,3} | 1,3-Propanediol | 30 | 1,9 | 0,3 | 0,3 |
| 7 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} B1,4 _{0,3} | 1,4-Butanediol | 30 | 1,9 | 0,1 | 0,3 |

1.3 Point de gel

Les chapitres précédents (Chapitres II et III) traitaient des possibilités de gélification dans le cas de synthèses non-catalysées et catalysées. Dans le cas des synthèses non-catalysées il avait alors été montré que les rapports de monomère B₃/A₂ ou Gly/Succ (Glycérol/Acide succinique) ainsi que le rapport molaire initial Ch/Succ (ou AR/A₂) influencent grandement le point de gel en fonction de l'avancement de la réaction corrélé au taux de conversion des fonctions acides, P_{COOH}. Dans le cas de ces réactions, il n'y avait pas de gélification possible. Lors de réaction catalysées présentées, des réactions parasites se produisaient. Il s'agissait d'éthérification. L'éthérification conduit à la perte de monomères de type B₃ pour donner des monomères de type B_n avec n strictement supérieur à 3. Ceci changeait donc la fonctionnalité moyenne des monomères arborant des fonctions B (hydroxyles). Il était possible d'observer la formation d'éthers de glycérol (polyglycérol), en RMN ¹³C comme dans la figure 2 et la formation d'autres composés n'avait pu être mise en évidence lors de l'utilisation du couple de catalyseurs H₂SO₄ / H₃PO₂.

Dans les réactions présentées ici, le même phénomène d'éthérification peut être observé en RMN ¹³C et des cas de gélification ont été relevés. Ces derniers se produisent aussi à de plus fortes températures de synthèse (155 °C) ou des temps sous vide plus longs (45 min).

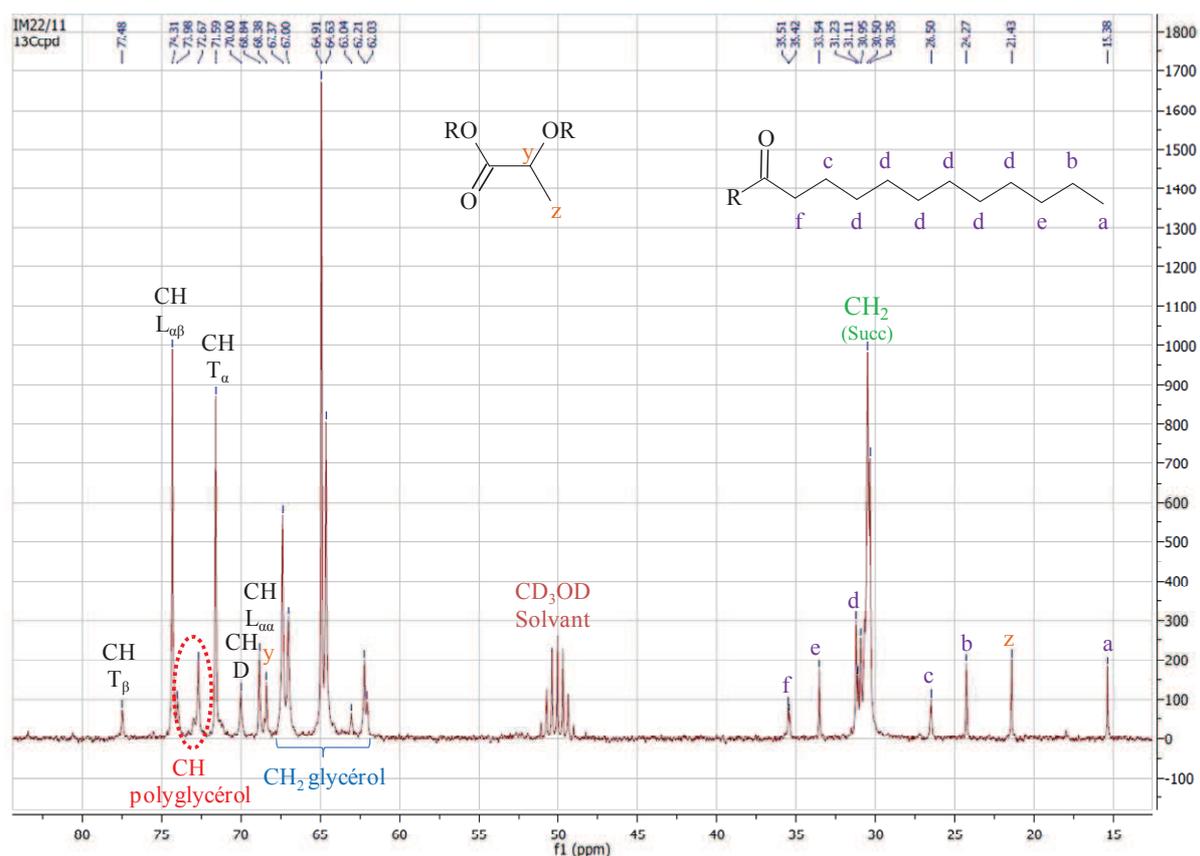


Figure IV.2. Spectre RMN ^{13}C centré sur la zone de 10 à 90 ppm et annoté de $\text{PG}_{1,9}\text{S}_1\text{C}_{120,1}\text{L}_{0,1}$ après 60 min de synthèse à pression atmosphérique et 15 min sous vide. L'intensité des pics est représentée en fonction du déplacement chimique, δ (ppm)

1.4 Influence des comonomères sur les caractéristiques structurales des PGSCX

1.4.1 Influence du type de comonomère

L'influence des solvants copolymérisables sur la structure des PGSC12 a été étudiée. Toutes les réactions ont été menées à 150 °C durant 90 min (60 min à pression atmosphérique puis 30 min sous un vide de 250 mbar). Les rapports molaires comonomère/acide succinique (X/Succ) ont été fixés à 0,3.

Sont rapportés dans le tableau 3 les pourcentages massiques et les pourcentages de conversion des comonomères et dans le tableau 4, l'effet des solvants copolymérisables sur les indices d'acide et les quantités massiques de monomères restants dosés et des molécules formées. Les indices d'acide des produits synthétisés ne présentent pas de différences. Les quantités d'acide laurique et d'acide succinique sont faibles et très semblables à celles de la synthèse de référence, $\text{PG}_{1,9}\text{S}_1\text{C}_{120,1}$.

Tableau IV.3. Pourcentages massiques de comonomères X et taux de conversion des comonomères des synthèses de PGSC12X

| Produit | Co-monomère | Pourcentages massiques (m%) | Taux de conversion (%) |
|---|-----------------|-----------------------------|------------------------|
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | / | 0 | 0 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} L _{0,3} | Acide lactique | 1,37 | 83 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} E _{0,3} | Éthylène glycol | 0,43 | 93 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} P1,2 _{0,3} | 1,2-propanediol | 0,23 | 97 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} P1,3 _{0,3} | 1,3-propanediol | 0,15 | 98 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} B1,4 _{0,3} | 1,4-butanediol | 0,08 | 99 |

Au vu des résultats du tableau 3, il est clair que les diols sont presque entièrement consommés (93-99 %) à la différence de l'acide lactique (83 %). Plus ces derniers sont apolaires et plus ils sont consommés par le milieu réactionnel.

Tableau IV.4. Pourcentages massiques du glycérol (Gly), de l'acide succinique (Succ), de l'acide laurique (C12) et de monolaurine (C12Gly), masses molaires moyennes en nombre (M_n) et indices d'acide (IA) des synthèses de PGSC12X

| Produit | Co-monomère | IA (mg NaOH g ⁻¹ produit) | Succ (m%) | Gly (m%) | C12 (m%) | C12Gly (m%) | M_n (g mol ⁻¹) |
|---|-----------------|--------------------------------------|-----------|----------|----------|-------------|------------------------------|
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | / | 21 | 0,10 | 3,19 | 0,49 | 1,48 | 648 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} L _{0,3} | Acide lactique | 25 | 0,11 | 3,09 | 0,4 | 1,32 | 533 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} E _{0,3} | Éthylène glycol | 21 | 0,08 | 7,09 | 0,41 | 2,02 | 592 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} P1,2 _{0,3} | 1,2-propanediol | 27 | 0,01 | 6,84 | 0,42 | 2,45 | 540 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} P1,3 _{0,3} | 1,3-propanediol | 19 | 0,04 | 7,07 | 0,28 | 2,6 | 525 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} B1,4 _{0,3} | 1,4-butanediol | 25 | 0,13 | 3,92 | 0,54 | 1,57 | 626 |

Les résultats du tableau 4 montrent que l'ajout de diols (éthylène glycol, propylène glycol et 1,4-butanediol) multiplie par deux et plus la quantité de glycérol restante dans le milieu réactionnel à l'exception du cas de 1,4-butanediol. Ces résultats indiquent que ces comonomères remplacent le glycérol dans la chaîne oligoester et estérifient l'acide succinique et les acides gras. Dans le cas de l'ajout de fonctions acides carboxyliques (acide lactique) la quantité finale de glycérol est légèrement plus basse que celle de la synthèse de référence mais reste tout de même très semblable. La réaction la plus semblable à celle de référence est celle du mélange $PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}L_{0,3}$ du point de vue de la composition. Une analogie peut être faite entre quantité de glycérol restante et la quantité de monolaurine en fin de synthèse. Ces deux valeurs suivent les mêmes tendances. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'une quantité de glycérol libre plus importante va engendrer plus d'esters gras par estérification ou transestérification.

Les masses molaires moyennes en nombre ont été évaluées par CES, les quantités et les longueurs de chaînes grasses étant les mêmes. L'ajout de solvants copolymérisables influence aussi la taille de l'oligomère. Les masses des oligoesters moyens issus des synthèses les utilisant sont toujours plus faibles que la masse du produit de référence ($PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}$). Seule la synthèse dans laquelle le 1,4-butanediol est utilisé donne une masse molaire moyenne proche de celle de $PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}$. L'utilisation de l'acide lactique donne la plus petite masse moyenne en dépit de compositions semblables en monomères. Ce phénomène est sûrement dû à la formulation initiale de l'acide lactique qui contient 15 % d'eau en moyenne. Ceci tend à limiter la polymérisation au moins en début de réaction.

1.4.2 Influence de la quantité d'acide lactique

Nous avons fait varier les concentrations d'acide lactique dans les réactions avec des rapports molaires X/Succ allant de 0,1 à 0,5. Ce comonomère est abondant, bon marché et typiquement bio-sourcé d'où son intérêt.

Les synthèses ont été réalisées à 150 °C pendant 75 min (60 min à pression atmosphérique et 15 min sous un vide de 250 mbar). Les résultats des analyses de CES, de CPG et d'indices d'acide pour ces synthèses sont reportés au tableau 5. Les indices d'acide des produits montrés sur le tableau ne présentent pas de différences remarquables. L'évolution de la masse moyenne en fonction de la quantité d'acide lactique incorporé est liée à l'augmentation

progressive de la quantité solvant. La masse molaire moyenne du mélange d'oligoesters baisse globalement avec l'augmentation de la quantité d'acide lactique. La masse moyenne la plus petite est celle obtenue avec l'incorporation de l'acide lactique à 0,5 équivalent molaire. Encore une fois, ceci peut être dû à la formulation de l'acide lactique introduit dans le milieu (masse sèche du réactif = 85 %). Les résultats CPG donnant la quantité massique résiduelle d'acide lactique (m%) et le taux de conversion (%) montrent que plus il y a d'acide lactique dans le milieu et plus les taux de conversion de ce dernier sont importants. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'acide lactique puisse aussi aider à autocatalyser la réaction au même titre qu'un autre acide même si ce dernier est faible ($pK_a(\text{acide lactique}) = 3,86$ à $20\text{ }^\circ\text{C}$).

Tableau IV.5. Indices d'acide (IA), pourcentages massiques de comonomères X et taux de conversion des comonomères et masses moyennes en nombre (M_n) des produits avec différentes quantités d'acide lactique en comparaison avec les résultats obtenus pour $PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}$

| Produit | Quantité d'acide lactique (X/Succ) | IA (mg NaOH g ⁻¹ produit) | Acide lactique (m%) | Acide lactique (%) | M_n (g mol ⁻¹) |
|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------|------------------------------|
| $PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}$ | 0,0 | 21,28 | 0 | 0 | 531 |
| $PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}L_{0,1}$ | 0,1 | 22,99 | 0,86 | 74 | 494 |
| $PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}L_{0,3}$ | 0,3 | 22,33 | 2,02 | 79 | 508 |
| $PG_{1,9}S_1C_{12,0,1}L_{0,5}$ | 0,5 | 24,38 | 2,47 | 85 | 434 |

2 Relations structure-propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des PGSCX

Les lauroyles poly(glycérol-succinate) sont des oligoesters qui ont montré des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles intéressantes. Dans cette partie de l'étude, nous nous sommes concentrés sur l'influence de l'ajout de comonomères sur les différentes propriétés des oligoesters ayant pour base les poly(glycérol-succinate). Aucune des lauroyles poly(glycérol-succinate-comonomère) synthétisés n'a montré de point de Krafft, d'insolubilité partielle ou de point de trouble dans la gamme de température allant de $0\text{ }^\circ\text{C}$ à $100\text{ }^\circ\text{C}$ et dans les concentrations utilisées. Les propriétés physico-chimiques ont été évaluées par tensiométrie en utilisant la technique de la lame de Wilhelmy.

2.1 Les propriétés physico-chimiques

Influence du type de comonomère

L'influence du type de comonomère a été étudiée du point de vue physico-chimique pour des synthèses de 90 min. Les résultats associés à la CMC et à γ_{CMC} sont reportés au tableau 6. Les CMC sont encore exprimées en mg l^{-1} pour les mêmes raisons que celles exprimées précédemment *i.e.* cette unité est issue de l'expérimentation directe, sans modification et n'est pas dépendant des valeurs données par la CES.

Tableau IV.6. Propriétés physico-chimiques (CMC et γ_{CMC}) des lauroyles poly(glycéro-succinate-comonomère)

| Produit | Comonomère | CMC (mg l^{-1}) | γ_{CMC} (mN m^{-1}) |
|---|-----------------|-------------------------------|---|
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | / | 699,2 | 30,4 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} L _{0,3} | Acide lactique | 544,6 | 27,5 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} E _{0,3} | Éthylène glycol | 443,9 | 29,9 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} P1 _{2,0,3} | 1,2-propanediol | 544,0 | 28,9 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} P1 _{3,0,3} | 1,3-propanediol | 445,9 | 29,5 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} B1 _{4,0,3} | 1,4-butanediol | Indiscernable | 28,3 |

Il est à noter que toutes les valeurs de la CMC sont plus basses pour les produits synthétisés avec des solvants copolymérisables que pour le produit de référence (PG_{1,9}S₁C12_{0,1}). La baisse est de 155 à 255 mg l^{-1} . Il en est de même pour γ_{CMC} à ceci près que la différence n'est pas significative. Les solvants copolymérisables apportent donc un gain d'efficacité sans apporter de changements significatifs sur la performance. Les meilleurs valeurs sont obtenues conjointement par, premièrement, PG_{1,9}S₁C12_{0,1}P1_{3,0,3} et PG_{1,9}S₁C12_{0,1}E_{0,3} *i.e.* les synthèses comportant du 1,3-propanediol et de l'éthylène glycol. Les synthèses réalisées avec du 1,2-propanediol et de l'acide lactique *i.e.* PG_{1,9}S₁C12_{0,1}P1_{2,0,3} et PG_{1,9}S₁C12_{0,1}L_{0,3} donnent des valeurs de CMC plus hautes. Ils sont moins efficaces. Ceci peut s'expliquer par des raisons structurales. Dans la figure 3, les différents comonomères sont comparés à l'éthylène glycol. Le 1,3-propanediol et le 1,4-butanediol sont des versions allongées et plus hydrophobes de l'éthylène glycol alors que le 1,2-propanediol et l'acide lactique en sont des versions « coudées » ou stériquement encombrées et plus ou moins polaires. L'apport de groupement stériquement encombrants ne bénéficie pas à l'autoagrégation des tensioactifs d'où une moins bonne efficacité que les solvants copolymérisables qui n'apportent pas de coudes.

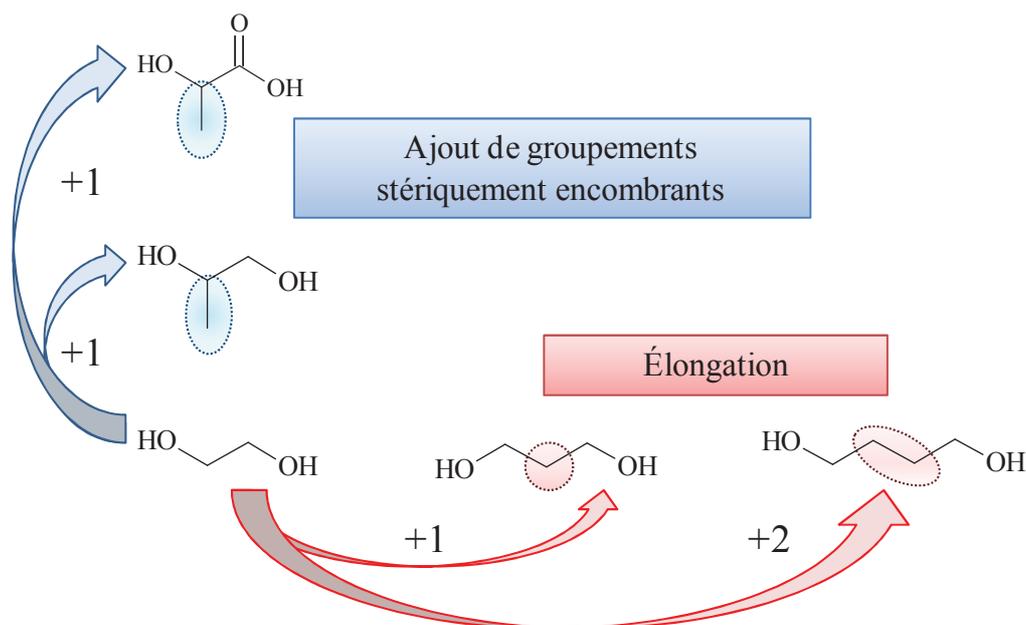


Figure IV.3. Comparaison structurale des comonomères en prenant comme base l'éthylène glycol

Influence des quantités d'acide lactique

Nous nous sommes ensuite fixés sur l'analyse de l'influence des quantités d'acide lactique incorporé dans le milieu pour des synthèses de 75 min. Les résultats associés à la CMC et à γ_{CMC} sont reportés au tableau 7.

Tableau IV.7. Propriétés physico-chimiques (CMC et γ_{CMC}) des lauroyles poly(glycero-succinate-lactate)

| Produit | Quantité d'acide | | CMC (mg l ⁻¹) | γ_{CMC} (mN m ⁻¹) |
|--|------------------|----------|------------------------------|--|
| | lactique | (X/Succ) | | |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | 0,0 | | 632,7 | 29,3 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} L _{0,1} | 0,1 | | 518,0 | 28,5 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} L _{0,3} | 0,3 | | 424,1 | 28,4 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} L _{0,5} | 0,5 | | 424,1 | 26,8 |

Ces derniers montrent clairement que la quantité d'acide lactique impacte la valeur de la CMC en comparaison du composé de référence et donc l'efficacité de la molécule. Les gains d'efficacité sont de 115 mg l⁻¹ et de plus de 200 mg l⁻¹. PG_{1,9}S₁C12_{0,1}L_{0,3} et PG_{1,9}S₁C12_{0,1}L_{0,5} possèdent la même valeur de CMC en mg l⁻¹. Cependant, la masse de PG_{1,9}S₁C12_{0,1}L_{0,5} est légèrement plus faible. Ce dernier est donc moins efficace. L'évolution de γ_{CMC} indique que

l'augmentation de la quantité d'acide lactique augmente légèrement la performance du composé final. Ces dernières valeurs de CMC équivalent à celles obtenues pour les synthèses de PG_{1,9}S₁C12_{0,1} à 24 h dans les conditions où ni solvant ni catalyse n'étaient utilisés. Il faut souligner le fait que tous ces tensioactifs ont des performances (γ_{CMC}) comparables.

2.2 Les propriétés fonctionnelles des PGSCX

Les études menées précédemment avaient pour but de comparer les propriétés fonctionnelles du PEG-7 glycéryl cocoate et des lauroyles poly(glycérol-succinate). Dans cette partie de l'étude nous proposons de comparer les propriétés fonctionnelles du PG_{1,9}S₁C12_{0,1} synthétisés précédemment en réaction catalysée et des lauroyles poly(glycérol-succinate-comonomère). Les études concernant les propriétés moussantes ont été menées en utilisant la méthode standard ASTM D1173 ou test de Ross Miles. Dans ce test, la moussabilité est définie comme étant le volume de mousse produit et la stabilité de la mousse est déterminée à 20 min comme étant le rapport du volume de mousse restante sur le volume de mousse produit. Le pouvoir mouillant est toujours défini comme le temps nécessaire pour observer un coton couler lorsqu'il est immergé dans une solution tensioactive selon la norme AFNOR NF T 73-047 ou test de Draves. Plus le temps est petit, plus le tensioactif est dit mouillant.

Influence du type de comonomère

Au vu des effets obtenus après l'utilisation des différents solvants copolymérisables sur les propriétés physico-chimiques et les caractéristiques structurales des acyles poly(glycérol-succinate), nous avons décidé de tester les propriétés fonctionnelles des PGSCX.

Le tableau 8 récapitule les moussabilités, stabilités des mousses à 20 min et temps de mouillage des différents poly(glycérol-succinate-comonomère) et de la référence PG_{1,9}S₁C12_{0,1} pour des concentrations de 1 g l⁻¹ à pH 6 comme défini par les deux normes utilisées. Ces résultats indiquent que la moussabilité est systématiquement améliorée lorsque des comonomères sont introduits dans le milieu réactionnel à l'exception des expériences menées avec le 1,2-propanediol et l'acide lactique. Contrairement aux autres molécules et comme explicité dans la figure 3, ces derniers possèdent des groupements stériquement encombrants. La stabilité des mousses ne suit pas de tendances claires. Cependant, la stabilité des mousses est impactée par l'acide lactique et l'éthylène glycol *i.e.* les comonomères les plus polaires avec une stabilité chutant de 17 % et 12 %, respectivement par rapport à celle du

composé référence. Les réactions menées avec des comonomères moins polaires montrent des stabilités peu impactées ou améliorées. Les temps de mouillage diminuent dans tous les cas où un solvant copolymérisable a été employé. Les plus fortes diminutions sont observées dans le cas de l'acide lactique et surtout de l'éthylène glycol. Dans ce dernier cas aucune tendance significative n'est observée.

Tableau IV.8. Pouvoirs moussant (moussabilité et stabilité des mousses à 20 min) et mouillant des lauroyles poly(glycérol-succinate-comonomère) en fonction du comonomère utilisé avec PG_{1,9}S₁C12_{0,1} comme référence

| Produit | Comonomère | Moussabilité (ml) | Stabilité des mousses (%) | Temps de mouillage (s) |
|---|-----------------|-------------------|---------------------------|------------------------|
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | / | 230 | 70 | 542 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} L _{0,3} | Acide lactique | 230 | 53 | 367 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} E _{0,3} | Éthylène glycol | 260 | 58 | 289 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} P1,2 _{0,3} | 1,2-propanediol | 210 | 65 | 422 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} P1,3 _{0,3} | 1,3-propanediol | 260 | 74 | 413 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} B1,4 _{0,3} | 1,4-butanediol | 260 | 73 | 399 |

Influence des quantités d'acide lactique

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'impact de la quantité d'acide lactique sur les propriétés fonctionnelles des PGSCS. La figure 4 récapitule les moussabilités, stabilités des mousses à 20 min et les temps de mouillage des différents lauroyles poly(glycérol-succinate-lactate) et de la référence PG_{1,9}S₁C12_{0,1} pour des concentrations de 1 g l⁻¹. Les synthèses n'ont duré que 60 min à pression atmosphérique suivies 15 min sous un vide de 250 mbar.

Il convient de relever que tous les lauroyles poly(glycérol-succinate-lactate) ont des moussabilités et des mouillabilités égales ou supérieures à celles du composé de base à l'exception de PG_{1,9}S₁C12_{0,1}L_{0,5}. L'incorporation d'acide lactique améliore donc les propriétés fonctionnelles du PG_{1,9}S₁C12_{0,1}. La moussabilité est améliorée de 11 % (30 ml) avec l'ajout de 0,1 équivalent molaires d'acide lactique qui correspond à l'optimum. La moussabilité diminue ensuite de 0,1 à 0,5 équivalent molaire. Les temps de mouillage sont optimaux pour 0,3 équivalent molaire d'acide lactique avec un gain de 163 s par rapport au composé de référence, PG_{1,9}S₁C12_{0,1}. Le composé à 0,1 équivalent molaire d'acide lactique

montre aussi de bonnes performances mais un gain plus faible (20 s). La stabilité des mousses n'est améliorée dans aucun cas mais reste élevée dans les cas de $PG_{1,9}S_1C_{12_{0,1}}L_{0,1}$ et $PG_{1,9}S_1C_{12_{0,1}}L_{0,3}$. Suivant la propriété visée l'optimum se trouve soit à 0,1 soit à 0,3 équivalents molaire d'acide lactique par rapport à l'acide succinique.

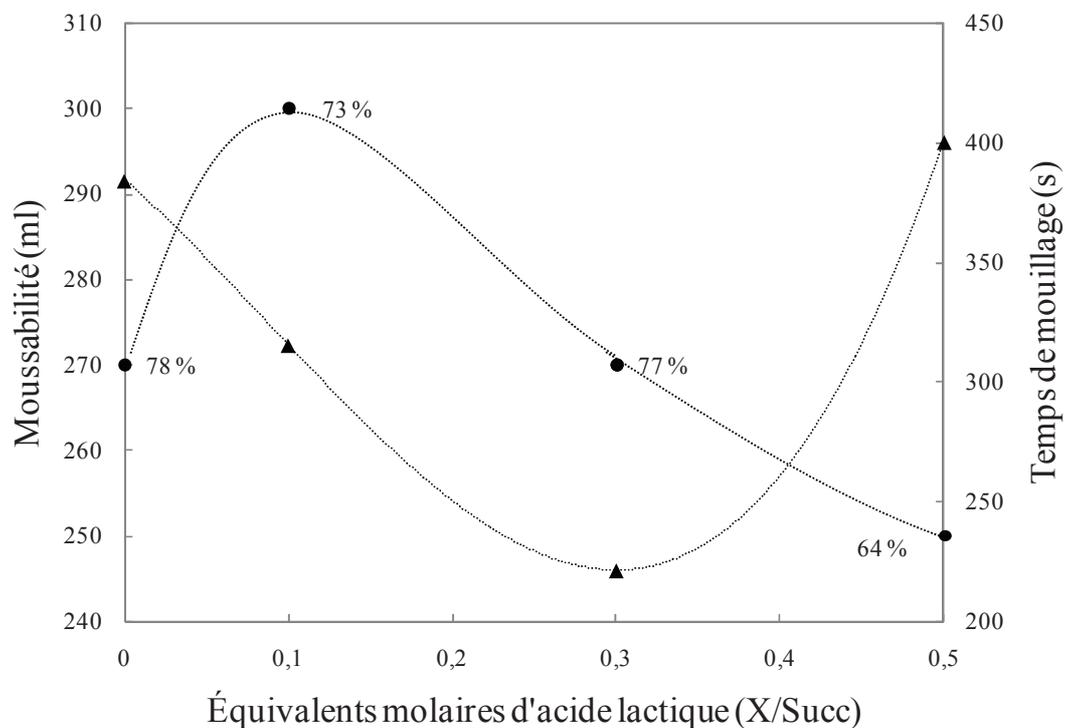


Figure IV.4. Moussabilités en ml (●), stabilité des mousses à 20 min (étiquettes de données, %) et temps de mouillage en secondes (▲) des lauroyles poly(glycérol-succinate-lactate) en fonction du nombre d'équivalents molaire d'acide lactique utilisés avec $PG_{1,9}S_1C_{12_{0,1}}$ comme référence

Conclusion

Des tensioactifs agro-sourcés branchés à base d'acide succinique bio-sourcé, de glycérol, d'acide laurique et de solvants copolymérisables ont été synthétisés en réaction catalysée. Le type et la quantité de comonomère ont été changés et les structures ainsi que les propriétés fonctionnelles et physico-chimiques ont été impactées. Les solvants copolymérisables ont amélioré l'homogénéité des phases lors de la synthèse. Dans ces synthèses comme dans les précédentes synthèses catalysées, il s'est produit des phénomènes de gélification et d'éthérisation (RMN ^{13}C).

Les indices d'acide des PGSCX sont sensiblement pareils à ceux des PGSC synthétisés en réaction catalysées *i.e.* de l'ordre d'une vingtaine de mg NaOH g^{-1} produit. L'ajout de diols multiplie par deux et plus la quantité de glycérol restante dans le milieu réactionnel à l'exception du cas de 1,4-butanediol indiquant que les diols remplacent le glycérol dans la chaîne oligoester et estérifient l'acide succinique et les acides gras. Cet excès de glycérol produit par conséquent plus de monolaurine. Les fonctions acides n'influencent en rien la composition du mélange en molécules de faibles masses.

Les masses des PGSCX sont toujours plus faibles que la masse du produit de référence (PG_{1,9}S₁C₁₂_{0,1} catalysé) et ce, encore une fois à l'exception de la synthèse réalisée avec le 1,4-butanediol dont la masse molaire du produit fini est proche de celle de PG_{1,9}S₁C₁₂_{0,1}. L'utilisation de l'acide lactique donne la plus petite masse moyenne en dépit de compositions semblables en monomères du fait de la masse sèche du comonomère qui est de 85 % (limite la polymérisation en début de réaction).

Une différence a pu être faite entre les propriétés fonctionnelles et physico-chimiques des différents comonomères. En effet, certains possèdent des ramifications qui tendent à gêner stériquement *i.e.* l'acide lactique et le 1,2-propanediol. Les produits issus des synthèses catalysées réalisées avec ces derniers ont de meilleures propriétés que celles du composé de référence (PG_{1,9}S₁C₁₂_{0,1} catalysé) mais montrent des propriétés moins bonnes que celles des synthèses catalysées réalisées avec des comonomères linéaires (éthylène glycol, 1,3-propanediol et 1,4-butanediol).

L'acide lactique s'est cependant révélé d'un grand intérêt dans l'optimisation des propriétés fonctionnelles. Ses quantités ont été modifiées pour donner de nouveaux oligoesters tensioactifs, les lauroyles poly(glycérol-succinate-lactate), montrant que dans les conditions choisies (synthèses courtes), 0,1 à 0,3 équivalent molaire de ce comonomère par rapport à l'acide succinique pouvaient conférer aux produits finaux d'excellentes propriétés.

Tout au long de cette étude, nous avons donc optimisé de nouvelles synthèses où l'homogénéité des mélanges a été accrue et où les temps de synthèse et l'énergie consommée ont été réduits. Les propriétés physico-chimiques (CMC et γ_{CMC}) et fonctionnelles (pouvoirs mouillant et moussant) sont restées sensiblement les mêmes à quantité de chaînes lauroyles comparables. Dans de prochaines études il pourrait être intéressant d'améliorer les synthèses réalisées avec des chaînes acyles plus longues pour limiter la formation de particules insolubles, d'augmenter la quantité de chaînes lauroyles introduites pour limiter la croissance des chaînes PGS et pour rendre le produit plus hydrophobe tout en ajustant la quantité de solvant copolymérisable pour favoriser l'homogénéité des phases lors de la synthèse.

Partie expérimentale

1 Chimiques utilisés

Tous les solvants et produits chimiques sont commerciaux et utilisés comme reçus. L'acide sulfurique H_2SO_4 (95 %) a été acheté chez Fluka, et l'acide hypophosphoreux H_3PO_2 (50 %) a été délivré par VWR. Les autres composés sont décrits dans les tableaux 9 et 10.

Tableau IV.9. Réactifs utilisés durant les synthèses

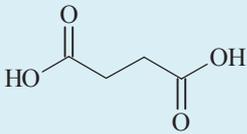
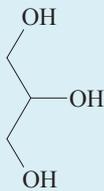
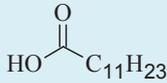
| Nom courant | Acide succinique | Glycérol | Acide laurique |
|-----------------------|---|---|---|
| Numéro CAS | 110-15-6 | 56-81-5 | 143-07-7 |
| Autres dénominations | Acide butane-1,4-dioïque | 1,2,3-propanetriol | Acide dodécanoïque |
| Formule brute | $C_4H_6O_4$ | $C_3H_8O_3$ | $C_{12}H_{24}O_2$ |
| Formule chimique |  |  |  |
| Pureté % | 99 | 99 | 99 |
| MM ($g\ mol^{-1}$) | 118,09 | 92,09 | 200,32 |
| $T_{fus.}(^{\circ}C)$ | 185 | 18 | 45 |
| $T_{éb.}(^{\circ}C)$ | 235 | 290 | 299 |
| Densité | / | 1,26 | 0,88 |
| Fournisseur | BioAmber | ACROS | ACROS |

Tableau IV.10. Réactifs utilisés durant les synthèses - suite

| Nom courant | Acide lactique | Éthylène glycol | 1,2-propanediol | 1,3-propanediol | 1,4-butenediol |
|-----------------------|-----------------------------|---------------------|--|--|----------------|
| Numéro CAS | 50-21-5 | 107-21-1 | 57-55-6 | 504-63-2 | 110-63-4 |
| Autres dénominations | acide 2-hydroxy propanoïque | 1,2-dihydroxyéthane | 1,2-dihydroxypropane triméthylène glycol | 1,3-dihydroxypropane triméthylène glycol | / |
| Formule brute | $C_3H_6O_3$ | $C_2H_6O_2$ | $C_3H_8O_2$ | $C_3H_8O_2$ | $C_4H_{10}O_2$ |
| Pureté % | 85 | 99 | 99 | 99 | 99 |
| MM ($g\ mol^{-1}$) | 90,08 | 62,07 | 76,09 | 76,09 | 90,12 |
| $T_{fus.}(^{\circ}C)$ | 53 | -17,2 | -59 | -59 | 20 |
| $T_{éb.}(^{\circ}C)$ | 122 (12 mmHg) | 197,3 | 188 | 211-217 | 230 |
| Densité | 1,2485 | 1,283 | 1,036 | 1,060 | / |
| Fournisseur | SIGMA | SIGMA | ACROS | ACROS | ACROS |

2 Matériel instrumental et méthodes d'analyse

2.1 Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les expériences de CES (Size Exclusion Chromatography) ont été réalisées dans les mêmes conditions que dans le Chapitre II : Partie expérimentale 2.1.

2.2 Chromatographie phase gaz (CPG)

Appareillage

L'appareil utilisé est un chromatographe 7890A GC systems (Agilent technologies). Deux voies peuvent être utilisées sur l'appareil mais seule la voie 1 a été utilisée dans le cadre de ce projet puisque les programmes d'analyses sont spécifiques à cette voie.

Protocole de dérivation des échantillons

Ce protocole est le même que celui utilisé précédemment (Chapitre I : Partie expérimentale 2.2)

Programmes de température

Lors de l'étude, le programme N°3 a été utilisé avec le 1-docosanol et le méthyl laurate comme étalons internes (Chapitre I : Partie expérimentale 2.2)

Temps de rétention et dosage des monomères

Les temps de rétention et les coefficients des fonctions linéaires obtenues sont répertoriés en fonction du programme et de la molécule (Tableau 11).

Tableau IV.11. Temps de rétention et coefficients directeurs des différents composés à doser

| Composés sylilés | Temps de rétention | Coefficients directeurs | |
|--------------------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|
| | | 1-docosanol | Méthyl laurate |
| Succinate | 2,87 | 1,009 | 0,798 |
| Glycérol | 2,67 | 0,553 | 0,445 |
| C ₁₁ H ₂₃ COOH | 9,45 | 1,004 | 0,886 |
| Monolaurine | 22,51 | 1,028 | 0,806 |
| Dilaurine | 38,57 | 1,274 | 1,016 |
| Docosanol | 29,11 | 1,000 | / |
| Méthyl laurate | 6,20 | / | 1,000 |

2.3 Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été réalisés au moyen des spectromètres de 300 MHz, Bruker Avance 300. Le solvant utilisé est le CD_3OD .

2.4 Détermination des valeurs d'indice d'acide

Les indices d'acide ont été déterminés en suivant la norme NFT 75 103 relative à cette mesure. Ils sont réalisés comme décrit dans le Chapitre II : Partie expérimentale 2.6.

2.5 Mesure de viscosité dynamique

Les mesures de viscosité dynamique ont été réalisées avec un rhéomètre AR1000. Elles ont été réalisées comme décrit dans le Chapitre II : Partie expérimentale 2.7.

3 Synthèses de lauroyles poly(glycérol-succinate-comonomère), PGSCX

L'acide succinique, le glycérol, les chaînes lauroyles et des solvants copolymérisables (mélanges de réactifs donnés dans le tableau 12) ont été introduits dans un ballon mono-col équipé d'un appareil de Dean-Stark en même temps qu'une quantité définie de catalyseur calculée en fonction de la quantité d'acide succinique dans le mélange (1 m% de la quantité d'acide succinique pour H_2SO_4 et 0,5 m% de la quantité d'acide succinique pour H_3PO_2). Le mélange a été chauffé à 150 °C sous agitation mécanique. Les mélanges ont été laissés sous pression atmosphérique pendant 1 h et puis sous vide (environ 250 mbar) aux mêmes températures pendant une durée variable donnée dans le tableau 2. Le mélange réactionnel de base est celui utilisé pour la synthèse du $\text{PG}_{1,9}\text{S}_1\text{C}_{12,10}$ soit 33,7 g (0,29 mol.) d'acide succinique, 50 g (0,54 mol.) de glycérol et 5,72 g (0,03 mol.) d'acide laurique.

Tableau IV.12. Quantité molaires et massiques de solvants copolymérisables utilisées, temps de synthèse et types de solvant utilisés pour les synthèses catalysées d'oligomères d'acyles poly(glycérol-succinate) modifiés.

| Abréviations | Type de comonomère | | Quantités de solvant | | Temps de synthèse (min) | |
|---|--------------------|-----------------|----------------------|-------|-------------------------|-----------|
| | Nom | Fonctions | (g) | (mol) | Global | Sous vide |
| | | | | | | |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} L _{0,1} | Acide lactique | Acide Alcool | 2,7 | 0,03 | 90 | 30 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} L _{0,3} | Acide lactique | Acide Alcool | 8,1 | 0,09 | 90 | 30 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} L _{0,5} | Acide lactique | Acide Alcool | 13,5 | 0,15 | 90 | 30 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} E _{0,3} | Éthylène glycol | Alcools | 5,2 | 0,09 | 90 | 30 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} P1 _{2,0,3} | 1,2-Propanediol | Alcools | 6,4 | 0,09 | 90 | 30 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} P1 _{3,0,3} | 1,3-Propanediol | Alcools | 6,4 | 0,09 | 90 | 30 |
| PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} B1 _{4,0,3} | 1,4-Butanediol | Alcools | 7,6 | 0,09 | 90 | 30 |

Lauroyl poly(glycérol-succinate-lactate) (PG_{1,9}S₁C12_{0,1}L) :

RMN ¹H (CD₃OD, 300 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 2,66$ (m, -CH₂-COOH), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 3,51-3,70$ (m, CH₂), 3,87 (T _{α} , HO-CH₂-CH₂-OH-CH₂-OR'), 4,11 (L _{$\alpha\alpha$} , HO-CH₂-CH₂-OH-CH₂-OR'), 4,85 (T _{β} , HO-CH₂-CH₂-OR'-CH₂-OH, L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CH₂-OR'-CH₂-OR'), 5,25 (D, RO-CH₂-CH₂-OR'-CH₂-OR'), intégration des chaînes lauroyles: $\delta = 0,91$ (t, -CH₃), 1,30 (m, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₃), 1,60 (-CH₂-CH₂-COOR'), 2,32 (-CH₂-CH₂-COOR'), intégration des groupes lactiques: $\delta = 1,40$ (t, -CH₃), 4,01 (m, -CH-CH₃)

RMN ¹³C (CD₃OD, 300 MHz) : intégration des groupes succinates: $\delta = 30,40$ (-CH₂-COOH), 30,40 (-CH₂-COOR'), 174,60-175,75 (-CH₂-COOR'), 176,80 (-CH₂-COOH), intégration des groupes glycéryles: $\delta = 62,01$ (L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CH₂-OR'-CH₂-OR'), 62,19 (T _{β} , HO-CH₂-CH₂-OR'-CH₂-OH), 63,02 (D, RO-CH₂-CH₂-OR'-CH₂-OR'), 64,60 (L _{$\alpha\beta$} , HO-CH₂-CH₂-OR'-CH₂-OR'), 64,91 (T _{α} , HO-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 66,99 (L _{$\alpha\alpha$} , R'O-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 67,37 (T _{α} , HO-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 68,82 (L _{$\alpha\alpha$} , R'O-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 69,99 (D, R'O-CH₂-CH₂-OR'-CH₂-OR'), 71,57 (T _{α} , HO-CH₂-CHOH-CH₂-OR'), 72,66 (polyglycérol : T_{1,3}, HO-

$\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-O-CH}_2$ et $T_{1,2}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-CH}_2\text{-O-CH}$, 73,97 (polyglycérol : $T_{1,3}$, $\text{HO-CH}_2\text{-CHOH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-CH}_2$ et $T_{1,2}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-CH}$), 74,29 ($L_{\alpha\beta}$, $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OR}'$), 77,48 (T_{β} , $\text{HO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{HOR}'\text{-CH}_2\text{-OH}$), intégration des chaînes lauroyles: $\delta = 15,31$ ($\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 17,96 ($\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$), 24,25 ($\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-COOR}'$), 26,52 ($\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 31,15 ($\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 33,52 ($\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 35,44 ($\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-COOR}'$), 174,60-175,75 ($\text{-}\underline{\text{C}}\text{OOR}'$), intégration des groupes lactiques: $\delta = 21,37$ ($\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 68,35 ($\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}_3$), 177,50 ($\text{CH-}\underline{\text{C}}\text{OOH}$), 174,60-175,75 ($\text{CH-}\underline{\text{C}}\text{OOR}'$)

4 Propriétés physiques, physico-chimiques et fonctionnelles

4.1 Mesure de la tension superficielle

La mesure de la tension superficielle par étirement de films liquides *via* la technique de la lame de Wilhelmy se fait suivant la norme NF ISO 304 406 (Chapitre I : Partie expérimentale 4.2).

4.2 Le pouvoir moussant

Le pouvoir moussant est défini par la stabilité de la mousse et la moussabilité. La mesure du pouvoir moussant se fait suivant le test de Ross-Miles et la norme NF T 73-404 406 (Chapitre I : Partie expérimentale 4.3).

4.3 Le pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant est défini par la norme NF T 73-406 (Chapitre I : Partie expérimentale 4.3).

Références bibliographiques

- 1 a) P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press (Oxford, Royaume-uni), **1998**, 30
b) M.A. Ryan, M. Tinnesand, Eds. *Introduction to Green Chemistry*, Washington, DC: American Chemical Society, **2002**
c) Trost, B. M. *Science*, **1991**, 254, 1471
- 2 a) M.P. Evstigneev, V.P. Evstigneev, A.A. Hernandez Santiago, D.B. Davies, *Eur. J. Pharm. Sci.*, **2006**, 28, 59
b) H. Suzuki, H. Sunada, *Chem. Pharm. Bull.*, **1998**, 46, 125
c) R.C. Da Silva, M. Spitzer, L.H.M. Da Silva, W. Loh, *Thermochim. Acta.*, **1999**, 328, 161
- 3 www.inrs.fr
- 4 a) R.H. Leitheiser, Thermoset water-in-oil emulsions, *US Pat.* 4 077 931, **1978**
b) W. Wang, Z. Yin, C. Detrembleur, P. Lecomte, X. Lou, R. Jérôme, *Macromolecules Chem. Phys.*, **2002**, 203, 968
c) J.A. Sergovic, Stain resistant polyester-coated block, *US Pat.* 4 031 289, **1977**
- 5 K. Hofvendahl, B. Hahn-Hägerdal, *Enzym. Microb. Tech.*, **2000**, 26, 87
- 6 G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1997**, 35, 3431
- 7 B.J. Arena, Hydrocracking of polyols, *US Pat.* 4496780, **1985**
- 8 J.W. Evans, Reduced toxicity ethylene glycol-based antifreeze/heat transfer fluid, *US Pat.* 8 206 607, **2012**
- 9 V.M. Arredondo, Process for the conversion of glycerol to propylene glycol and amino alcohols, *US Pat.* 7 619 118, **2009**
- 10 A. Chauvel, G. Lefebvre, *Petrochemical Processes (Volume 2: Major Oxygenated, Chlorinated and Nitrated Derivatives)*. Éd. Technip. (Paris), **1989**, 26
- 11 B. Borrell, *How does ice cause a plane to crash?*, Scientific AmericanTM, 2009
- 12 C.H. Werkman, G.F. Gillen, Bacteria Producing Trimethylene Glycol, *J. Bacteriol.*, **1932**, 23, 167
- 13 J.R. Whinfield, J.T. Dickson. Improvements Relating to the Manufacture of Highly Polymeric Substances, *Br. Pat.* 578 079, **1941**
- 14 A. Cukalovic, C. Stevens, *Biofuel. Bioprod. Bioref.*, **2008**, 2, 505
- 15 E.S. Yoo, S.S. Im, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **1999**, 37, 1357

Conclusion générale et perspectives

L'acide succinique est un diacide polyvalent à quatre atomes de carbone qui est utilisé dans de nombreuses applications en tant que tel, sous forme de sel, comme molécule plateforme ou comme synthons pour les polymères. Ce dernier est approuvé par l'agence fédérale américaine des produits alimentaires et médicamenteux (FDA). Il peut être bio-sourcé et produit à l'échelle industrielle. De plus, il est aussi possible de le transformer en anhydride succinique *via* différentes voies. Dans le cadre de la valorisation du diacide bio-sourcé, plusieurs voies de développement ont été étudiées dans le domaine des tensioactifs.

L'objectif premier de ces travaux a consisté à synthétiser des oligoesters agro-sourcés et branchés à base d'acide succinique bio-sourcés, de glycérol, d'acides gras et d'autres synthons bio-sourcés pour des applications tensioactives. La stratégie mise en place s'inscrivait dans une démarche visant à obtenir des propriétés organoleptiques acceptables ainsi que des propriétés physico-chimiques (CMC, γ_{CMC}) et fonctionnelles (moussabilité, stabilité des mousses, mouillabilité, solubilisation) comparables à celles de composés de référence (benchmark) dont le PEG-7 glycéryl cocoate. Les voies de synthèse choisies l'ont été dans la perspective d'un possible dimensionnement industriel et dans le respect des principes de la chimie verte.

Dans un premier temps, nous avons évalué l'impact de l'ajout d'un groupement succinyle ou succinylation sur les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles de tensioactifs non-ioniques. Ils ont été synthétisés en une étape sans solvant ni catalyseur en utilisant la forme anhydride de l'acide succinique. Les dérivés succinylés ont ensuite été purifiés et étudiés en fonction de leurs degrés de succinylation (DS). La gamme de température d'utilisation des tensioactifs, *i.e.* la gamme de température comprise entre le point de Krafft et le point de trouble, était plus étendue pour les composés succinylés que pour leurs équivalents non-succinylés dans l'eau. Les propriétés physico-chimiques ont aussi été grandement impactées par la succinylation. En revanche, la succinylation n'a pas eu d'influence sur les performances respectives des tensioactifs. En effet, les tensions de surface obtenues au-delà de la CMC (γ_{CMC}) des surfactifs non-ioniques et de leurs équivalents succinylés sont similaires et restent dans une gamme de 26 à 30 mN m⁻¹. Cependant, l'étude des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles a montré que les effets de la succinylation sur la valeur de la CMC, la moussabilité et la mouillabilité des différents tensioactifs dépendent de la polarité initiale des tensioactifs. Des composés fortement apolaires (ex. C₁₂E₂, C₁₂E₄ et APX₁₂) acquièrent des

propriétés fonctionnelles nettement améliorées après une succinylation alors que des tensioactifs plus polaires (ex. APX₈ et APX₁₀) voient leurs propriétés fonctionnelles clairement dégradées par une succinylation. Ce phénomène a pu être rationalisé par une étude mathématique dans laquelle les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles ont été couplées afin de pouvoir évaluer plus facilement l'influence des changements de polarité induits par l'addition de groupements succinyles sur une large gamme de molécules tensioactives. L'incrément de polarité apporté par un groupe succinyle à pH 6 a été évalué à 1. À travers l'approche de la fonction de désirabilité, les prédictions mathématiques ont été corrélées aux propriétés pour trouver un optimum de polarité à $\log(D) = 2,3$. Pour les tensioactifs étudiés dans ces travaux, les meilleures propriétés physico-chimiques ont été obtenues dans un intervalle de polarité ou de $\log(D)$ de [1,65; 2,85]. Nous avons aussi pu montrer que la succinylation tend à accroître la biodégradabilité de composés à polarités comparables.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la synthèse et la caractérisation des oligomères de poly(glycérol-acide succinique) (PGS), oligoesters issus de la polycondensation du glycérol (monomère de type B'B₂ ≡ B₃) et de l'acide succinique (A₂) sans solvant ni catalyseur. Ces oligoesters hydrophiles peuvent être utilisés comme têtes polaires de tensioactifs. Les relations entre la topologie et leurs différentes propriétés ainsi que la stabilité chimique et la biodégradabilité de ces oligomères ont été étudiées. Les expériences ont montré qu'une large gamme de polyesters branchés peut être conçue en faisant varier les durées de synthèse et les rapports molaires de glycérol/acide succinique Gly/Succ. Les rapports molaires Gly/Succ ont varié de 1,9 à 1,33. Plus les temps de réaction (déterminant le taux de conversion des fonctions à une température donnée) et surtout plus les rapports molaires Succ/Gly sont grands (ex. Gly/Succ = 1,33) et plus les oligoesters moyens produits possèdent des degrés de polymérisation moyens en nombre (\overline{DP}_n), des degrés de branchements (DB), des masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) et des viscosités dynamiques élevées. Les oligoesters possédant un DB élevé sont aussi plus stables chimiquement, même à haute température. Des modèles mathématiques basés sur des relations de Frey et Fréchet ont été développés dans le but d'extraire le maximum d'informations à partir des données de la RMN ¹³C quantitative, méthode de choix pour l'élucidation des topologies et autres données structurales de composés branchés. Le \overline{DP}_n des polyesters et oligoesters composés de deux monomères ou plus ainsi que le nombre moyen

d'unités dendritiques par molécules, DN, sont maintenant accessibles. Des études environnementales menées sur les poly(glycérol-succinate) ont montré qu'ils sont non-toxiques mais surtout biodégradables à la différence d'un oligomère polyglycérol ($\overline{DP} \approx 2,7$) dont la biodégradabilité a aussi été testée.

Au vu des ces résultats intéressants, nous avons décidé de greffer ces poly(glycérol-succinate). Nous avons donc réalisé la synthèse en masse d'oligomères d'acyles poly(glycérol-acide succinique) dans une troisième phase. L'interdépendance des différentes variables de synthèse telles que le temps, la température mais aussi la présence, la quantité et le type de catalyseur utilisé dans les vitesses de réaction. Une attention particulière a été portée sur la nature et la quantité du motif apportant la chaîne lauroyle. Les synthèses sans solvant d'oligoesters amphiphiles pleinement bio-sourcés à base de glycérol, d'acide succinique et de chaînes acyles ont été menées selon deux voies. La première ne faisait pas intervenir de catalyseur et se déroulait à 190 °C pendant 12 à 24 h avec deux systèmes de polymérisation $A_2 + B'B_2 + AR$ ($AR =$ acide gras) ou $A_2 + B'B_2 + B'BR$ ($B'BR =$ le glycérol α -monolaurate), une large gamme d'oligoesters amphiphiles et ramifiés a pu être conçue. Dans cette première voie de synthèse, le modèle mathématique développé précédemment a pu être utilisé. Dans la deuxième voie de synthèse, la catalyse a été utilisée avec H_2SO_4/H_3PO_2 en rapport 2:1 comme catalyseurs, la longueur des acides gras a été variée et un seul système de polymérisation ($A_2 + B'B_2 + AR$) a été utilisé. Les résultats des expériences ont montré que travailler dans des conditions plus douces *i.e.* des temps plus courts (75 min) ou des températures plus basses (145 °C), donnent des mélanges d'oligoesters qui montrent de bien meilleures propriétés. Dans tous les cas, les oligoesters greffés par des chaînes lauroyles forment des mousses abondantes et stables, présentent un large éventail de temps de mouillage et d'excellentes propriétés de solubilisation micellaire par rapport aux composés étalons commerciaux. Les lauroyles poly(glycérol-succinate) synthétisés en réactions catalysés ont montré des propriétés mouillantes moins bonnes que celles de ceux synthétisés sans catalyseurs. Les acides gras possédant 8, 9 et 14 atomes de carbone présentent de mauvaises propriétés fonctionnelles et physico-chimiques alors que l'acide gras à 10 atomes de carbone montre des propriétés voisines de celles des chaînes lauroyles. Les acyles poly(glycérol-succinate) se sont révélés être facilement biodégradables contrairement au PEG-7 glycéryl cocoate testé et ceci à l'exception du perlargoyl poly(glycérol-succinate) ($PG_{1,9}S_1C_{12,1}$), l'activité biocide de l'acide nonanoïque étant connue.

Afin d'améliorer les propriétés des oligoesters obtenus par catalyse en augmentant l'homogénéité des mélanges, des comonomères servant de solvant copolymérisables ont été utilisés dans la dernière phase de ces travaux. Ces nouveaux oligomères de lauroyles poly(glycérol-acide succinique-comonomère) sont notés PGSCX (X étant variable suivant le comonomère utilisé). Ces comonomères sont l'acide lactique, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le 1,3-propanediol et le 1,4-butanediol. Le type et la quantité de comonomère ont été changés et les structures ainsi que les propriétés fonctionnelles et physico-chimiques ont été impactées. Les solvants copolymérisables ont amélioré l'homogénéité des phases lors de la synthèse. Les diols ont tendance à prendre la place du glycérol dans les chaînes oligoesters et estérifient l'acide succinique et les acides gras. Les masses des PGSCX sont toujours plus faibles que la masse du produit de référence (PG_{1,9}S₁C₁₂_{0,1} catalysé). Une différence a pu être faite entre les propriétés fonctionnelles et physico-chimiques des différents comonomères, certains possédant des ramifications tendant à gêner stériquement *i.e.* l'acide lactique et le 1,2-propanediol. Les produits issus des synthèses catalysées réalisées avec ces derniers ont de meilleures propriétés que celles du composé de référence (PG_{1,9}S₁C₁₂_{0,1} catalysé) mais montrent des propriétés moins bonnes que celles des synthèses catalysées réalisées avec des comonomères linéaires (éthylène glycol, 1,3-propanediol et 1,4-butanediol).

L'un des objectifs de ces nouvelles synthèses réalisées avec des comonomères servant de solvant copolymérisables était de conserver ou d'améliorer les propriétés physico-chimiques (CMC et γ_{CMC}) et fonctionnelles (pouvoirs mouillant et moussant) des acyles poly(glycérol-succinate) tout en apportant une plus grande homogénéité lors des synthèses. Le tableau 1 récapitule les meilleurs résultats obtenus pour chaque variable associée à ces propriétés. Les résultats surlignés de rouge représentent l'ensemble des meilleurs dans leurs catégories respectives. Ceux en gras et en rouge sont les optima par catégorie.

Premièrement, il est important de souligner que l'ajout de comonomères et plus précisément d'acide lactique améliore considérablement les propriétés fonctionnelles et physico-chimiques des lauroyles poly(glycérol-succinate) des synthèses catalysées (Entrée 1-4). En ce qui concerne les propriétés physico-chimiques, la performance n'est que peu impactée (28,4-29,3 mN m⁻¹) mais l'efficacité est améliorée d'un facteur 1,5.

Les propriétés fonctionnelles des lauroyles poly(glycérol-succinate-acide lactique) (PGSCL) sont très semblables à celles des PGSC12 et PGSC12G synthétisés sans catalyseur ni solvant. Ces derniers possèdent d'excellentes propriétés moussantes (270-300 ml) qui sont incontestablement meilleures que celles du PEG-7 glycéryl cocoate (180 ml). Les propriétés mouillantes des PGSCL (221 s) sont équivalentes à celles du composé commercial (219 s).

Les propriétés physico-chimiques des PGSCL sont là encore très semblables à celles des PGSC12 et PGSC12G synthétisés sans catalyseur ni solvant. Les meilleures sont comprises entre 400 et 450 mg l⁻¹. Ces derniers sont pourtant presque 3 fois moins efficaces que le PEG-7 glycéryl cocoate tout en ayant des performances comparables.

Tout au long de ces travaux, nous avons donc optimisé de nouvelles synthèses où l'homogénéité des mélanges a été accrue et où les temps de synthèse et l'énergie consommée ont été réduits. Les propriétés physico-chimiques (CMC et γ_{CMC}) et fonctionnelles (pouvoirs mouillant et moussant) sont restées sensiblement les mêmes à quantité de chaînes lauroyles comparables. Nous avons rempli nos objectifs. Dans le cadre d'une législation de plus en plus stricte, ce type de macromolécules biodégradables et bio-sourcées constitue une plate-forme prometteuse ouvrant la voie à d'autres modifications chimiques dans le but de cibler d'autres applications potentielles, en particulier en tant que substituts pour les esters de polyglycérol gras, co-surfactifs dans les produits formulés, agents moussants ou solubilisants.

Dans de prochaines études, il pourrait être intéressant d'améliorer les synthèses réalisées avec des chaînes acyles plus longues pour limiter la formation de particules insolubles, d'augmenter la quantité de chaînes lauroyles introduites pour limiter la croissance des chaînes de la tête polaire poly(glycérol-succinate) et pour rendre le mélange d'oligoesters plus hydrophobe tout en ajustant la quantité de solvant copolymérisable pour favoriser l'homogénéité des phases lors de la synthèse. Des synthèses utilisant les radiations micro-ondes pourraient être conduites pour se substituer à la catalyse et ce, pour optimiser les temps de synthèses. D'autres solvants copolymérisables ainsi que d'autres polyols pourraient entrer dans la synthèse de nouveaux oligoesters. Enfin, des études de synergie des propriétés physicochimiques des PGSC et PGSCX et d'autres tensioactifs pourraient être menées.

Tableau 1. Récapitulatifs des différentes synthèses réalisées en comparaison du PEG-7 glycéryl cocoate en fonction de temps de synthèse de la quantité de catalyseur introduite, des propriétés fonctionnelles et physico-chimiques

| Type | Entrée | Produit | Temps de synthèse (h) | m% / mSucc | | Stabilité de la mousse (%) | Temps de mouillage (s) | CMC (mg l ⁻¹) | γ _{CMC} (mN m ⁻¹) |
|----------------------|--------|--|-----------------------|--|--------------------|----------------------------|------------------------|---------------------------|--|
| | | | | H ₂ SO ₄ /H ₃ PO ₂ (2:1) | Moussabilité (ml) | | | | |
| Catalysés | 1 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | 1,25 | 1,5 | 270 | 78 | 384 | 633 | 29,3 |
| | 2 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | 1,5 | 0,75 | 275 | 74 | 309 | 573 | 27,6 |
| | 3 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} L _{0,3} | 1,25 | 1,5 | 270 | 77 | 221 | 424 | 28,4 |
| | 4 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} L _{0,1} | 1,25 | 1,5 | 300 | 73 | 315 | 518 | 28,5 |
| Commercial | 5 | PEG-7 glycéryl cocoate | / | / | 180 | 3 | 219 | 122 | 30,4 |
| Non-catalysés | 6 | PG _{1,9} S ₁ C12 _{0,1} | 12 (24) | 0 | 270 (295) | 74 (77) | 303 (208) | 602 (457) | 27,6 |
| | 7 | PG _{1,8} S ₁ C12G _{0,1} | 12 | 0 | 280 | 79 | 219 | 404 | 24,8 |

Annexes

| | |
|------------|-------------------------|
| Annexe A : | Courbes de tensiométrie |
| Annexe B : | Brevet déposé |
| Annexe C : | Publication 1 |
| Annexe D : | Publication 2 |
| Annexe E : | Avancements |

Ici sont représentées les courbes $\gamma = f(\text{concentration})$ pour les lauroyles poly(glycéril-succinate) PGSC12 et PGSC12G ainsi que pour les produits commerciaux utilisés.

PG_{1,9}SC12_y (12 h) :

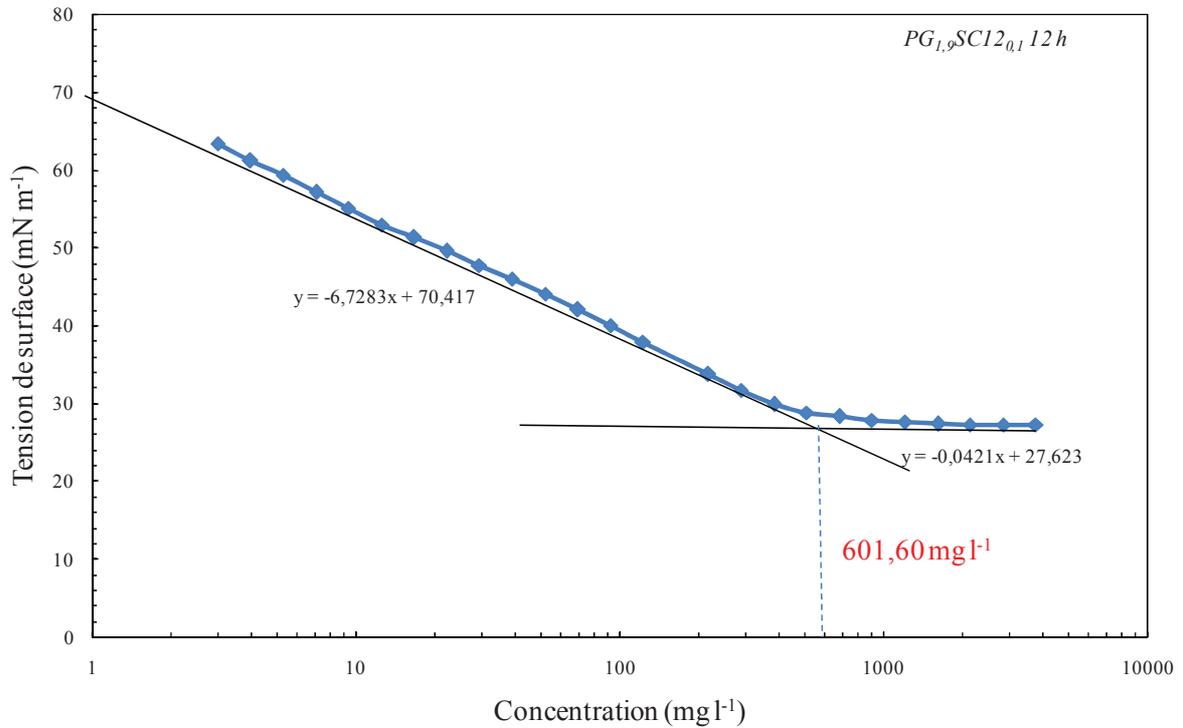


Figure Annexe A.1. Tension de surface (γ) vs. Concentration (mg l^{-1}) pour PG_{1,9}SC12_{0,1} (12 h)

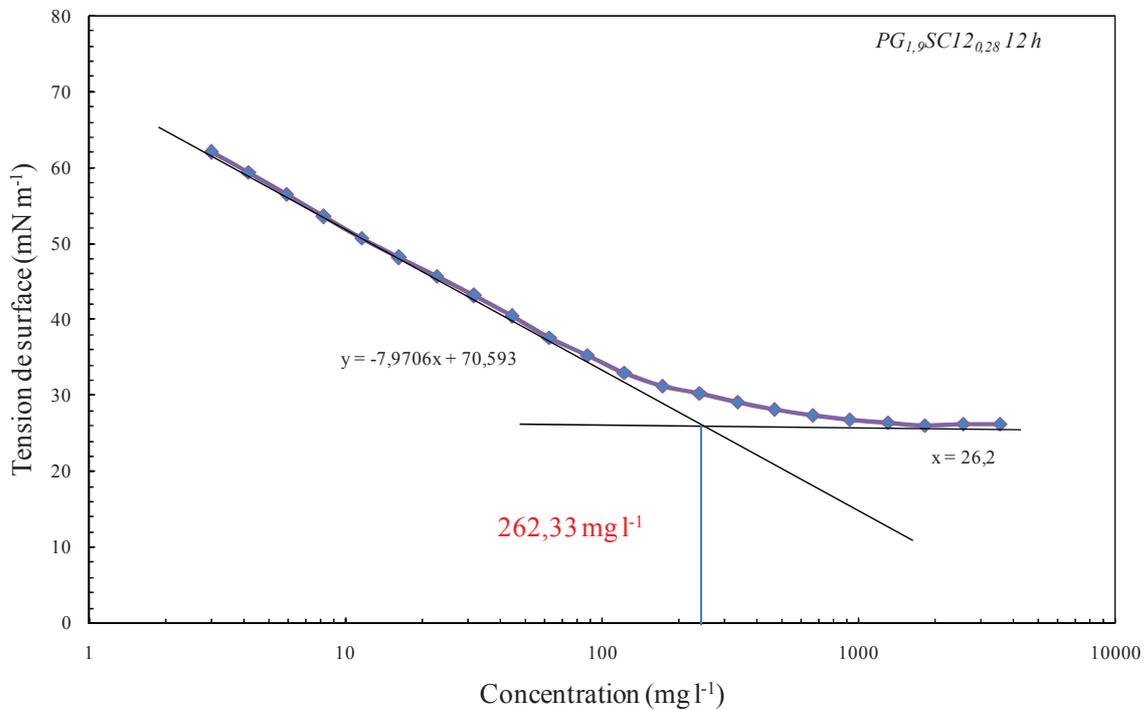


Figure Annexe A.2. Tension de surface (γ) vs. Concentration (mg l^{-1}) pour PG_{1,9}SC12_{0,28} (12 h)

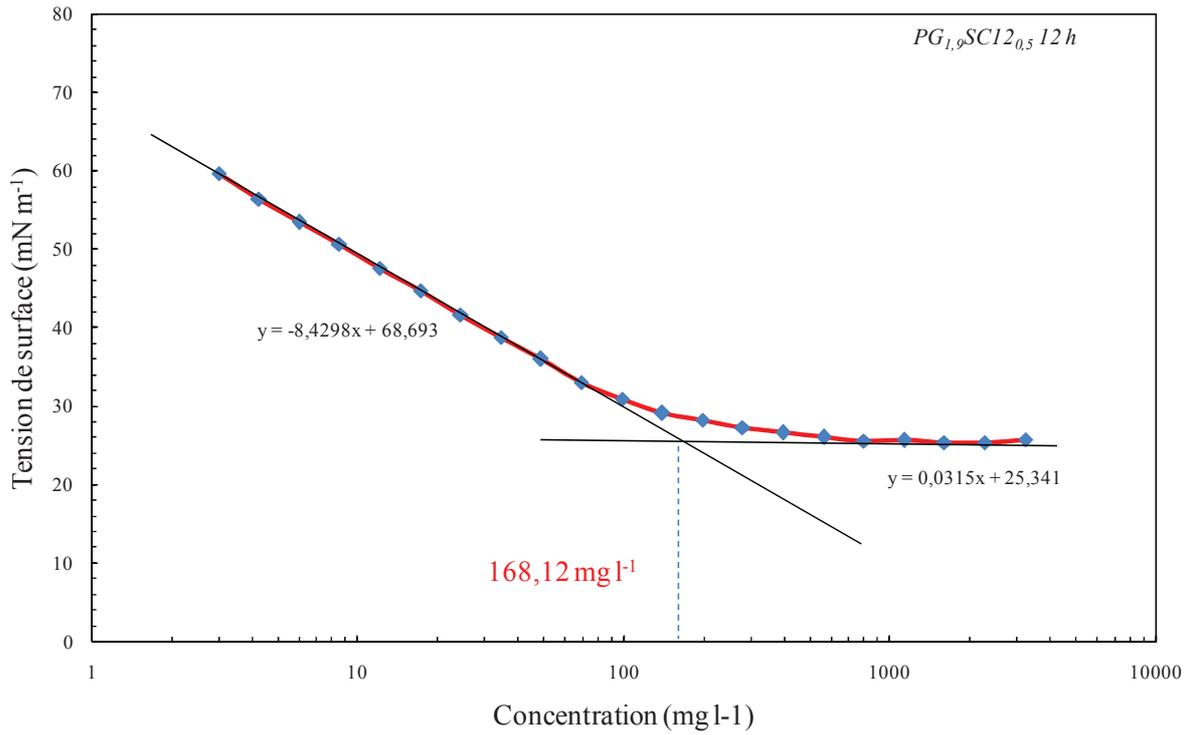


Figure Annexe A.3. Tension de surface (γ) vs. Concentration (mg l⁻¹) pour PG_{1,9}SC12_{0,5} (12 h)

PG_{1,9}SC12_y (24 h) :

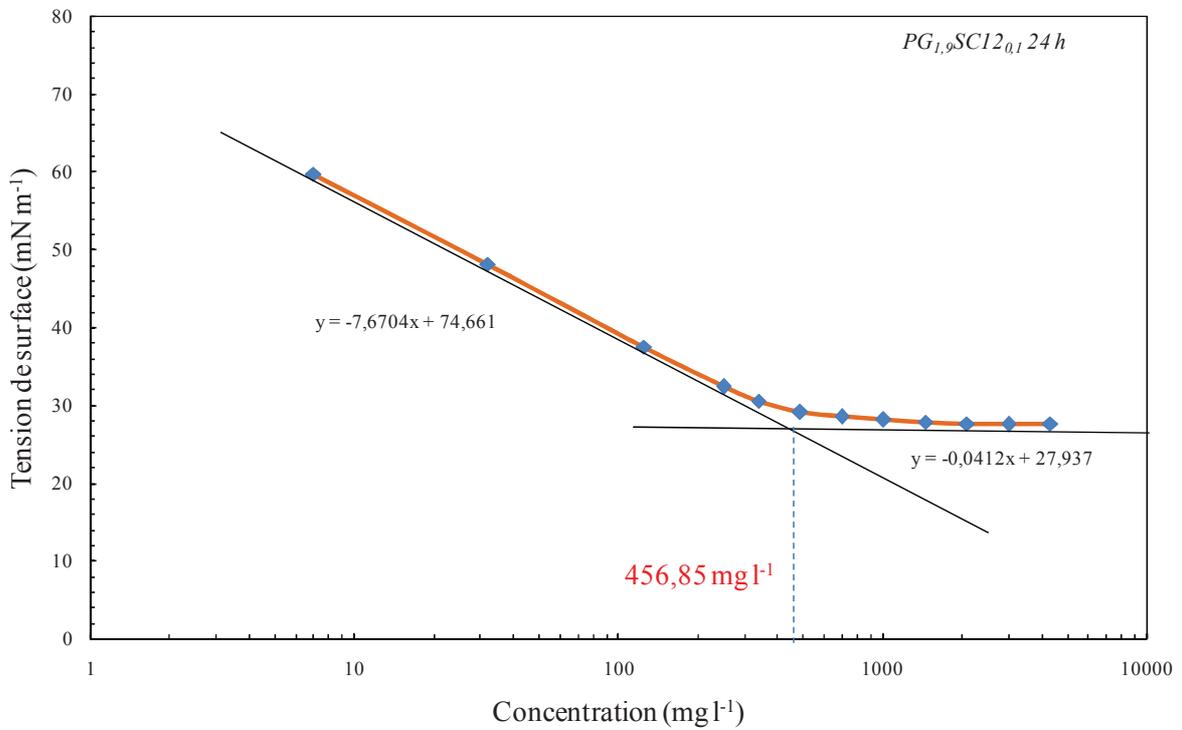


Figure Annexe A.4. Tension de surface (γ) vs. Concentration (mg l⁻¹) pour PG_{1,9}SC12_{0,1} (24 h)

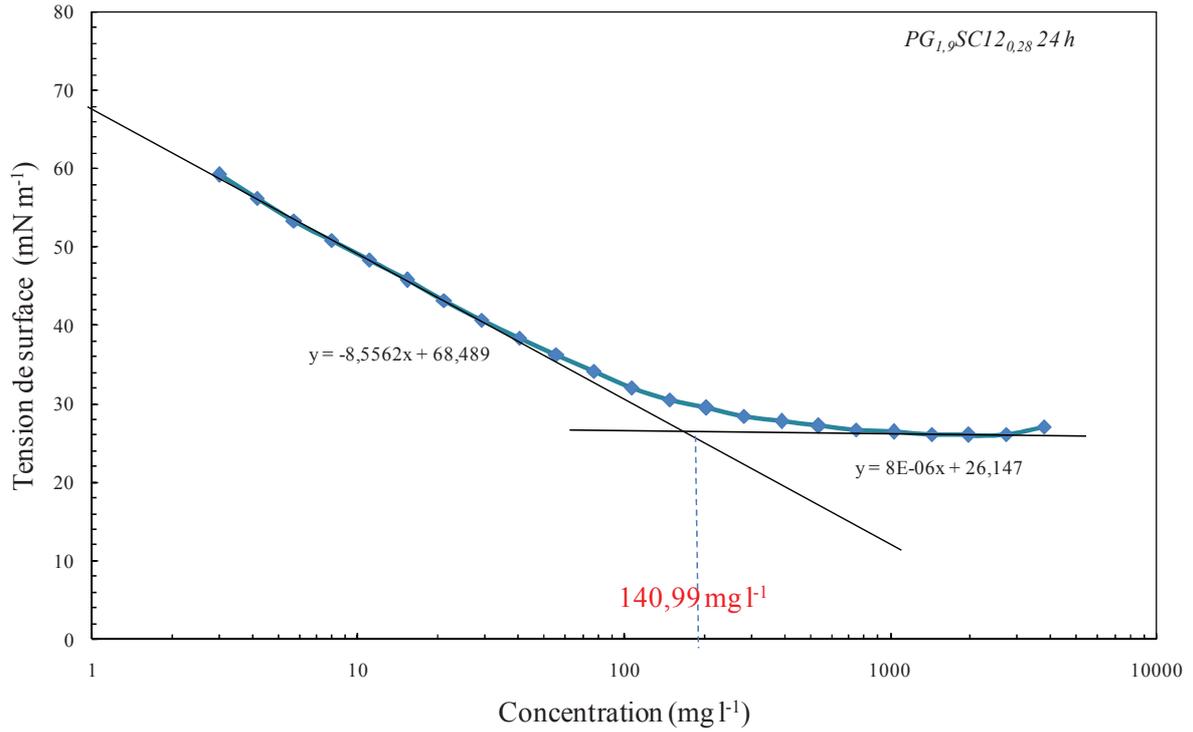


Figure Annexe A.5. Tension de surface (γ) vs. Concentration (mg l⁻¹) pour PG_{1,9}SC12_{0,28} (24 h)

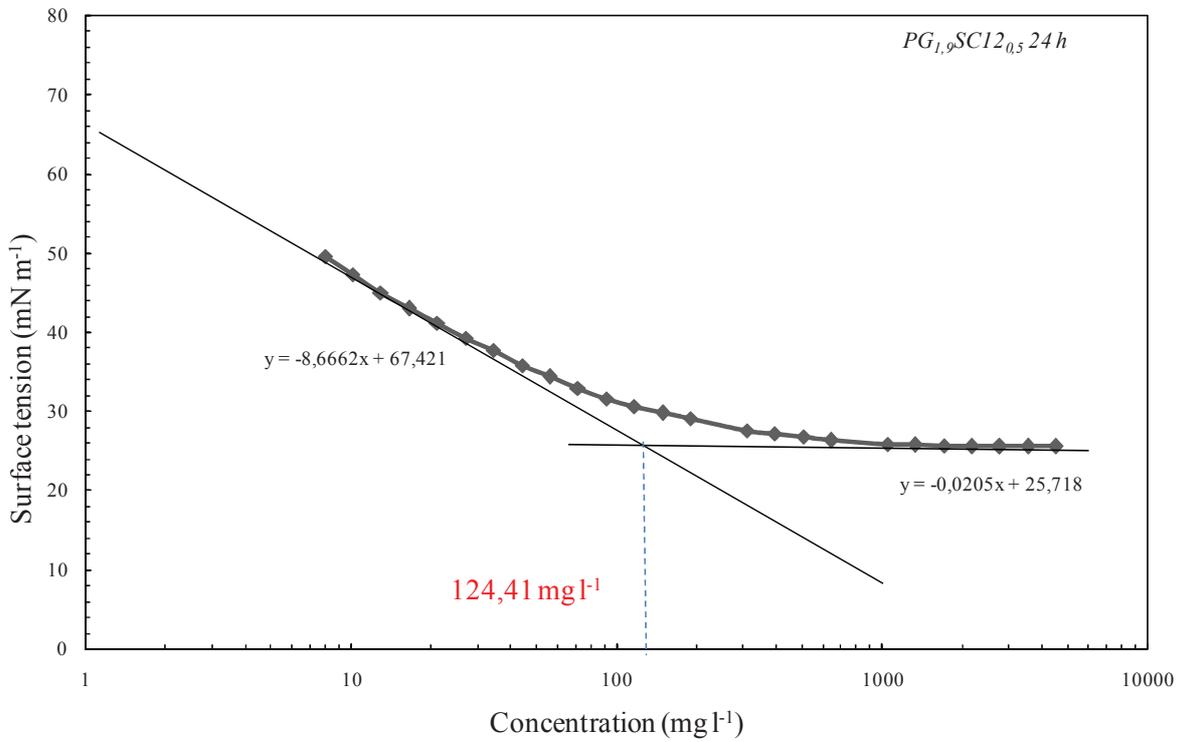
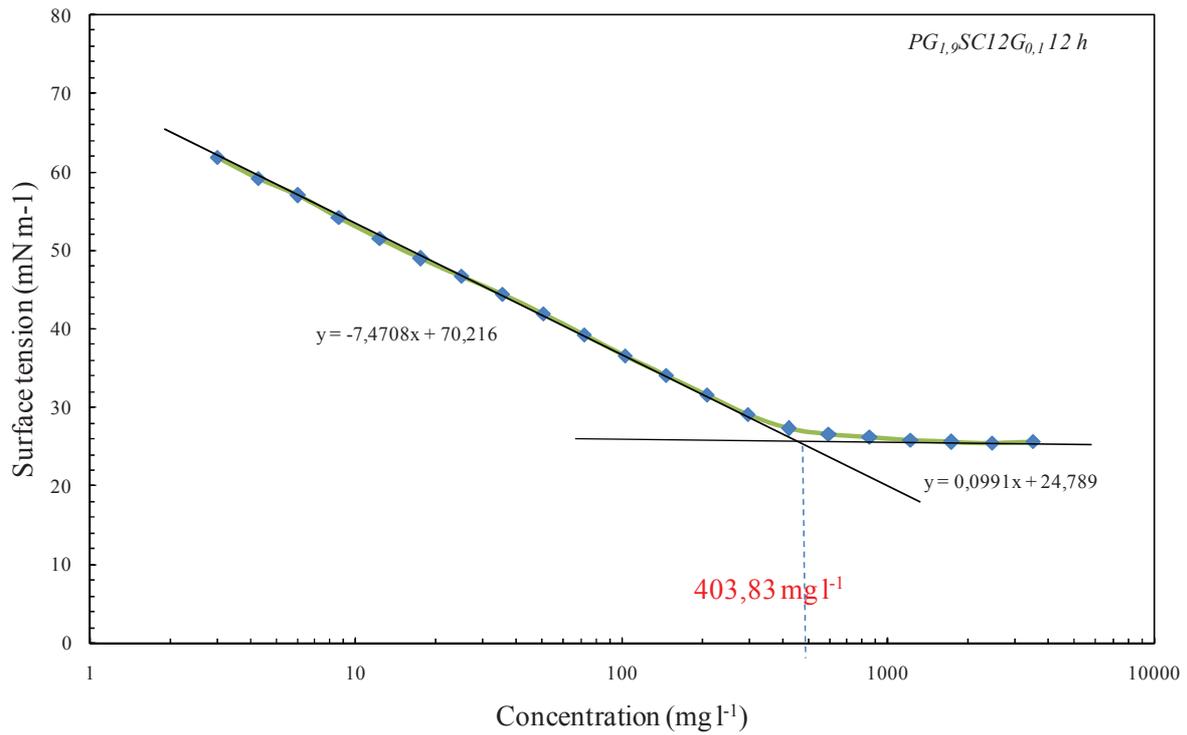
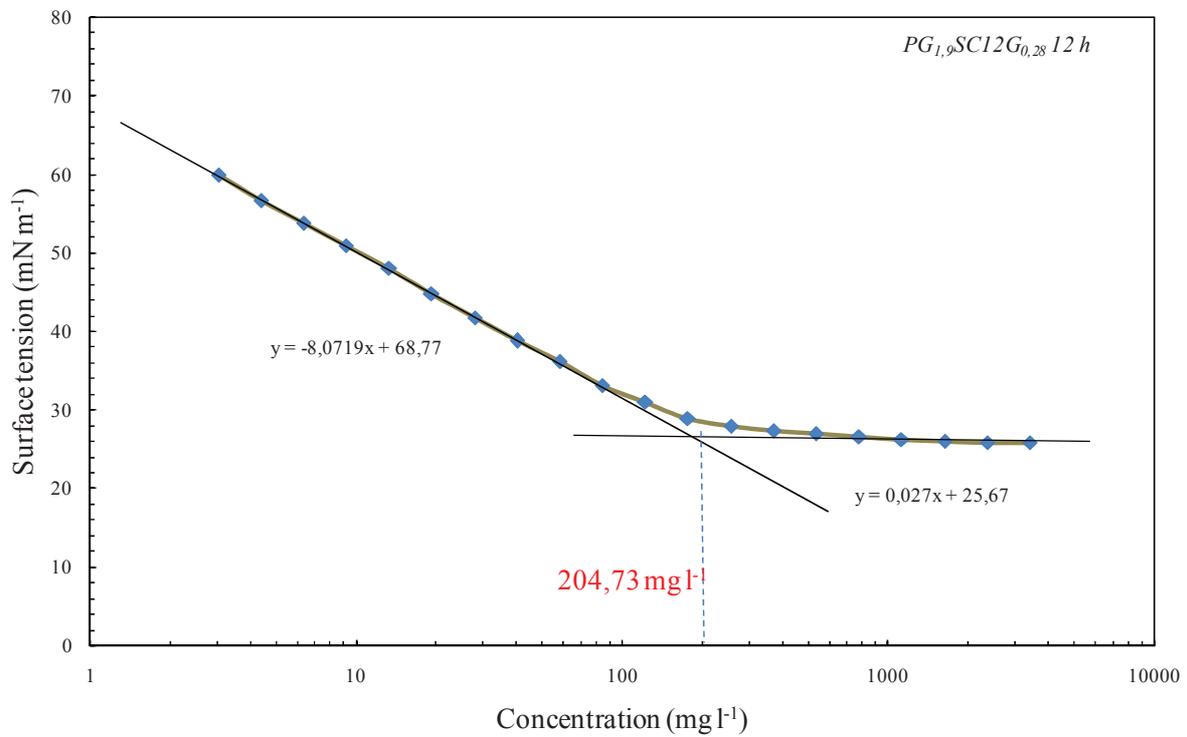


Figure Annexe A.6. Tension de surface (γ) vs. Concentration (mg l⁻¹) pour PG_{1,9}SC12_{0,5} (24 h)

PG_{1,9}SC12G_y (12 h) :Figure Annexe A.7. Tension de surface (γ) vs. Concentration (mg l⁻¹) pour PG_{1,9}SC12G_{0,1} (12 h)Figure Annexe A.8. Tension de surface (γ) vs. Concentration (mg l⁻¹) pour PG_{1,9}SC12G_{0,28} (12 h)

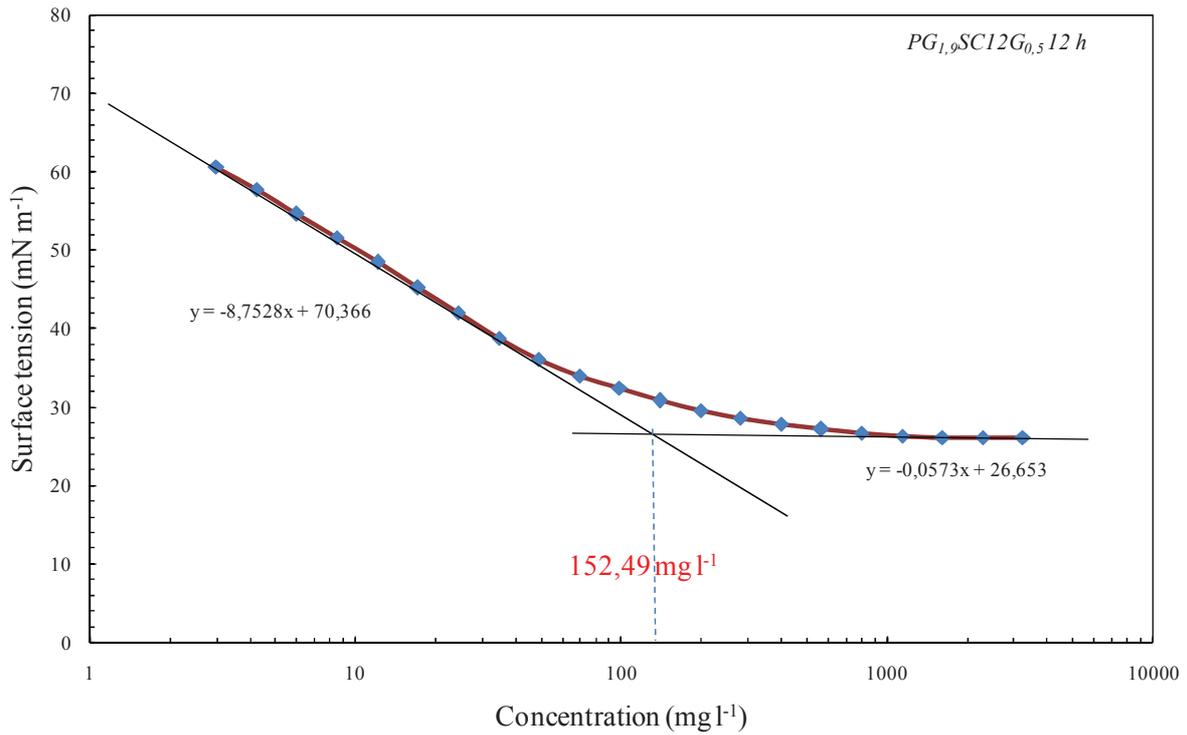


Figure Annexe A.9. Tension de surface (γ) vs. Concentration (mg l^{-1}) pour PG_{1,9}SC12G_{0,5} (12 h)

Produits commerciaux :

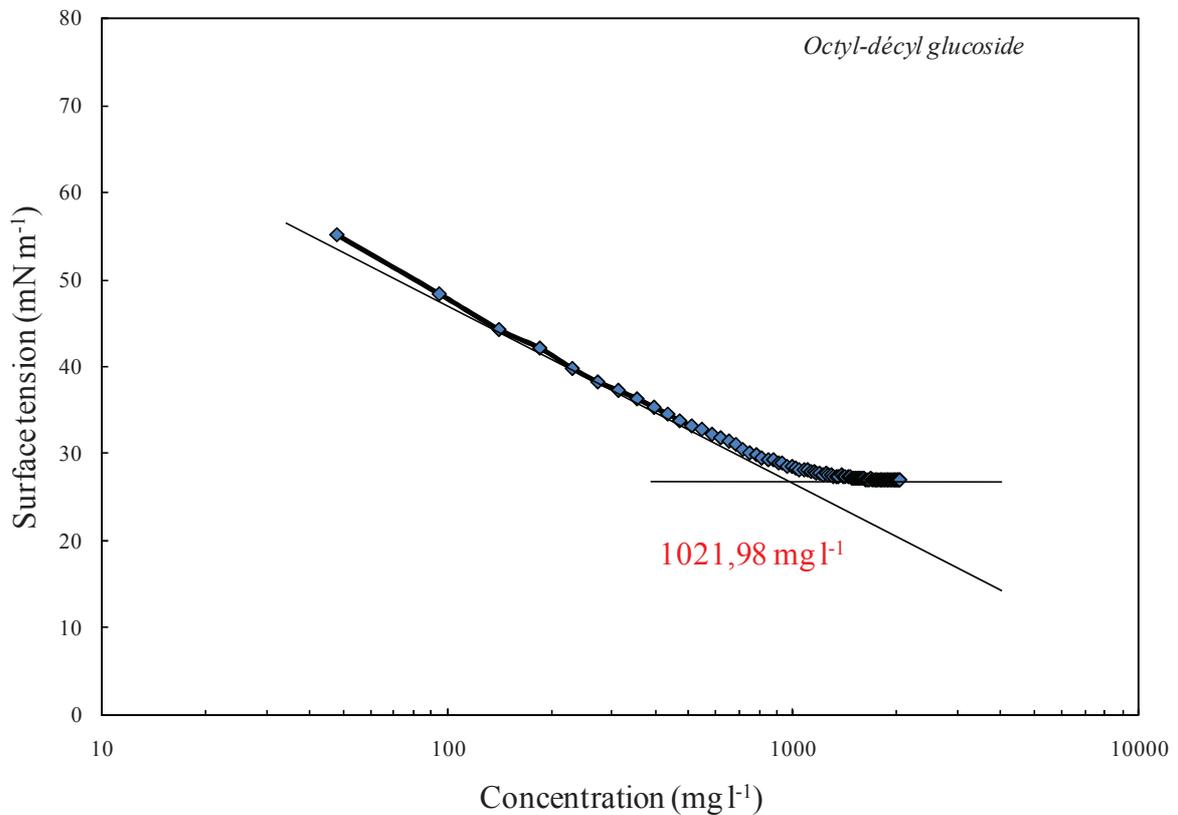


Figure Annexe A.10. Tension de surface (γ) vs. Concentration (mg l^{-1}) pour l'Octyl-décyl glucoside

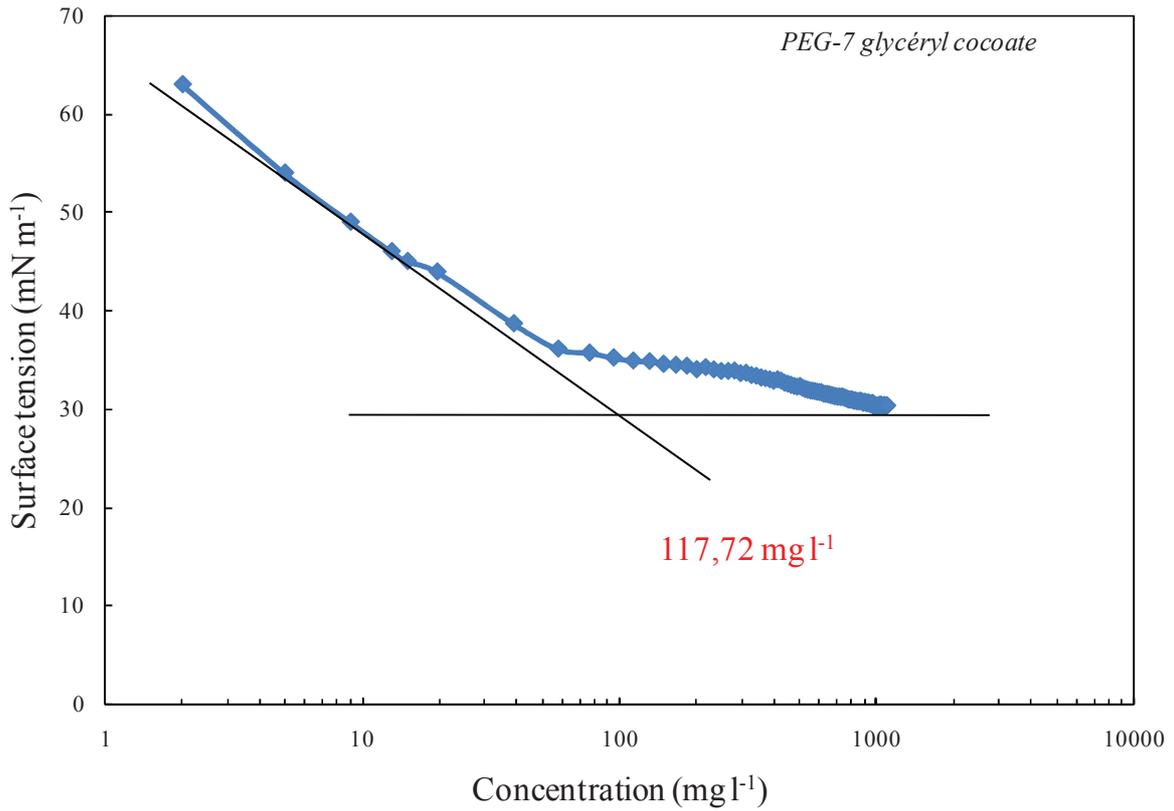


Figure Annexe A.11. Tension de surface (γ) vs. Concentration (mg l^{-1}) pour le PEG-7 glycéryl cocoate

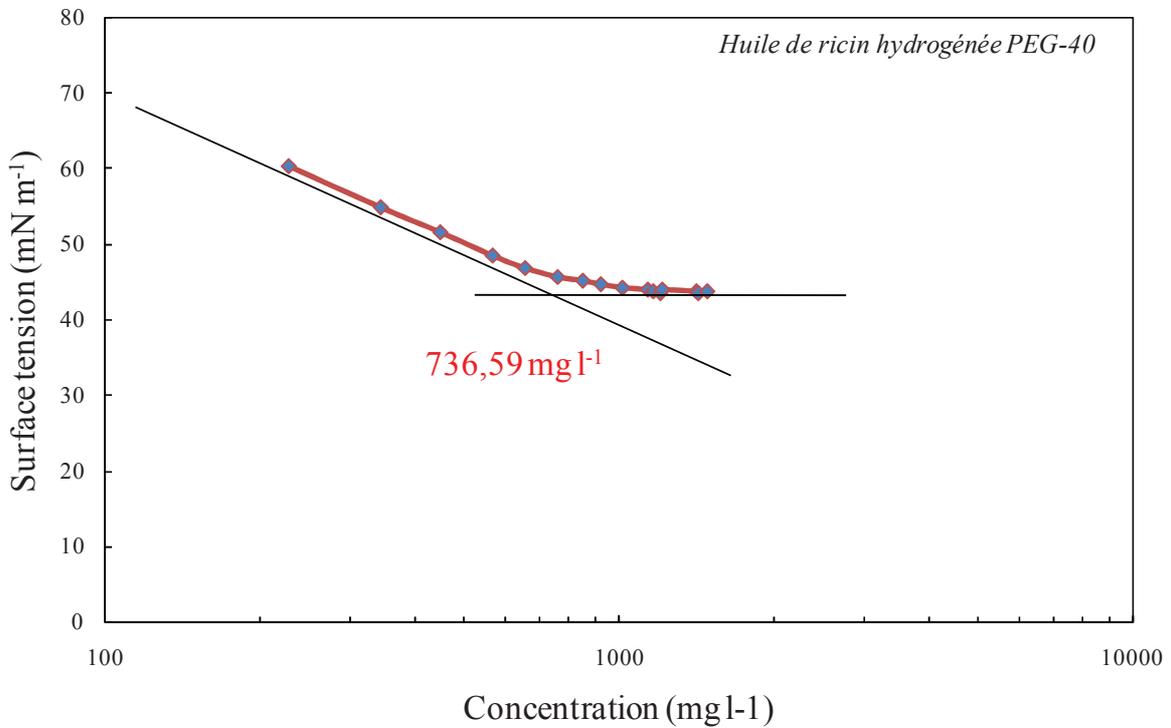


Figure Annexe A.12. Tension de surface (γ) vs. Concentration (mg l^{-1}) pour l'huile de ricin hydrogénée PEG-40

Un brevet a été déposé en 2010 sous le titre

NOUVELLES COMPOSITIONS D'OLIGOMERES POLYESTERS ET UTILISATION
COMME AGENTS TENSIOACTIFS

Ce dernier a fait l'objet d'un enregistrement français avec le numéro de dépôt FR11/00831

Il a fait l'objet d'un dépôt PCT (Patent Cooperation Treaty) sous le numéro
PCT/FR2012/000075 (5 Mars 2012)

Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(10), 1956–1963

Characterization, stability and ecotoxic properties of readily biodegradable branched oligoesters based on bio-sourced succinic acid and glycerol

Mickaël Agach, Stéphanie Delbaere, Sinisa Marinkovic, Boris Estrine, Véronique Nardello-Rataj

Abstract

Branched oligoesters, based on glycerol and bio-sourced succinic acid, with various controllable sizes and topologies are prepared without solvent nor catalyst and investigated using a modified A_2+B_3 approach ($A_2+B'B_2$). They are characterized by quantitative ^{13}C NMR (topology and size), acid values (esterification advancement) and size exclusion chromatography (size). Modified mathematical models based on Frey relations are proposed to determine the \overline{DP}_n and the average number of dendritic units per molecule (DN) of the synthesized oligoesters and other oligoesters and polyesters. Biodegradability and stability of the oligomers in bulk at various temperatures and in solution at various concentrations, pH and temperatures are reported. This study underlines the relative impacts of pH, concentration, temperature, formulation and topology on the stability of non-ecotoxic readily biodegradable branched oligoesters.

Keywords: Bio-sourced succinic acid; Glycerol; Branched oligoesters; Biodegradability; Ecotoxicity; Quantitative ^{13}C NMR

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,
Article accepté

**Synthesis, characterization, biodegradability and surfactant properties of
bio-sourced lauroyl poly(glycerol-succinate) oligoesters**

Mickaël Agach, Stéphanie Delbaere, Sinisa Marinkovic, Boris Estrine, Véronique Nardello-Rataj

Abstract

Fully bio-sourced lauroyl oligoester surfactants, based on poly(glycerol-succinate) as polar head group with controllable sizes and topologies were prepared without solvent nor catalyst using A₂+B'₂B₂+ AR and A₂+B'₂B₂+ B'₂BR synthesis approaches. The alkyl chain was either derived from lauric acid or from glycerol α -monolaurate. The oligoester surfactants were characterized by quantitative ¹³C NMR, acid values and size exclusion chromatography. Their surface activity, foamability, foam stability, wetting power, solubilization properties and biodegradability were investigated proving their potential use in a wide set of applications in replacement of petrochemical surfactants. This study underlines the relative impacts of the succinic acid/glycerol monomer ratios and of the strategies of synthesis on the physicochemical behaviour, on the biodegradability and on the stability of the lauroyl poly(glycerol-succinate) surfactants.

Keywords: Bio-sourced succinic acid; Glycerol; Lauroyl oligoester; Poly(glycerol-succinate) surfactant; Biodegradability.

Ces travaux ont donné lieu à la soumission d'une publication dont le thème est l'impact des procédés de synthèse sur les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles de lauroyles poly(glycérol-acide succinique). Enfin, la rédaction de deux autres publications basé sur la succinylation et sur l'influence des chaînes grasses sur la structure et les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des acyles poly(glycérol-acide succinique) est encore en cours.

Résumé

L'acide succinique est un diacide polyvalent utilisé dans de nombreuses applications (biopolymères, solvants, plastifiants, antigels, *etc.*) et répertorié en 2010 comme l'une des 10 principales molécules bio-sourcées pouvant servir de blocs de construction moléculaire. Dans ce contexte, nous avons envisagé la synthèse et l'étude de nouveaux oligoesters amphiphiles agro-sourcés et branchés à base d'acide succinique bio-sourcé, de glycérol, d'acides gras et d'autres synthons agro-sourcés pour des applications tensioactives dans des domaines variés (cosmétique, détergence, *etc.*) en remplacement des tensioactifs pétro-sourcés. La stratégie mise en place s'inscrit dans une démarche d'éco-conception visant à obtenir des propriétés organoleptiques acceptables ainsi que des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles (moussabilité, stabilité des mousses, mouillabilité, solubilisation micellaire) comparables à celles de composés de référence (PEG-7 glycéryl cocoate, huile de ricin hydrogénée PEG-40 et octyl-décyl polyglucoside). Les voies de synthèse ont été choisies dans la perspective d'un possible dimensionnement industriel et dans le respect des principes de la chimie verte (synthons agro-sourcés, économie d'atomes, catalyse, *etc.*)

Dans un premier temps, l'impact de la succinylation sur les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles de tensioactifs non-ioniques dérivés des alcools gras éthoxylés, du monolaurate de glycérol et des alkyl polyxylosides, a été étudié, montrant que cet impact dépend de la polarité initiale des tensioactifs et que leur biodégradabilité en est améliorée. Dans un deuxième temps, des oligomères hydrophiles de poly(glycérol-acide succinique), PGS, non-toxiques et biodégradables, ont été synthétisés sans solvant ni catalyseur et caractérisés dans le but de développer de nouvelles têtes polaires bio-sourcées de tensioactifs. Ces études ont montré que les rapports molaires glycérol/acide succinique affectent drastiquement les propriétés des oligoesters PGS. Des modèles mathématiques ont été développés à partir des données obtenues par RMN ^{13}C quantitative afin d'extraire des informations structurales telles que le degré de polymérisation moyen en nombre, \overline{DP}_n . Dans un troisième temps, des oligomères d'acyles poly(glycérol-acide succinique) ont également été préparés et étudiés. Il a ainsi été montré que les dérivés lauroyles forment des mousses abondantes et stables, présentent un large éventail de temps de mouillage (de 140 à plus de 500 s) et d'excellentes propriétés de solubilisation micellaire par comparaison aux composés étalons commerciaux et aux dérivés possédant des chaînes acyles plus courtes ou plus longues. Enfin, afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des lauroyles PGS obtenus par synthèses catalysées en augmentant l'homogénéité des mélanges réactionnels, des comonomères (acide lactique, éthylène glycol, propylène glycol, 1,3-propanediol et 1,4-butanediol) servant de solvants copolymérisables ont été utilisés. Les produits synthétisés en présence de comonomères ont tous montré de meilleures propriétés que les lauroyles PGS des synthèses catalysées. Dans le cadre d'une législation de plus en plus stricte, ce type de macromolécules biodégradables et bio-sourcées constitue une plate-forme prometteuse ouvrant la voie à d'autres modifications chimiques dans le but de cibler d'autres applications potentielles, en particulier en tant que substituts pour les esters de polyglycérol gras, co-surfactifs dans les produits formulés, agents moussants ou solubilisants.

Mots clés: Acide succinique bio-sourcés, glycérol, polycondensation, oligoesters amphiphiles, RMN ^{13}C quantitative, biodégradabilité, polarité, solvant copolymérisable.