

UNIVERSITÉ DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

ÉCOLE DOCTORALE : SCIENCES DE LA MATIÈRE, DU RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT

THÈSE

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Lille 1 Sciences et Technologies

Mention : **Molécules et Matière Condensée**

Présentée et soutenue par

Adrien BENAZZOUZ

**Approches comparées
des paramètres de Hansen et du modèle COSMO-RS
pour l'étude des phénomènes de solubilisation**
Application à la caractérisation et à la valorisation des agro-solvants

Thèse dirigée par le Pr. Jean-Marie AUBRY

préparée au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Formulation (E.A. 4478)

soutenue le **23 octobre 2014**

Jury :

| | | |
|--------------------|--|--|
| <i>Président</i> | Pr. Pierre GAREIL | Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris |
| <i>Rapporteurs</i> | Pr. Andreas KLAMT Pr. Michelle SERGENT | Université de Regensburg Université d'Aix-Marseille |
| <i>Directeur</i> | Pr. Jean-Marie AUBRY | Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille |
| <i>Examineurs</i> | Dr. Vincent GERBAUD Dr. Jean-Pierre LALLIER Dr. Valérie MOLINIER | CNRS, Université de Toulouse Société Novance Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille |

Résumé

L'évolution du cadre réglementaire et la prise de conscience générale des enjeux environnementaux et de santé publique sont à l'origine d'une profonde modification du paysage des solvants. L'avènement de solvants alternatifs, comme les agro-solvants, nécessite le recours à des outils physico-chimiques systématiques de caractérisation de leurs propriétés solubilisantes. L'approche des paramètres de Hansen, issue de la théorie de Hildebrand, propose une représentation des principales interactions moléculaires en solution. Ses performances applicatives ont été éprouvées pour la caractérisation des agro-solvants émergents et l'étude de la solubilisation de solutés moléculaires et macromoléculaires. Alternativement, le modèle COSMO-RS combine chimie quantique et thermodynamique statistique pour la prédiction des propriétés moléculaires à l'état liquide. Les performances de ce modèle ont été évaluées et exploitées pour rendre compte des phénomènes de solubilisation de solutés complexes tels que la nitrocellulose et le C₆₀-fullerène. Permettant de traduire les deux mécanismes principaux de solubilisation (similarité et complémentarité), les descripteurs issus de COSMO-RS ont été mis à profit pour forger de nouveaux paramètres de solubilité aussi simples que ceux de Hansen mais plus rigoureux scientifiquement. Cette jouvence des paramètres de solubilité s'appuie sur la prise en compte des interactions acide-base de Lewis et le concept nouveau de COSMOMorphe permettant le calcul des interactions dispersives. Les connaissances ainsi acquises ont permis l'élaboration d'une microémulsion dégraissante verte dont l'efficacité repose sur un mécanisme original de décapage dégraissant.

Mots-clés : *solvants, agro-solvants, paramètres de Hansen, COSMO-RS, solubilisation, théorie de Hildebrand, dégraissage, plastification, space-filling design*

Abstract

The evolution of regulations and the global awareness as result of health and environmental issues are deeply modifying the solvent landscape. With the increasing demand for alternative solvents, such as biosolvents, there is a need for systematic physicochemical tools for the characterization of their solubilizing properties. The Hansen solubility parameters, derived from the theory of Hildebrand, provide a representation of the main molecular interactions in solution. Their application performance were tested in order to characterize emerging biosolvents and to study the solubilization of molecular and macromolecular solutes. In contrast, the COSMO-RS model combines quantum chemistry and statistical thermodynamics to predict molecular properties in the liquid state. The performance of this model was evaluated and used to account for the solubility phenomena of complex solutes such as nitrocellulose and fullerene-C₆₀. With their ability to handle the two main mechanisms of solubilization (similarity and complementarity), the COSMO-RS descriptors were used to create new solubility parameters as simple as those of Hansen but more scientifically rigorous. This renewal of the solubility parameters is based on the consideration of the Lewis acid-base interactions and the new concept of COSMOMorphe for the calculation of dispersive interactions. These considerations enable the development of a green degreasing microemulsion whose efficiency is based on an unusual mechanism of degreasing-stripping.

Keywords: *solvents, biosolvents, Hansen parameters, COSMO-RS, solubilization, Hildebrand theory, degreasing, plasticization, space-filling design*

諸君はこう云う「灯に照らされた闇」の色を見たことがあるか。
« *Avez-vous jamais, vous qui me lisez, vu la couleur des ténèbres à la lueur d'une flamme ?* »

Junichirô Tanizaki, *Eloge de l'ombre*, Editions Verdier, Paris, 2011.

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du laboratoire de Chimie Moléculaire et Formulation (E.A. 4478) du 1^{er} octobre 2011 au 30 septembre 2014. Ces trois années ne peuvent se résumer à un seul titre et à un seul auteur sur la couverture de carton glacé d'un manuscrit. En effet, plus qu'un recueil de résultats, une thèse est une mosaïque d'expériences protéiformes : *expériences de chimie* à la paillasse et sur l'ordinateur, *expériences de la recherche* fondamentale et appliquée, *expérience professionnelle* de la gestion de projet et de la collaboration avec des partenaires variés, *expérience personnelle*, de la connaissance de soi jusqu'aux grandes amitiés. Toutes ces expériences doivent beaucoup à de nombreuses personnes que je souhaite remercier ici.

Je remercie en premier lieu Monsieur **JEAN-MARIE AUBRY**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille et directeur du laboratoire de Chimie Moléculaire et Formulation, pour m'avoir témoigné sa confiance en acceptant de diriger mes travaux. J'ai pu apprécier son implication enthousiaste dans mon sujet, sa disponibilité par-delà un agenda toujours très rempli, ainsi que sa capacité toute particulière à mêler une grande rigueur scientifique à une créativité génératrice de nouvelles perspectives. Je dois aussi beaucoup à Madame **VALERIE MOLINIER**, Maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille et aujourd'hui à la tête d'une des équipes du pôle «physico-chimie et analyse» de la société Total, pour avoir encadré au quotidien mes travaux et partagé son impressionnante expertise. La minutieuse attention qu'elle a portée aussi bien aux résultats scientifiques qu'à la qualité des rapports humains a beaucoup contribué à faire du bureau 19 un endroit où il faisait bon travailler.

C'est pour moi un honneur de voir ce travail de thèse jugé par Monsieur **ANDREAS KLAMT**, Professeur à l'Université de Regensburg (Allemagne), avec qui les échanges ont toujours été particulièrement riches et stimulants et qui m'a réservé un excellent accueil au sein de l'équipe de COSMOlogic (Leverkusen, Allemagne), ainsi que par Madame **MICHELLE SERGENT**, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille, dont la bienveillance a plané sur cette thèse depuis ses éclairages chimométriques lors de mes premiers pas à Marseille jusqu'à ses encouragements aux heures les plus intenses de la rédaction de ce manuscrit. J'adresse toute ma gratitude à Monsieur **PIERRE GAREIL**, Professeur à Chimie ParisTech, Monsieur **VINCENT GERBAUD**, directeur de recherche CNRS à l'Université de Toulouse, et Monsieur **JEAN-PIERRE LALLIER**, chef de service du pôle R&D de la société Novance, pour leur participation à ce jury.

Pendant ces trois années, j'ai eu plaisir à collaborer avec de nombreux partenaires industriels dans le cadre du FUI Delta 3. Je tiens notamment à remercier les collaborateurs « producteurs de solvants », Monsieur **ARNAUD BOURDETTE**, ingénieur innovation et marketing au sein de la société Solvay, correspondant réactif et positif de ce projet, Monsieur **JEAN-PIERRE LALLIER**, une nouvelle fois, dont la générosité intellectuelle a beaucoup profité au FUI Delta 3, et Madame **AURELIE MOREL**, chef de projets R&D chez Novance-Oléon, sans oublier Monsieur **NICOLAS HUGUET**, responsable R&D chez Action Pin. Je suis très reconnaissant également envers les partenaires « applicateurs » qui ont partagé chaleureusement leur expérience industrielle : Messieurs **MARTIAL LETAY** et **ANTHONY PONCET**, respectivement président et laborantin au sein de la société CREE, dont les nombreux échanges sympathiques et pragmatiques ont permis le développement des dégraissants, et Messieurs **JEROME REYNES** et **BENJAMIN ALEXANDRE**, respectivement responsable R&D et chargé de projets développement au sein de la société SASA, pour l'excellent accueil qu'ils m'ont réservé au sein de leur laboratoire.

D'autre part, certaines parties de ce manuscrit ont bénéficié de l'appui spécifique d'autres équipes de recherche. Ainsi, je souhaite exprimer ma gratitude à Mesdames **EMELINE DUDOGNON** et **NATALIA CORREIA**, Maîtres de conférences à l'Université de Lille, pour leur contribution à l'étude des phénomènes de plastification dans le cadre du CPER « Chimie et Matériaux pour un Développement Durable », ainsi qu'à Monsieur **PIERRE GAREIL** et Madame **ELODIE ALINAT**, respectivement Professeur et doctorante à Chimie ParisTech, pour m'avoir lancé sur la thématique des nitrocelluloses, sans oublier Monsieur **JENS REINISCH**, chimiste théoricien de la société COSMOlogic, pour son apport scientifique à la modélisation du footballène.

Parallèlement à mes recherches, j'ai eu grand plaisir à participer à l'encadrement des séances de travaux pratiques de chimie générale, organique et de formulation grâce à l'aide et à la sympathie de Mesdames **MIRELLA VIRIGINE**, **AURELIE ROLLE** et Messieurs **CHRISTEL PIERLOT**, **RAPHAËL LEBEUF**, Maîtres de conférences, ainsi que de Madame **SANDRINE LORiot** et Monsieur **PATRICK DAUBIAS**, assistants ingénieurs, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. J'en profite pour saluer les autres permanents de l'EA CMF, **LOÏC LECLERCQ** et **VERONIQUE RATAJ**.

En outre, je remercie sincèrement tous ceux qui, au travers de stages ou de projets bibliographiques de master, ont contribué à l'avancement des travaux : **CAMILLE SABY** (sphères de Hansen), **INGRID DIAZ** et **EMILIEN FOLZER** (approches calorimétriques), **MAXIME ROYER** et **ALBAN**

PATOUX (solubilité des résines alkydes), **ELISE GIRONDIN** (microémulsions vertes), **AMANDINE DEQUIDT** et **MARION SANNA** (cristaux liquides) et **ELISE MOULIN** (solubilité du benzotriazole). Pour décrire leur enthousiasme constant et leur attitude positive, je me permets de reprendre à mon compte les mots de Balzac dans la Recherche de l'Absolu : « *Le laboratoire était pour [eux], ce qu'est pour un peuple un bureau de loterie, l'espoir organisé. Chaque soir il[s] se couchai[en]t en se disant : Demain peut-être nagerons-nous dans l'or ! Et le lendemain il[s] se réveillai[en]t avec une foi toujours aussi vive que la veille* ». Leur curiosité, leur motivation et le soin apporté au travail ont suscité de nombreuses discussions qui ont permis d'avancer dans la réflexion.

La saveur de ces années de thèse doit beaucoup à celles et ceux avec qui j'ai partagé pipettes, ordinateurs, pâtes et knackies. J'ai une pensée particulière pour les membres du bureau 19 : **LAURIANNE MOITY**, solaire compagne d'aventures de Montebello à Avignon et indéfectible soutien tout au long de ces trois années, **BENJAMIN JOOSSEN** dont la bonne humeur et l'implication ont été les bienvenues mais aussi **CORENTIN** et **SOPHIE** qui ont veillé au bon déroulement de la fin de rédaction de ce manuscrit. Je retiendrai l'entraide, la convivialité, les discussions, les doutes, les conseils, les larmes et les rires partagés avec mes collègues doctorants, **ADRIEN M.**, **ANDREA**, **AURELIE**, **BING**, **CLEMENTINE**, **DELPHINE**, **FERMIN**, **ROBERTO** et **THOMAS**. La nouvelle génération (**LAURA**, **MAXIME N.**, **MAXIME R.** et **ROMAIN**) méritait aussi de vifs remerciements pour la bonne ambiance qu'elle s'attache à cultiver au sein du laboratoire.

Je ne saurais oublier, pour finir, les amis de toujours (**AMELIE**, **ANGELA**, **GAËTAN**), d'ici (**ALAIN**, **EDITH**), d'ailleurs (**CLEMENCE**, **MARC-ANTOINE**, **THIBAULT**) ou de plus loin encore (**GUOXIANG**, **HIDEKAZU**, **YOSHIYUKI**) pour leur infatigable écoute. Ce sont même un peu plus que des remerciements que je souhaite adresser à **PIERRE**, **RAMA** et **SANDY**, qui, des rayons rutilants du Monoprix aux coulisses de la salle Pleyel, en passant par la table de Monsieur Jean, n'ont eu de cesse de pimenter ces trois années. Les week-ends yukata et ktipiti, les débats sans fin sur le Docteur, Donna et Gros-Nez, les lectures de Balzac chez Meert, les sessions hypnotiques d'Antony, les déambulations du peuple belge,... on ne se sera vraiment rien épargné et j'en suis ravi. Enfin, je ne peux achever mes remerciements sans évoquer **MA FAMILLE** qui a eu la patience d'essayer de comprendre à quoi je dédiais mon temps, et a toujours su composer avec mes états d'âme et m'encourager avec les mots justes.

Sommaire

| | |
|--|----|
| Introduction générale | 19 |
| CHAPITRE 1 Caractérisation des solvants par les approches de Hansen et COSMO-RS..... | 29 |
| 1) Etude critique de l'approche des paramètres de Hansen..... | 30 |
| 1.1) Du paramètre de Hildebrand aux paramètres de Hansen : éléments bibliographiques | 31 |
| 1.1.1) Paramètre de solubilité de Hildebrand et théorie des solutions régulières..... | 31 |
| 1.1.2) Scission en termes énergétiques : paramètres de Hansen..... | 35 |
| 1.2) Grandeurs physico-chimiques et calcul des paramètres de Hansen..... | 40 |
| 1.2.1) Calcul du paramètre de Hildebrand, δ_H | 40 |
| 1.2.2) Calcul de la composante dispersive, δ_d | 40 |
| 1.2.3) Calcul de la composante polaire, δ_p | 43 |
| 1.2.4) Déduction du paramètre associé aux liaisons hydrogène, δ_h | 44 |
| 1.3) Evaluation des méthodes de prédiction des paramètres de solubilité par contribution de groupes..... | 49 |
| 1.3.1) Description des méthodes classiques : Van Krevelen, Hoy, Stefanis-Panayiotou, Y-MB..... | 49 |
| 1.3.2) Comparaison de la performance des méthodes de contribution de groupes..... | 54 |
| 1.4) Limites des paramètres de solubilité des solvants..... | 60 |
| 1.4.1) Limites de la construction homomorphique..... | 60 |
| 1.4.2) Pertinence de la composante δ_p de Hansen..... | 64 |
| 1.4.3) Défauts du paramètre δ_h de Hansen..... | 65 |
| 1.4.4) Cas de solvants identiques selon Hansen mais au pouvoir solubilisant différent..... | 67 |
| 2) Approche COSMO-RS pour la description des solvants..... | 68 |
| 2.1) Présentation des modèles COSMO et COSMO-RS..... | 69 |
| 2.1.1) De la molécule au σ -profil : modèle COSMO..... | 69 |
| 2.1.2) Du σ -profil au σ -potentiel : modèle COSMO-RS..... | 72 |
| 2.2) Classification des solvants à l'aide de COSMO-RS..... | 75 |
| 2.2.1) Classification des solvants à partir de leurs σ -potentiels..... | 75 |
| 2.2.2) Classification des solvants à partir de leurs σ -moments..... | 77 |
| 2.3) Classement des solvants selon leur pouvoir solubilisant..... | 88 |
| 2.3.1) Coefficients d'activité et solubilité avec COSMO-RS..... | 88 |
| 2.3.2) Comparaison avec les coefficients d'activité issus de l'approche de Hansen..... | 90 |
| 3) Exemples applicatifs des approches de Hansen et COSMO-RS pour la caractérisation des solvants..... | 92 |
| 3.1) Caractérisation d'un nouveau biosolvant : le 1,2,3-triméthoxypropane..... | 92 |
| 3.1.1) Synthèse des propriétés bionotox et physico-chimiques du 1,2,3-triméthoxypropane..... | 93 |

| | |
|---|-----|
| 3.1.2) Paramètres de solubilité du 1,2,3-triméthoxypropane..... | 94 |
| 3.1.3) Classification du 1,2,3-triméthoxypropane par COSMO-RS..... | 95 |
| 3.1.4) Exemple de valorisation du 1,2,3-triméthoxypropane en synthèse organique | 97 |
| 3.2) Recherche du potentiel applicatif d'un agro-solvant, le solketal | 99 |
| 3.2.1) Caractérisation du solketal selon l'approche de Hansen et COSMO-RS..... | 99 |
| 3.2.2) Potentiel de remplacement du 2-butoxyéthanol pour le traitement du cuir | 101 |
| 3.3) Remplacement du n-hexane pour l'extraction..... | 103 |
| 3.3.1) Positionnement du n-hexane dans l'espace de Hansen..... | 104 |
| 3.3.2) Solvent screening..... | 105 |
| 3.3.3) Effet du mélange de solvants..... | 106 |
| 4) Conclusions du chapitre1 | 108 |

CHAPITRE 2 Solubilisation des composés moléculaires et macromoléculaires 109

| | |
|---|-----|
| 1) Caractérisation de solutés macromoléculaires par l'approche de Hansen - apports de COSMO-RS | 110 |
| 1.1) Centre et rayon des sphères de solubilité..... | 110 |
| 1.1.1) Détermination expérimentale..... | 110 |
| 1.1.2) Effet de la concentration sur la sphère de solubilité et évaluation d'un protocole expérimental alternatif : cas de l'acétate de cellulose | 116 |
| 1.1.3) Utilisation des polymères définis comme « sondes » pour le positionnement de nouveaux solvants en suivant une approche inversée..... | 120 |
| 1.2) Paramètres de solubilité de Hansen pour la recherche de bons solvants : application à la nitrocellulose et à un pré-polymère de silicone..... | 121 |
| 1.2.1) Solubilisation de différents grades de nitrocelluloses..... | 121 |
| 1.2.2) Application à la substitution de solvant : cas d'un pré-polymère de silicone..... | 130 |
| 2) Comparaison des approches de Hansen et COSMO-RS pour la caractérisation de solutés moléculaires | 134 |
| 2.1) Etude de la solubilité de l'avobenzone selon l'approche de Hansen | 135 |
| 2.1.1) Construction de la sphère de solubilité de l'avobenzone..... | 135 |
| 2.1.2) Calcul des paramètres de solubilité d'un solvant acceptable de l'avobenzone, le diméthyl isosorbide (DMI) | 139 |
| 2.1.3) Etude de la solubilité de l'avobenzone dans les huiles cosmétiques selon Hansen | 140 |
| 2.2) Etude de la solubilité de l'avobenzone selon COSMO-RS..... | 143 |
| 2.2.1) Caractérisation du soluté et des solvants par COSMO-RS..... | 143 |
| 2.2.2) Etude de la solubilité de l'avobenzone dans les huiles cosmétiques selon COSMO-RS..... | 146 |
| 2.3) Prédiction de sphères de solubilité à l'aide de COSMO-RS : cas du benzotriazole et de l'avobenzone..... | 149 |
| 2.3.1) Développement de la méthodologie : cas du benzotriazole..... | 149 |
| 2.3.2) Application à l'avobenzone..... | 152 |

| | |
|---|-----|
| 3) Sélection d'un set amélioré de solvants pour l'analyse de solubilité selon l'approche de Hansen par space-filling design | 154 |
| 3.1) Stratégie de développement d'une bibliothèque de screening..... | 155 |
| 3.1.1) Construction de plans d'expériences selon l'algorithme WSP..... | 155 |
| 3.1.2) Sélection de descripteurs moléculaires..... | 157 |
| 3.1.3) Stratégie multicritère..... | 164 |
| 3.1.4) Couplage de fonctions de désirabilité : algorithme WSP-D..... | 165 |
| 3.2) Mise en œuvre et évaluation de l'approche WSP-D..... | 168 |
| 3.2.1) Génération d'un set de solvants | 168 |
| 3.2.2) Evaluation secondaire du nouveau set de solvants | 172 |
| 3.2.3) Validation expérimentale du set de solvants..... | 174 |
| 4) Analyse de l'interaction soluté-solvant : cas de la plastification de l'acétate de cellulose.. | 176 |
| 4.1) Positionnement des plastifiants classiques et « verts » de l'acétate de cellulose dans l'espace de Hansen..... | 176 |
| 4.1.1) Problématique de la plastification de l'acétate de cellulose..... | 176 |
| 4.1.2) Positionnement des plastifiants de l'acétate de cellulose dans l'espace de Hansen | 178 |
| 4.2) Préparation et étude de la stabilité de films d'acétate de cellulose plastifiés à l'aide du DMP et du DMI..... | 180 |
| 4.2.1) Mise en évidence de l'interaction plastifiante par analyse thermogravimétrique | 180 |
| 4.2.2) Vérification de la stabilité thermique des films plastifiés d'acétate de cellulose..... | 181 |
| 4.3) Analyse des effets plastifiants du DMI et du DMP par calorimétrie différentielle à balayage..... | 182 |
| 4.4) Interactions moléculaires entre le plastifiant et l'acétate de cellulose..... | 184 |
| 5) Conclusions du chapitre 2 | 188 |
| 6) Partie expérimentale du chapitre 2 | 190 |
| 6.1) Solutés et solvants | 190 |
| 6.2) Détermination des paramètres de Hansen des solutés selon le protocole classique de Hansen | 190 |
| 6.3) Détermination des paramètres de Hansen de l'acétate de cellulose par la méthode des gradients | 191 |
| 6.4) Etude des nitrocelluloses..... | 191 |
| 6.5) Calculs réalisés avec COSMO-RS | 192 |
| 6.6) Préparation des revêtements en silicone..... | 193 |
| 6.7) Résistance à l'abrasion des revêtements siliconés..... | 194 |
| 6.8) Résistance mécanique des revêtements siliconés..... | 195 |
| 6.9) Quantification de la solubilité de l'avobenzone..... | 196 |
| 6.10) Préparation des films d'acétate de cellulose..... | 196 |
| 6.11) Analyses thermogravimétriques des films d'acétate de cellulose | 197 |

| | |
|---|-----|
| 6.12) Analyses RMN des films plastifiés | 197 |
| 6.13) Calorimétrie différentielle à balayage..... | 198 |
| 6.14) Spectroscopie infrarouge | 198 |

CHAPITRE 3 Jouvence des paramètres de solubilité à la lumière de l'approche COSMO-RS199

| | |
|--|-----|
| 1) Prédiction du paramètre de Hildebrand δ_H <i>via</i> COSMO-RS..... | 200 |
| 1.1) Calcul des grandeurs physico-chimiques nécessaires au calcul du paramètre de Hildebrand | 200 |
| 1.1.1) Prédiction du volume molaire | 200 |
| 1.1.2) Prédiction de l'enthalpie de vaporisation..... | 202 |
| 1.2) Prédiction du paramètre de solubilité de Hildebrand | 204 |
| 2) Prédiction des interactions dispersives avec COSMO-RS | 206 |
| 2.1) Exploitation du σ -profil et du σ -potentiel..... | 206 |
| 2.1.1) Segmentation du σ -profil..... | 206 |
| 2.1.2) Estimation de l'hydrophobie des molécules à partir des σ -potentiels..... | 210 |
| 2.2) Redéfinition de l'homomorphe à l'aide de COSMO-RS | 211 |
| 2.2.1) Constitution d'un homomorphe virtuel « vert »..... | 212 |
| 2.2.2) Définition du COSMOMorphe | 215 |
| 3) Solubilité du buckminsterfullerène C_{60} : aux confins du δ_d | 220 |
| 3.1) Présentation du C_{60} et de ses solvants..... | 220 |
| 3.2) Solubilité du C_{60} par les approches de Hildebrand et de Hansen..... | 223 |
| 3.2.1) Solubilité du C_{60} selon l'approche de Hildebrand | 223 |
| 3.2.2) Solubilité du C_{60} selon l'approche de Hansen..... | 224 |
| 3.3) Modélisation du C_{60} avec COSMO-RS | 226 |
| 3.4) Calcul de la solubilité du C_{60} par l'approche COSMO-RS..... | 228 |
| 3.4.1) Amélioration de la cohérence prédictive par affinage du niveau de calcul..... | 228 |
| 3.4.2) Amélioration quantitative des résultats par l'introduction de solubilités de référence..... | 234 |
| 3.4.3) Analyse des anomalies récurrentes | 237 |
| 4) Création de composantes acide et basique de Lewis..... | 240 |
| 4.1) Importance des interactions acido-basiques de Lewis | 240 |
| 4.2) Calcul de l'acidité et de la basicité au sens de Lewis avec COSMO-RS..... | 242 |
| 4.3) Classification des acides et des bases | 244 |
| 4.4) Vers des paramètres de solubilité acide-base..... | 252 |
| 5) Conclusions du chapitre 3..... | 254 |

CHAPITRE 4 Application au dégraissage des surfaces métalliques..... 255

| | |
|---|-----|
| 1) Dégraissage et formulation : éléments bibliographiques | 257 |
|---|-----|

| | |
|---|-----|
| 1.1) Généralités sur le dégraissage | 257 |
| 1.1.1) Définition et mécanismes du dégraissage | 257 |
| 1.1.2) Procédés industriels de dégraissage | 260 |
| 1.2) Formulations dégraissantes typiques | 261 |
| 1.2.1) Produits de dégraissage à base de solvants | 261 |
| 1.2.2) Dégraissants « verts » à base de solvants | 263 |
| 1.2.3) Nouvelles émulsions et microémulsions dites vertes pour le dégraissage | 264 |
| 2) Caractérisation des salissures | 265 |
| 2.1) Identification des salissures à dégraisser | 265 |
| 2.1.1) Formulation des lubrifiants | 265 |
| 2.1.2) Segmentation des salissures mises à disposition | 266 |
| 2.2) Détermination des paramètres de solubilité des salissures | 267 |
| 2.2.1) Paramètres de Hansen des salissures paraffiniques | 267 |
| 2.2.2) Paramètres de Hansen des salissures végétales | 268 |
| 3) Etude du dégraissage en phase solvant | 269 |
| 3.1) Détermination de l'efficacité dégraissante | 269 |
| 3.1.1) Critères de propreté | 269 |
| 3.1.2) Mesure de l'efficacité dégraissante des solvants | 270 |
| 3.2) Analyse physicochimique du dégraissage par solubilisation | 272 |
| 3.3) Mise en évidence d'un nouveau mécanisme de dégraissage en solvant pur : le rolling-up | 274 |
| 3.3.1) Observation du phénomène de rolling-up par un solvant pur | 274 |
| 3.3.2) Démonstration des conditions nécessaires au rolling-up par solvant pur | 275 |
| 3.3.3) Tentative de prédiction des tensions de surface | 277 |
| 4) Formulation de microémulsions dégraissantes vertes | 281 |
| 4.1) Performances dégraissantes de microémulsions vertes classiques | 281 |
| 4.1.1) Diagrammes de phase | 281 |
| 4.1.2) Evaluation de l'efficacité dégraissante des microémulsions utilisant le dodécyle sulfate de sodium ou l'oléate de sodium pour amphiphile | 282 |
| 4.2) Choix d'un agro-tensioactif pour l'élaboration de systèmes modèles | 285 |
| 4.2.1) Modification du système | 285 |
| 4.2.2) Evaluation de l'efficacité dégraissante des microémulsions à base de polysorbate 20 | 286 |
| 4.3) Combinaison du polysorbate 20 avec un co-tensioactif terpénique | 287 |
| 4.3.1) Effet de l'ajout de co-tensioactif/hydrotrope sur le diagramme de phase | 287 |
| 4.3.2) Mise en évidence d'un phénomène de décapage dégraissant | 290 |
| 4.4) Caractérisation physico-chimique des huiles et tensioactifs utilisés | 292 |
| 4.4.1) Hydrophobie de l' α -pinène | 292 |
| 4.4.2) Etude physico-chimique du Rhodoclean MSC | 293 |
| 4.4.3) Etude physico-chimique du polysorbate 20 | 298 |

| | |
|---|-----|
| 4.5) Optimisation de la microémulsion dégraissante verte..... | 300 |
| 4.5.1) Optimisation du système tensioactif/co-tensioactif/hydrotrope..... | 300 |
| 4.5.2) Mesure de l'efficacité dégraissante des nouveaux systèmes..... | 302 |
| 4.5.3) Adaptation au cas de la graisse lubrifiante végétale..... | 303 |
| 4.5.4) Comparaison au benchmark..... | 306 |
| 5) Conclusions du chapitre 4..... | 309 |
| 6) Partie expérimentale du chapitre 4..... | 310 |
| 6.1) Détermination des paramètres de Hansen des salissures..... | 310 |
| 6.2) Coloration des graisses..... | 310 |
| 6.3) Dégraissage..... | 310 |
| 6.4) Quantification de l'efficacité dégraissante..... | 311 |
| 6.5) Mise en évidence du rolling-up en solvant pur..... | 311 |
| 6.6) Construction des diagrammes de phase..... | 312 |
| 6.7) Calculs COSMO-RS..... | 313 |
| 6.8) Détermination des tensions de surface..... | 313 |
| 6.9) Mesure du point de trouble..... | 313 |
| 6.10) Acquisition RMN..... | 314 |
| 6.11) Détermination du PACN par balayage en huile..... | 314 |
| 6.12) Evaluation de la durée de vie du bain dégraissant..... | 314 |
| 6.13) Mesure de la densité..... | 314 |
| Conclusion générale | 315 |
| Bibliographie | 323 |
| Publications et communications | 341 |

Introduction générale

▪ De l'âge d'or à l'âge de raison des solvants

La récente analyse chimique de l'intérieur des vases canopes de Ramsès II conservés au musée du Louvre a révélé qu'ils ne contenaient pas les viscères du pharaon mais des mélanges d'huiles cosmétiques¹. Au-delà du scandale archéologique des faux vases, cette découverte apporte une preuve de l'utilisation très ancienne des solvants. On peut ainsi intimement lier les solvants à l'histoire de la chimie dans une brève chronologie (Figure 1). De leur utilisation comme fluides cosmétiques dans l'Égypte Antique dont témoigne le traité de beauté de Cléopâtre², jusqu'à la constatation de leur intérêt en galénique par la médecine arabe dont Avicenne fut l'une des figures de proue, en passant par le développement des techniques picturales romaines, la connaissance des solvants reste pendant très longtemps purement empirique. Ce n'est qu'à partir de la Renaissance que les savoir-faire deviennent savoirs grâce aux travaux des alchimistes et notamment de Paracelse qui, cherchant un solvant universel – l'Alkahest ou liqueur absolue – formule la maxime *similia similibus solvuntur* (pour dissoudre, il faut être semblable) guidant aujourd'hui encore les formulateurs. Plus tard, Lavoisier, en rationalisant les connaissances chimiques et plus particulièrement en édifiant les piliers de la chimie grâce à la clarification de la notion d'atome, marque les réels débuts de la chimie. La synthèse de la mauvéine par Perkin en 1856 ouvre les perspectives infinies de la chimie organique : c'est l'âge d'or de la chimie. Colorants, médicaments, pesticides,... la chimie devient une science démiurgique. Le secteur des matériaux connaîtra lui-même sa propre révolution entamée avec la synthèse macromoléculaire du caoutchouc par Carothers. La chimie se développe sans limite, mûrit et entre dans un âge de raison dans les années 1970 après le Sommet des Nations Unies à Stockholm (1972) qui marque la prise de conscience globale de l'impact des activités humaines sur l'environnement. En imposant l'idée que les matières premières ne sont pas disponibles en quantité infinie, le premier choc pétrolier (1973) amorce également un changement dans les esprits qui préfigure l'avènement du développement durable.

Le développement durable recadre la préoccupation du rapport de l'homme à son environnement et repose sur le postulat d'une compatibilité entre progrès technique, développement économique et bonne qualité environnementale³. Il est devenu un argument repris par les collectivités et les industries pour justifier des actions diverses au point de devenir une mode, une notion fourre-tout dont l'omniprésence tend à en diluer l'essence. Le développement durable a pourtant été formalisé en 1987 par le rapport Brundtland⁴ qui édicte deux injonctions principales : l'équité intergénérationnelle préservant les ressources pour les générations à venir, et l'équité spatiale entre pays pauvres et riches.

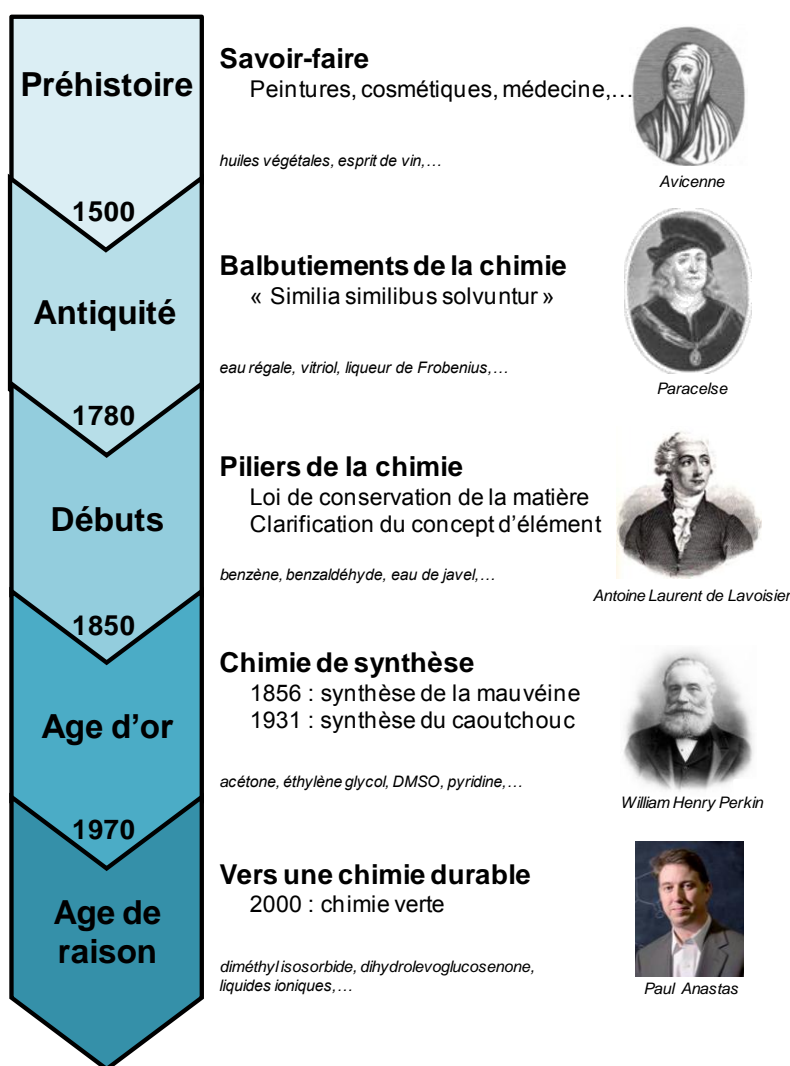


Figure 1. Brève chronologie du développement de la chimie et des solvants.

La conception du développement durable est stimulée par la multiplication de signes tangibles de la détérioration de l'environnement (fonte des glaces, pollution des sols, perte de la biodiversité,...) et de la santé des populations (baisse de la fertilité des hommes occidentaux, augmentation des allergies,...). De fait, la chimie est particulièrement concernée et impliquée dans cette démarche car elle est à l'origine des matériaux qui ont façonné le monde mais également de certaines nuisances qui le menacent. Des groupes de réflexion se forment et Anastas et Warner développent l'idée de « chimie verte » qui consisterait en l'application de la connaissance fondamentale des produits et procédés pour l'élaboration de solutions visant à minimiser les dangers, les déchets, les coûts énergétiques pour l'élaboration de produits non toxiques tout aussi performants⁵. La chimie verte s'articule autour de 12 principes⁶ déclinant le champ d'action de sa définition et qui sont devenus pour beaucoup les Commandements de la chimie moderne : il s'agit tout à la fois de garantir la sûreté tout en réduisant la quantité des matières premières et des déchets⁷.

Ces principes qui inspirent la chimie contemporaine sont confortés parallèlement par l'évolution du cadre réglementaire (Figure 2). En effet, les réglementations ont institué diverses procédures pour non seulement encourager le développement de produits verts mais aussi s'affranchir des produits nocifs pour l'homme et pour l'environnement. Dans la plupart des cas, certaines familles de produits chimiques sont systématiquement visées. Ainsi, les solvants, auxiliaires incontournables dans la chimie mais également dans la plupart des secteurs industriels et dont la consommation annuelle excède les 20 millions de tonnes dans le monde, sont-ils la cible d'une évaluation prioritaire. Cette omniprésence est responsable d'une exposition généralisée des travailleurs – plus de 80% des déchets générés par l'industrie pharmaceutique sont les solvants utilisés dans la synthèse et la purification de principes actifs⁸ – mais également des utilisateurs de formulations solvantées – à titre d'exemple, la consommation annuelle de solvants par l'industrie française des peintures s'élève à 150000 tonnes.

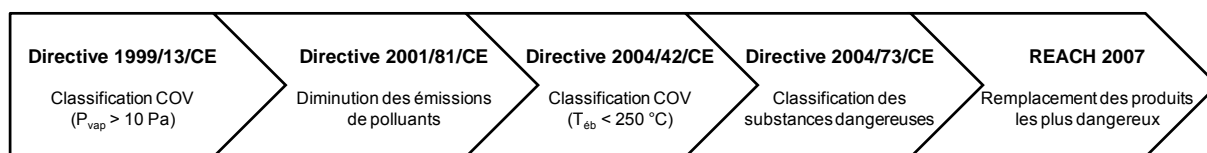


Figure 2. Evolution du cadre réglementaire européen relatif aux solvants (repris des travaux de Moity⁹).

Les différentes réglementations ont bouleversé et continuent de modifier en profondeur le paysage des solvants industriels. L'utilisation du perchloroéthylène, par exemple, pour le nettoyage à sec en France est désormais fortement restreinte par un arrêté datant du 05 décembre 2012, en raison du classement de ce solvant dans la famille des cancérigènes. On peut également citer le cas du 2-butoxyéthanol dont l'utilisation dans les colorations capillaires ne doit pas excéder 4% selon la directive 2009/06/CE. Plus médiatiques, les directives 1999/13/CE et 2004/42/CE définissent un COV (**C**omposé **O**rganique **V**olatile) comme étant un composé organique ayant une pression de vapeur supérieure ou égale à 0,01 kPa à 25 °C et fixent les teneurs maximales autorisées dans les produits de revêtement. Toujours dans le secteur des peintures, des solvants classiques mais dont l'effet CMR (**C**ancérigène, **M**utagène, **R**eprotoxique) est désormais connu tels que le trichloroéthylène ou encore le benzène ont été bannis des formulations, de même que l'usage du dichlorométhane dans les décapants n'est plus toléré par l'Union Européenne. Si certains dangers sont bien identifiés (hémopathies provoquées par le benzène, inflammabilité des hydrocarbures,...), la connaissance de certaines propriétés toxicologiques et écotoxicologiques reste parfois insuffisante. La directive REACH (**R**egistration, **E**valuation, **A**uthorization and restriction of **C**hemicals) bouleverse la donne en renversant la charge de la preuve : alors qu'auparavant les autorités devaient prouver la nocivité des produits pour pouvoir imposer un cadre réglementaire, ce sont maintenant les producteurs ou les importateurs qui ont la responsabilité d'apporter la preuve de l'innocuité des substances.

▪ ***Evaluation bibliométrique des mutations du paysage des solvants***

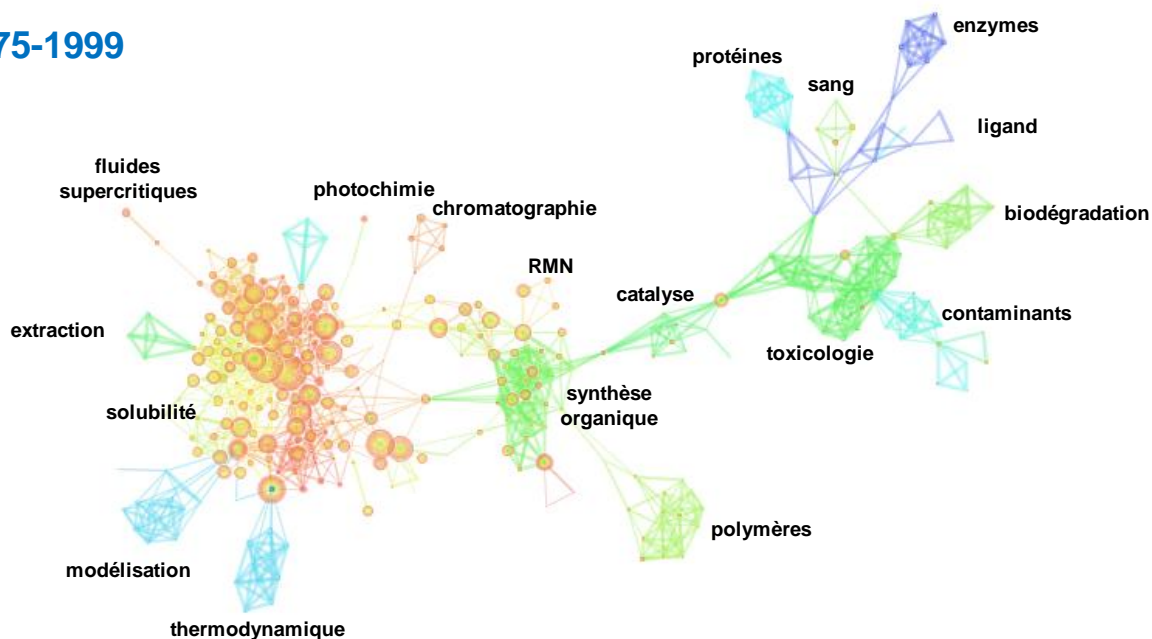
Le paysage des solvants semble dévasté par les différents cadres réglementaires et des familles entières de solvants, pourtant très performants sur le plan technique tels que les solvants chlorés, les phtalates ou les éthers de glycol, sont marginalisées ou disparaissent. De tels bouleversements affectent non seulement en aval la filière des solvants mais la stimulent en amont. Une démarche scientométrique a été adoptée ici pour évaluer l'évolution des recherches académiques liées aux solvants. La scientométrie est une forme spécifique de bibliométrie qui applique des méthodes statistiques à des données quantitatives caractéristiques de l'état d'un domaine scientifique¹⁰. Elle prend généralement pour métrique le nombre de citations de chaque article en supposant que cela représente une mesure de son impact sur la communauté scientifique¹¹. Son champ s'est élargi grâce à la prise en compte de la manne informative de la notice bibliographique des publications : auteurs et affiliations (identification des principaux centres de recherche, des scientifiques les plus prolifiques, des collaborations), dates et journaux (inscription temporelle dans des périodiques de renom variable), titres et mots clés (définition du contexte thématique), références scientifiques (localisation des travaux fondamentaux)¹². Différents outils scientométriques existent à ce jour dont certains tels que CiteSpace sont capables de transcrire ces gros volumes de données bibliographiques en représentations visuelles, appelées cartes conceptuelles.

L'application CiteSpace développée par Chen¹³ permet d'analyser l'évolution de domaines scientifiques et technologiques. La littérature d'un domaine est essentiellement composée de deux types de publications : les bases fondamentales et le front de recherche¹⁴. La base fondamentale est constituée des articles les plus cités, quelque soit leur date de publication, et qui représentent les piliers du domaine étudié. Le front de recherche correspond aux articles les plus récents et les plus cités à une époque donnée ; il donne un aperçu de l'état de l'art¹⁵. CiteSpace permet ainsi de dresser rigoureusement la carte conceptuelle d'un domaine scientifique.

Le mot clef « solvant » permet d'obtenir 687332 résultats sur la plateforme Web of Science en janvier 2014. Afin de limiter le nombre d'objets, la recherche a été affinée en ne retenant que les revues, au nombre de 9755. En effet, il semble raisonnable de penser que les revues donnent, certes avec un léger décalage temporel, un bon aperçu des sujets d'intérêt de la communauté scientifique à une époque donnée. L'ensemble des données bibliographiques collectées a été traité avec CiteSpace (version 3.8) en considérant deux époques : 1975-1999 et 2000-2013. 2000 est ici considérée comme une année charnière en raison de l'apparition

formelle de la thématique « développement durable » dans la chimie par l'introduction du concept de chimie verte⁶. La Figure 3 présente les cartographies obtenues selon cette méthodologie.

1975-1999



2000-2013

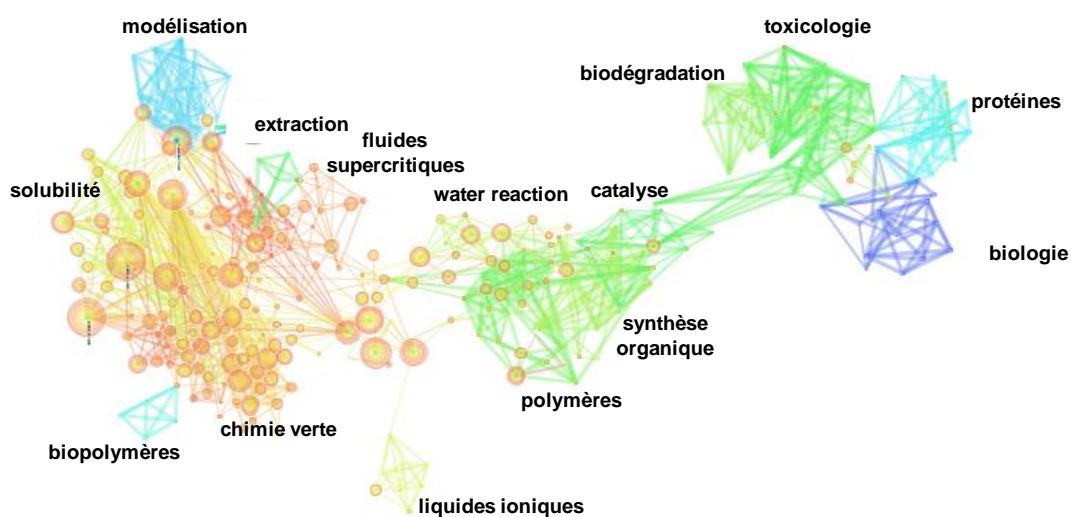


Figure 3. Carte conceptuelle du domaine des solvants sur la période 1975-1999 (haut) et 2000-2013 (bas), fondée sur l'examen de 9755 revues répondant au mot-clef "solvent" sur la plateforme Web of Science.

De 1975 à 1999, la cartographie présente un véritable « âge d'or » des solvants. En effet, les clusters sont étendus autour d'un cœur constitué essentiellement de revues liées à la synthèse organique et à l'extraction. L'étude de la solubilité et la conception d'échelles et de classification des solvants sont représentées par quelques articles extrêmement cités qui constituent les fondements des connaissances actuelles : paramètre de solubilité de Hildebrand, solvatochromisme de Reichardt, interactions de Flory. La biologie représente un important cluster formé par les nombreuses études liées aux enzymes, aux interactions protéiniques, etc. mais également par l'étude toxicologique systématique des solvants chlorés et aromatiques, ainsi que des éthers de glycol. Les techniques analytiques qui utilisent les solvants sont également représentées par de nombreux petits clusters : RMN, chromatographie, spectroscopie UV-visible,...

Après 2000, le paysage est fortement bouleversé. Le plus gros cluster identifié est celui de la chimie verte indiquant par là que les nuisances associées aux solvants sont devenues un enjeu prioritaire. De nouveaux clusters apparaissent en ce sens réunissant en particulier des revues sur les liquides ioniques. Le domaine de la synthèse organique semble également affecté puisqu'on le retrouve fragmenté entre synthèse classique mais aussi « water reaction » et synthèses sans solvant. Les domaines de l'analyse restent très peu représentés sur cette carte conceptuelle. Le domaine de la modélisation devient majeur avec les progrès de la chimie quantique et des performances informatiques. La modélisation est devenue une discipline scientifique à part entière qui abreuve abondamment la littérature la plus récente et qui a d'ailleurs été officiellement reconnue par la communauté scientifique grâce à l'attribution du prix Nobel de chimie 2013 à des modélisateurs.

▪ ***FUI Delta 3***

Evolution des consciences, modification du cadre réglementaire, nouvelle dynamique de recherche : le paysage des solvants est aujourd'hui dévasté et sujet à de profondes mutations. Ces bouleversements créent de nouvelles problématiques industrielles chez les applicateurs et offrent de nouvelles opportunités pour les producteurs. C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet Delta 3, labellisé par le pôle de compétitivité IAR (**I**ndustries et **A**gro-**R**essources) et qui répond à l'appel à projets FUI éco-industries de la DGCIS (**D**irection **G**énérale de la **C**ompétitivité de l'**I**ndustrie et des **S**ervices).

Le projet Delta 3 réunit des partenaires spécialistes des solvants issus des domaines de la production, de la recherche et de l'application (Figure 4). Trois producteurs mondiaux de solvants verts sont impliqués : Rhodia – devenu Solvay en 2011 – dispose de solvants dérivés du

glycérol et de sous-produits de la synthèse du Nylon ; Novance – filiale oléochimique du groupe Sofiproteol – synthétise de nombreux dérivés des huiles végétales, et Action Pin – société d’application de la DRT (**D**érivés **R**ésiniques et **T**erpéniques) – exploite les matières premières issues des pins des Landes, à savoir les terpènes et leurs dérivés. La partie recherche est assurée par notre laboratoire académique, l’E.A. 4478 Chimie Moléculaire et Formulation. En outre, deux sociétés françaises représentent la partie applicative de la filière des solvants : SASA (**S**ociété des **A**pplicateurs de **S**ilicones **A**limentaires) met en œuvre des revêtements anti-adhérents siliconés à destination de la boulangerie artisanale et industrielle, et CREE (**C**himie **R**echerche **E**nvironnement **E**volution) développe des gammes de formulations solvantées pour le décapage et le dégraissage. Le projet Delta 3 favorise ainsi le dialogue entre les industries en amont et celles en aval de la filière des solvants en plaçant la recherche comme trait d’union.



Figure 4. Notre laboratoire, l’EA 4478 Chimie Moléculaire et Formulation se situe à l’interface entre les producteurs et les utilisateurs de la filière des solvants.

Les problématiques du projet Delta 3 font écho aux thématiques actuelles identifiées par l’approche scientométrique. En effet, la notion de chimie verte infuse dans l’utilisation des solvants. On en retrouve un très bon exemple dans le projet Delta 3 où se pose la question de la substitution d’un solvant utilisé en synthèse et application de polymères. Par ailleurs, les 12 principes de la chimie verte préconisent de proscrire l’usage des solvants lorsque c’est possible ou de se tourner vers des alternatives telles que l’eau. L’élaboration d’une microémulsion dégraissante dans le cadre du projet Delta 3 illustrera les défis posés par la mutation de formulations classiquement solvantées vers des bases aqueuses.

Pour répondre à ces demandes particulières, le projet Delta 3 bénéficie du portefeuille de solvants verts des partenaires producteurs. Ces solvants émergents doivent faire la preuve de leurs performances face aux solvants classiques pour passer de l’échelle du développement de laboratoire ou de l’application de spécialité à l’échelle de produits de commodité. La diversité des structures moléculaires disponibles rend fastidieuse la mise en œuvre d’une démarche essai-erreur et requiert donc l’utilisation d’outils systématiques permettant la bonne caractérisation des solvants. Ce FUI invite donc à une réflexion plus approfondie sur les approches conceptuelles de la solubilité. Celle-ci est souvent envisagée au travers de la théorie

des solutions régulières de Hildebrand (1936), de la théorie des polymères en solution de Flory et Huggins (1942) ou encore de l'approche semi-empirique des paramètres de solubilité de Hansen (1967). La simplicité conceptuelle et la qualité des résultats apportés par cette dernière font le succès de l'approche de Hansen tant auprès du monde académique qu'industriel. Cet engouement se déplace aujourd'hui vers les développements de la mécanique quantique, et des approches purement prédictives telles que COSMO-RS (**CO**nductor-like **S**creening **MO**del for **R**eal **S**olvents ; 1995) apportent un éclairage nouveau sur les solvants et la solubilisation.

▪ **Stratégie et plan de thèse**

Des travaux relatifs à l'utilisation de COSMO-RS pour la caractérisation de solvants ont précédemment été menés au sein de l'E.A. 4478 CMF lors de deux thèses. Ainsi, Morgan Durand a-t-il évalué la pertinence de l'approche COSMO-RS pour la modélisation des solvants en construisant par une approche purement virtuelle une classification des solvants¹⁶ similaire à celle de Chastrette¹⁷. Laurianne Moity a poursuivi les efforts entrepris en analysant la capacité de COSMO-RS à prédire la solubilité de produits phytopharmaceutiques dans différents solvants, y compris dans des nouvelles molécules afin de proposer une démarche avancée de *solvent design*⁹. Le travail effectué dans la présente thèse s'insère dans cette lignée en se focalisant sur les solubilisations. Il vise à examiner le succès de méthodes empiriques à la lumière des connaissances actuelles, en revisitant plus particulièrement les paramètres de solubilité de Hansen par l'approche COSMO-RS.

Après avoir défini l'objet de notre étude, à savoir les solvants, le premier chapitre s'attache à décrire l'approche semi-empirique de Hansen et le modèle COSMO-RS pour la caractérisation des solvants. Les fondements y sont présentés de façon critique. Les méthodes de calcul des paramètres de Hansen, à partir des grandeurs physico-chimiques ou de méthodes par contributions de groupes, sont discutées. Par ailleurs, les descripteurs issus de COSMO-RS sont utilisés pour construire une nouvelle classification des solvants. Ces différents éléments sont ensuite illustrés sur trois exemples de caractérisation et de valorisation des agro-solvants.

Le deuxième chapitre est construit en miroir de la partie précédente en se focalisant cette fois sur les solutés et leur solubilisation. Cette dernière est d'abord envisagée en reprenant l'approche historique de Hansen pour des polymères classiques. Le cas de la nitrocellulose est étudié plus en détail avec les approches de Hansen et COSMO-RS. Un soluté moléculaire d'intérêt cosmétique, l'avobenzone, est ensuite examiné comparativement selon les approches de Hansen

et COSMO-RS. Le protocole expérimental de détermination des paramètres de Hansen est revu à l'aide de méthodes chimiométriques avancées. Enfin, l'interaction soluté-solvant est plus finement analysée dans le cas de la plastification de l'acétate de cellulose.

Les conclusions des deux chapitres précédents permettent de porter un regard neuf sur l'approche de Hansen qui fait l'objet du troisième chapitre intitulé « jouvence des paramètres de solubilité ». L'exemple de la solubilisation du buckminsterfullerène a été choisi pour illustrer la manière dont COSMO-RS peut servir à reconsidérer les interactions dispersives. Les autres paramètres de Hansen sont également discutés, parallèlement aux σ -moments générés par COSMO-RS, dans un questionnement sur la dimensionnalité de l'espace des solvants. L'attention est notamment portée sur les interactions acide-base de Lewis.

Les produits formulés s'appuient le plus souvent sur l'utilisation de solvants pour rendre compatibles les différents ingrédients nécessaires aux fonctions d'usage souhaitées. Le solvant peut alors être utilisé seul ou sous forme d'émulsion, en mélange avec de l'eau et des tensioactifs. Ces deux approches sont appliquées dans le quatrième chapitre à la formulation de dégraissants pour surfaces métalliques. Dans un premier temps, les performances des solvants purs ont été étudiées, ainsi que leur mécanisme dégraissant. Dans un second temps, des « microémulsions vertes » ont été formulées puis optimisées pour le dégraissage des surfaces dures.

CHAPITRE 1

Caractérisation des solvants par les approches de Hansen et COSMO-RS

Un solvant, dans son acception la plus courante, est un liquide capable de dissoudre, diluer ou extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même être modifié¹⁸. Du fait de la richesse de leurs fonctionnalités et de la palette de leurs propriétés fonctionnelles, les solvants interviennent dans une multitude de procédés chimiques ainsi que dans la formulation d'un grand nombre de produits finis. Cependant, le choix d'un solvant adapté à un usage donné est une question délicate qui fait l'objet de recherches depuis des siècles. La démarche empirique par essais-erreurs guidée par la maxime des alchimistes *similia similibus solvuntur* (ce qui se ressemble se dissout) a, pendant longtemps, été la principale stratégie de choix de solvant. L'approche de Hansen, dérivée de la théorie de Hildebrand, constitue actuellement la méthode la plus populaire pour sélectionner un solvant. Plus récemment, le modèle théorique COSMO-RS issu du monde du génie chimique a montré son efficacité pour l'étude des solvants et la prédiction de leurs propriétés. Ces deux modèles sont successivement présentés dans ce chapitre à l'aide d'éléments bibliographiques et discutés de manière critique. Trois exemples applicatifs sont ensuite traités pour illustrer les performances et faiblesses respectives de ces deux modèles pour répondre au besoin de valorisation des nouveaux solvants verts :

- Caractérisation d'un nouvel agro-solvant, le 1,2,3-triméthoxypropane
- Recherche d'une application potentielle pour un acétal agro-sourcé, le solketal
- Substitution d'un solvant, le n-hexane, dans un procédé d'extraction

1) Etude critique de l'approche des paramètres de Hansen

L'approche semi-empirique de Hansen découle de la théorie des solutions régulières proposée par Hildebrand. Celle-ci établit une corrélation entre le pouvoir solubilisant et l'énergie de cohésion. Bien que moins rigoureuse que la théorie de Hildebrand, l'approche de Hansen propose une vision plus détaillée des interactions moléculaires en solution. Dans cette section, les bases théoriques de ces deux approches seront rappelées avant d'étudier plus en détail le lien entre les paramètres de Hansen et les grandeurs physico-chimiques qu'ils représentent. A cette occasion, les méthodes de prédiction des paramètres de solubilité des solvants sont comparées et analysées de manière critique afin d'établir leur pertinence. Enfin, des exemples sont apportés pour illustrer les limites de l'approche de Hansen.

1.1) Du paramètre de Hildebrand aux paramètres de Hansen : éléments bibliographiques

1.1.1) Paramètre de solubilité de Hildebrand et théorie des solutions régulières

Lorsque deux substances sont intimement mises en contact, elles se mélangent. Si au moins l'une de ces substances est un liquide, il y a toujours une certaine quantité en mélange, même si celle-ci peut être très faible. La solubilité correspond à la quantification du degré de mélange entre les deux substances en contact, à l'équilibre thermodynamique. Elle se distingue de la dissolution qui correspond au processus cinétique de mélange conduisant à l'équilibre de solubilité¹⁹.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Équation 1.

La solubilité est donc gouvernée par des grandeurs thermodynamiques rassemblées dans l'énergie de mélange de Gibbs, ΔG_m (Équation 1)²⁰. Cette grandeur combine l'enthalpie, ΔH_m , et l'entropie, ΔS_m , et permet de déterminer si deux composés peuvent se mélanger ou non, et en quelle quantité. La température, T , intervient également dans cette équation.

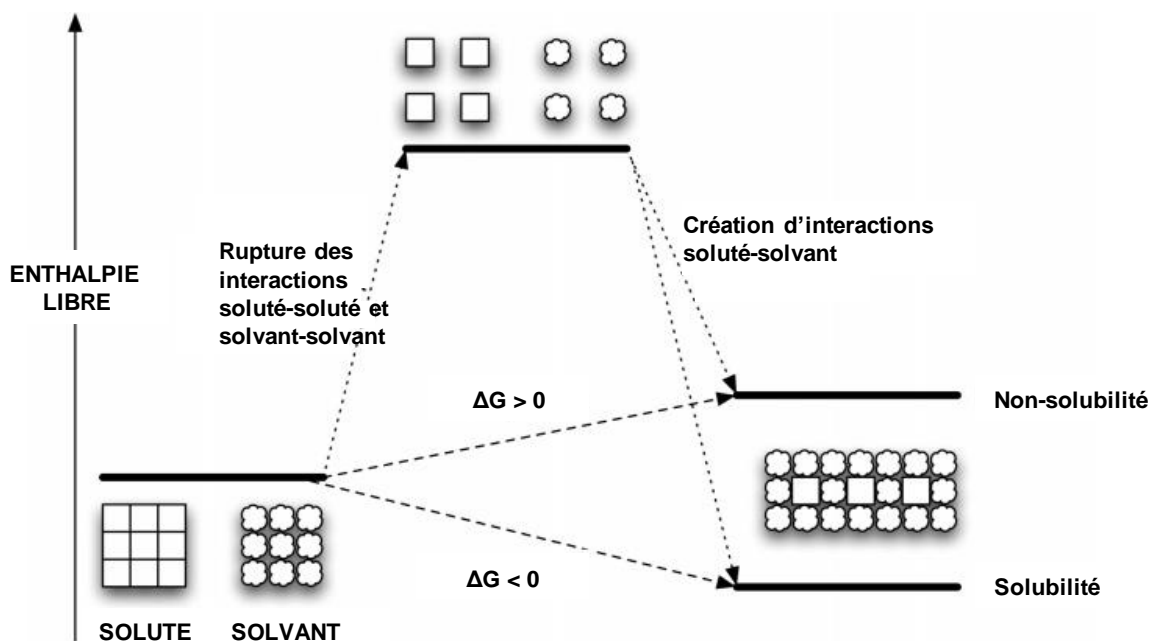


Figure 5. Critère thermodynamique de solubilisation (adapté de Clark et Tavener²¹).

La loi de Gibbs doit conduire à une variation d'enthalpie libre ΔG_m négative pour que la solubilisation se produise (Figure 5). Pour cela, le soluté et le solvant – ou le mélange de solvants

– doivent être suffisamment « voisins » pour que l'enthalpie de mélange ΔH_m – qui s'oppose à la dissolution – ne soit pas supérieure au facteur associant l'entropie et la température $T\Delta S_m$ – qui favorise la dissolution. Tant que l'énergie libre de mélange n'est pas nulle, il est possible de solubiliser une plus grande quantité d'un soluté dans un autre. A l'inverse, si l'énergie libre de mélange est supérieure à 0 alors le mélange n'a pas lieu et une séparation de phase se produit. Cette séparation continue jusqu'à ce que ΔG_m devienne nulle.

Pour décrire les mélanges réels, leur écart par rapport à l'idéalité est généralement étudié. A partir d'un état de référence, il est ainsi plus facile d'examiner les différences²². Dans le cas des mélanges, cet état de référence est généralement celui de la solution idéale. Les principaux types de solutions et leurs caractéristiques sont brièvement évoqués ci-dessous et synthétisés dans le Tableau 1.

Une *solution idéale* est définie comme une solution dont les variations d'enthalpie ($\Delta H_m = 0$) et de volume ($\Delta V_m = 0$) sont nulles. De fait, la solubilité est purement entropique et peut être exprimée selon l'Équation 2 dans le cas de deux molécules i et j de tailles équivalentes. Dans cette équation, x représente la fraction molaire comprise entre 0 et 1, d'où une variation d'enthalpie libre négative.

$$\Delta S_{m,idéal} = -R(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j)$$

Équation 2.

Par conséquent, l'énergie libre de mélange peut aisément être calculée selon l'Équation 3 en combinant l'Equation 1 avec les conditions entropiques de la solution régulière (Équation 2) ; ΔH_m étant nul. Cette relation implique une miscibilité complète des deux molécules quelques soient les proportions du mélange²⁰.

$$\Delta G_{m,idéal} = RT(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j)$$

Équation 3.

Les solutions idéales correspondent très rarement à des cas réels. En effet, une telle solution n'existe que si les interactions intermoléculaires sont équivalentes. Cette condition se traduit à l'échelle moléculaire par le fait qu'une molécule i se comporte de façon similaire qu'elle soit entourée par d'autres molécules i ou par des molécules différentes j . Certains mélanges ont été identifiés comme étant très proches de l'idéalité, il s'agit par exemple du n-hexane avec le n-heptane, du benzène avec le toluène ou encore du tétrachlorure de carbone avec le cyclohexane.

Le terme de *solution athermale* est utilisé pour désigner des solutions idéales dont l'entropie n'est pas idéale. Il s'agit généralement de solutions pour lesquelles le soluté et le solvant sont de tailles sensiblement différentes, comme c'est le cas par exemple pour

l'anthracène dans le benzène¹⁹. Dans une *solution associée*, l'enthalpie et l'entropie de mélange sont non-idéales et il existe une interaction forte entre le soluté et son solvant. Une telle situation est rencontrée par exemple pour le mélange du chloroforme avec le sulfure de carbone, associés par liaison hydrogène²³.

Un cas intermédiaire particulièrement utilisé dans le domaine du génie chimique est celui de la *solution régulière* définie par Hildebrand²⁴. En effet, de nombreux mélanges peuvent être décrits par la théorie des solutions régulières. Pour une solution régulière, l'entropie de mélange est idéale tandis que l'enthalpie ne l'est pas. Il s'agit donc d'une solution partiellement idéale où soluté et solvant sont de tailles analogues et interagissent (mais ne forment pas de liaison hydrogène). Le mélange de la pyridine et de l'hydroquinone est un exemple de solution régulière exothermique tandis que le mélange du benzène avec l'hexane est typique d'une solution régulière endothermique¹⁹.

Tableau 1. Récapitulatif de l'ordre de grandeur et du signe des grandeurs thermodynamiques des principaux types de solutions (d'après Yalkowsky¹⁹).

| Solution | ΔH_m | ΔV_m | ΔS_m | ΔG_m |
|---------------------------|--------------|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Idéale | 0 | 0 | $= -R(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j)$ | $= RT(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j)$ |
| Athermale | 0 | - | $< -R(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j)$ | $> RT(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j)$ |
| Régulière (exothermique) | - | - | $= -R(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j)$ | $< RT(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j)$ |
| Régulière (endothermique) | + | + | $= -R(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j)$ | $> RT(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j)$ |
| Associée (exothermique) | - | - | $< -R(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j)$ | $< RT(x_i \ln x_i + x_j \ln x_j)$ |

Hildebrand a démontré la relation entre la solubilité d'un soluté donné dans une série de solvants et la pression interne de ces solvants sur des cas tels que l'anthracène et le diiode²⁵. Cette pression interne constitue une mesure quantitative de l'énergie de cohésion en phase condensée. La densité d'énergie de cohésion c correspond à l'énergie de cohésion molaire, c'est-à-dire à l'énergie de cohésion $-U$ rapportée au volume molaire V du solvant (Équation 4).

$$c = -\frac{U}{V}$$

Équation 4.

En reprenant l'argument de Stefan, Hildebrand définit l'énergie de cohésion comme étant égale à l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons qui maintiennent les molécules à l'état liquide, appelée enthalpie de vaporisation ΔH_v , corrigée par le travail lié au changement d'état et donné par la loi des gaz parfaits pour 1 mole de gaz²⁶. La densité d'énergie de cohésion permet alors de définir le paramètre de solubilité total, mieux connu sous le nom de paramètre de solubilité de Hildebrand, δ_H (Équation 5).

$$\delta_H = \sqrt{c} = \sqrt{\frac{-U}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V}}$$

Équation 5.

Le paramètre de Hildebrand a été développé dans le cadre de la théorie des solutions régulières^{24,27}. Elle se fonde sur le bilan d'énergie nécessaire pour introduire virtuellement une molécule de soluté dans le solvant (Figure 6). Chaque étape du processus fait intervenir la densité d'énergie cohésive qui est bien connue dans le cas du solvant pur ou du soluté pur. Cependant à l'étape *c* de la Figure 6, l'énergie de cohésion du mélange ne peut pas être déterminée de manière simple. Le point clef de la théorie des solutions régulières consiste à estimer que l'énergie de cohésion du mélange correspond à la moyenne géométrique de celles des composés purs, c'est-à-dire à la racine carrée du produit de la densité d'énergie de cohésion du soluté pur et de celle du solvant pur.

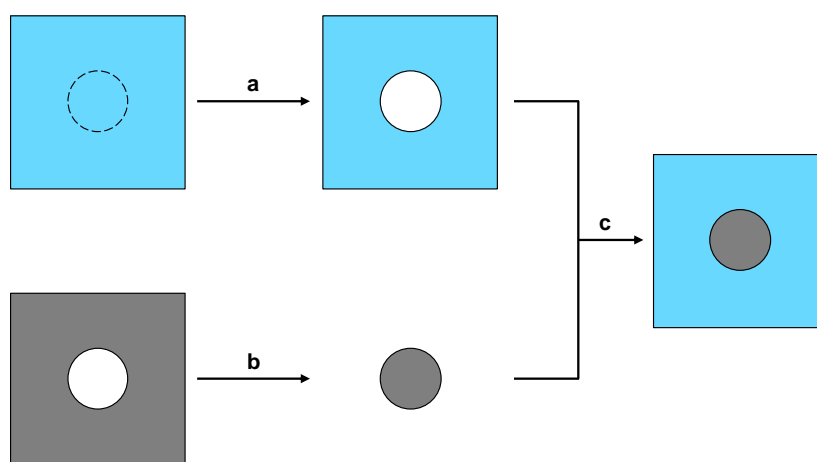


Figure 6. Approche schématique de la théorie des solutions régulières (adapté de Yalkowsky¹⁹) selon laquelle un espace vide est créé dans le solvant (a), une molécule de soluté est extraite (b) puis insérée dans l'espace correspondant dans le solvant (c). Le solvant est représenté en bleu, le soluté en gris.

En introduisant les termes d'enthalpie et d'entropie propres aux solutions régulières dans l'expression de l'énergie libre de mélange (Équation 1), l'Équation 6 donne l'expression de l'énergie libre de mélange pour les solutions régulières¹⁹ avec V le volume molaire, δ_H le paramètre de Hildebrand (défini selon l'Équation 5), φ la fraction volumique, x la fraction molaire, R la constante des gaz parfaits et T la température.

$$\Delta G_m^{\text{régulière}} = V_{\text{soluté}} (\delta_{H_{\text{soluté}}} - \delta_{H_{\text{solvant}}})^2 \varphi_{\text{solvant}}^2 - RT [x_{\text{soluté}} \ln(x_{\text{soluté}}) + x_{\text{solvant}} \ln(x_{\text{solvant}})]$$

Équation 6.

L'entropie de mélange étant considérée idéale pour les solutions régulières, les dérivées de l'énergie libre de mélange et de l'énergie de mélanges sont nulles par rapport à la composition du mélange en soluté²⁸. De fait, la solubilité du soluté en fraction molaire peut être exprimée selon la formule analytique proposée dans l'Équation 7.

$$\ln(x_{\text{soluté}}) = \frac{V_{\text{soluté}} (\delta_{H_{\text{soluté}}} - \delta_{H_{\text{solvant}}})^2 \varphi_{\text{solvant}}^2}{RT}$$

Équation 7.

Le paramètre de solubilité de Hildebrand est une grandeur déduite d'une théorie rigoureuse qui peut être utilisée pour l'étude de l'effet des solvants sur les solutés. De nombreux exemples sont disponibles dans la littérature et concernent principalement les solutés peu polaires voire apolaires. Ces exemples permettent de constater que les meilleurs solvants d'un soluté donné ont des paramètres de solubilité voisins et permettent ainsi d'estimer le paramètre de Hildebrand du soluté. La Figure 7 montre par exemple le cas de l'huile de lin dont on peut estimer le paramètre de solubilité à environ $19,5 \text{ MPa}^{1/2}$ en constatant que les meilleurs solvants (chloroforme, dichloréthane, trichloroéthylène) encadrent cette valeur.

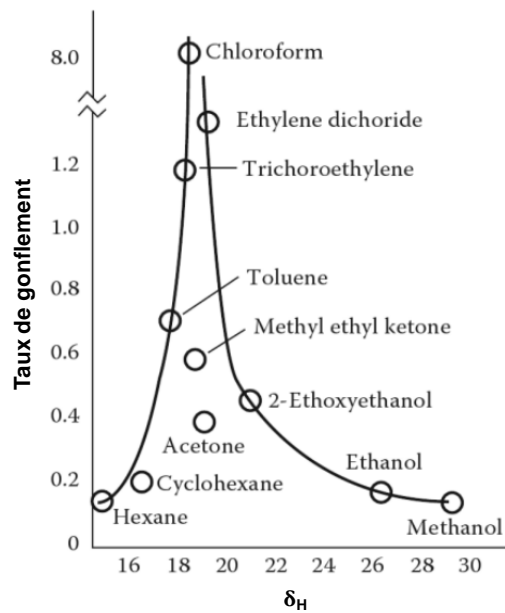


Figure 7. Taux de gonflement de films d'huile de lin en fonction du paramètre de solubilité de Hildebrand en $\text{MPa}^{1/2}$ pour différents solvants (tiré de Kanegseberg et al.²⁹).

Néanmoins, de nombreuses anomalies ont pu être relevées dans la littérature à propos du lien entre le paramètre de Hildebrand et la solubilité. L'acétone par exemple, Figure 7, est un moins bon solvant que prévu pour l'huile de lin. Nous avons nous-mêmes constaté, par exemple, qu'il était possible de solubiliser au moins 10% de nitrocellulose dans le nitroéthane alors qu'aucun effet n'est constaté lorsque le solvant est le butan-1-ol (Tableau 2). Pourtant, ces deux solvants ayant des paramètres de Hildebrand équivalents ($\delta_{H,\text{nitroéthane}} = 22,7 \text{ MPa}^{1/2}$ et $\delta_{H,\text{butanol}} = 23,2 \text{ MPa}^{1/2}$) devraient avoir un effet similaire sur la nitrocellulose ($\delta_H = 24,1 \text{ MPa}^{1/2}$).

1.1.2) Scission en termes énergétiques : paramètres de Hansen

Le paramètre de Hildebrand, on l'a vu avec le cas de la nitrocellulose, ne suffit pas. En effet, il est évident que la nature des interactions moléculaires du nitroéthane et du butanol avec les solutés sont différentes. Il apparaît donc nécessaire de tenir compte des forces

intermoléculaires de façon plus spécifique. Les principales interactions moléculaires entre deux molécules organiques non chargées sont les liaisons hydrogène et les forces de Van der Waals, illustrées Figure 8 :

- Les forces de dispersion, aussi appelées forces de London, sont présentes entre deux dipôles instantanés. Les fluctuations du nuage électronique autour de chaque molécule induisent une polarisation instantanée de la molécule à un instant donné permettant une interaction avec la molécule voisine.
- Les forces d'induction, également dénommées interactions de Debye, sont caractéristiques d'une interaction d'un dipôle avec un dipôle induit. Elles mettent en jeu une molécule polaire et une molécule apolaire polarisable dont le nuage électronique est déformable par le champ électrique de la molécule polaire.
- Les effets d'orientation, plus couramment appelés forces de Keesom, renvoient aux interactions entre deux dipôles. Ils correspondent aux effets de polarité qui se traduisent par une réorientation des dipôles de façon à minimiser l'énergie.
- La liaison hydrogène n'est en fait qu'un cas particulier des liaisons de Keesom où la petite taille de l'atome de l'hydrogène lui permet d'entrer dans la sphère de Van der Waals de l'atome accepteur de proton.

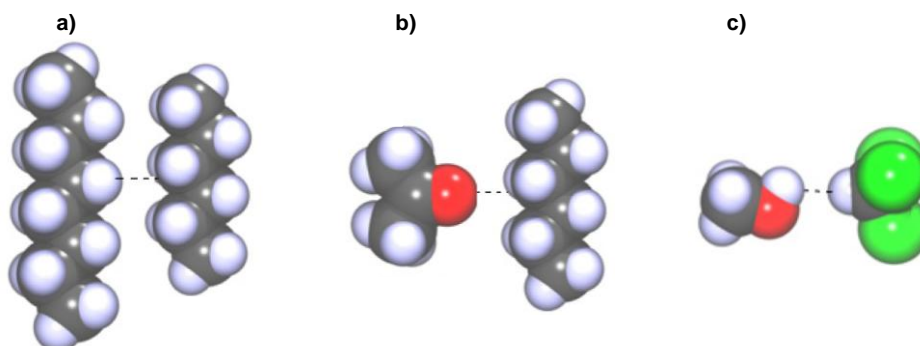


Figure 8. Illustration des forces de Van der Waals avec l'exemple de l'octane avec l'hexane (a) pour les interactions de London, de l'acétone avec l'hexane (b) pour les forces de Debye et de l'acétone avec le chloroforme (c) pour les forces de Keesom (tiré de Leite et al.³⁰).

L'énergie de Van der Waals, E_{vdw} , peut être exprimées selon l'Équation 8 pour deux molécules i et j séparées d'une distance r dans un milieu de constante diélectrique ϵ_r . Dans cette équation, ϵ_0 correspond à la permittivité diélectrique du vide, α la polarisabilité de la molécule, I l'énergie de première ionisation, μ le moment dipolaire, k la constante de Boltzmann et T la température. Le premier terme de la somme représente la contribution de London, le second celle de Debye et le troisième celle de Keesom.

$$E_{vdw} = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)r^6} \left(\underbrace{\left[\frac{3\alpha_i\alpha_j I_i I_j}{2(I_i + I_j)} \right]}_{\text{London}} + \underbrace{[\mu_i^2 \alpha_j + \mu_j^2 \alpha_i]}_{\text{Debye}} + \underbrace{\left[\frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{3kT} \right]}_{\text{Keesom}} \right)$$

Équation 8.

Afin d'affiner l'approche de Hildebrand, Hansen propose en 1967 de scinder le paramètre de solubilité δ_H en trois composantes représentatives des principales forces intermoléculaires (Équation 9)³¹ : les forces dispersives, δ_d , les interactions polaires, δ_p , et les interactions dues aux liaisons hydrogène, δ_h . Cette décomposition fait le choix de négliger les forces de Debye qui sont, en valeur absolue, toujours plus faibles que les autres forces intermoléculaires. Les valeurs des paramètres de Hansen de nombreux solvants classiques sont données dans le Tableau 3.

$$\delta_H = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}$$

Équation 9.

La décomposition proposée par Hansen (Équation 9) permet de construire un espace tridimensionnel où chaque molécule est considérée comme un point de coordonnées $(\delta_d; \delta_p; \delta_h)$. La détermination des valeurs des paramètres de Hansen des solvants à partir de leurs grandeurs physico-chimiques associées sera détaillée dans la section 1.2 de ce chapitre. Lorsqu'un soluté est confronté à plusieurs solvants, il apparaît que les solvants capables de le solubiliser sont tous localisés dans la même zone de l'espace de Hansen, comme schématisé dans la Figure 9. De fait, il est possible de délimiter cette zone par un volume dont la forme est assimilée, par souci de simplicité, à celle d'une sphère. Les solvants à l'intérieur de cette sphère sont capables de solubiliser une quantité donnée de soluté tandis que ceux à l'extérieur n'y parviennent pas. Ce constat a conduit Hansen à représenter les solutés par 4 paramètres décrivant la sphère de solubilité par son centre $(\delta_d; \delta_p; \delta_h)$ et son rayon R. Ainsi, la règle de similarité *similia similibus solvuntur* au cœur de la théorie de Hildebrand reste-t-elle valable dans l'approche de Hansen.

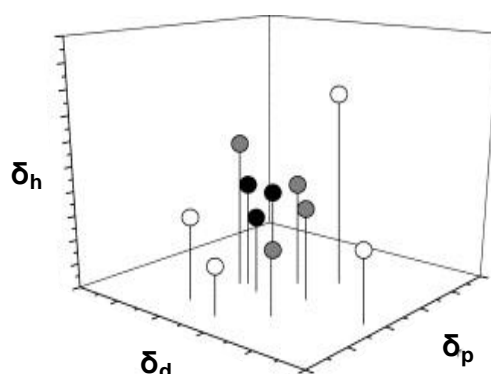


Figure 9. Représentation schématisée de solvants par des points dans l'espace de Hansen capables de solubiliser totalement (noir), partiellement (gris) ou très faiblement (blanc) un soluté donné.

La probabilité qu'un soluté soit solubilisé par un solvant est d'autant plus forte que la distance entre le soluté et le solvant dans l'espace de Hansen est faible. Cette distance est calculée selon l'Équation 10. Le facteur 4 n'a pas de signification physico-chimique particulière.

Il a été introduit par Hansen afin de dilater l'axe δ_d pour le rendre comparable aux autres axes. En effet, les valeurs de δ_p et δ_h s'étendent sur une plage d'environ 20 MPa^{1/2} alors que les valeurs de δ_d ne s'étendent que sur une plage d'environ 10 MPa^{1/2}. Les valeurs de δ_d sont donc doublées pour avoir une amplitude similaire aux autres paramètres ; $(2\delta_{d_{solv.}} - 2\delta_{d_{soluté}})^2 = 4(\delta_{d_{solv.}} - \delta_{d_{soluté}})^2$. Cette transformation permet de modéliser l'ellipsoïde de solubilité par une sphère.

$$D = \sqrt{4(\delta_{d_{solvant}} - \delta_{d_{soluté}})^2 + (\delta_{p_{solvant}} - \delta_{p_{soluté}})^2 + (\delta_{h_{solvant}} - \delta_{h_{soluté}})^2}$$

Équation 10.

La Différence d'Énergie Relative (RED) est définie par Hansen³² comme étant le rapport de la distance soluté-solvant D (Équation 10) avec le rayon R de la sphère de solubilité, tel qu'indiqué dans l'Équation 11. Cette grandeur sans dimension constitue un critère pratique pour guider le formulateur dans le choix des solvants. En effet, si la valeur RED est inférieure ou égale à 1 alors le solvant est situé à l'intérieur de la sphère de solubilité et devrait donc pouvoir solubiliser le soluté. À l'inverse, une différence d'énergie relative supérieure à 1 correspond au cas où le solvant est situé à l'extérieur de la sphère de solubilité.

$$RED = \frac{D}{R}$$

Équation 11.

En reprenant le cas de la nitrocellulose évoqué dans la section précédente, il apparaît que, bien qu'ayant un paramètre de Hildebrand équivalent, le nitroéthane et le butan-1-ol ont des paramètres de Hansen très différents (Tableau 2). En particulier, le groupe nitro apporte une polarité particulièrement importante dans le premier cas tandis que la chaîne butyle de l'alcool réduit considérablement la valeur de δ_p . La fonction hydroxyle primaire de butan-1-ol lui permet d'interagir aisément par liaison hydrogène d'où une forte valeur de δ_h , ce qui n'est pas le cas du nitroéthane. En comparant les paramètres des deux solvants au polymère, la proximité entre le nitroéthane et la nitrocellulose est évidente. Le calcul de la différence d'énergie relative selon l'Équation 11 permet d'ailleurs de constater que le nitroéthane se trouve à l'intérieur de la sphère de solubilité tandis que le butan-1-ol est positionné à l'extérieur. Le premier dissous au moins 10% de polymère, le second non. Les paramètres de Hansen permettent donc une caractérisation physico-chimique des solvants plus fine que celle proposée par Hildebrand.

Tableau 2. Paramètres de Hildebrand et de Hansen (en MPa^{1/2}) et RED de la nitrocellulose, du nitroéthane et du butanol.

| Molécule | Nature | δ_H | δ_d | δ_p | δ_h | RED ^a |
|-----------------------------|---------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------------|
| Nitrocellulose ^b | Soluté | 24,1 | 16,5 | 14,9 | 9,2 | - |
| Nitroéthane | Solvant solubilisant ^c | 22,7 | 16,0 | 15,0 | 4,5 | 0,5 |
| Butan-1-ol | Solvant non solubilisant ^c | 23,2 | 16,0 | 5,7 | 15,8 | 1,1 |

a) Valeur calculée pour un rayon $R = 10,3$ MPa^{1/2}. **b)** Nitrocellulose E950 de masse molaire 312000 g.mol⁻¹ nitrée à 12,0% caractérisée dans la section 1.2.1 du chapitre 2. **c)** Capacité à solubiliser 10%_m de soluté.

Les paramètres de solubilité d'un mélange de solvants sont décrits par la combinaison linéaire des paramètres de Hansen des différents solvants pondérés par leur fraction volumique³² comme l'indique l'Équation 12 où δ_x représente δ_d , δ_p ou δ_h (les paramètres de Hansen) du mélange ou du solvant i , φ_i la fraction volumique du solvant i . La somme des fractions volumiques φ_i des n solvants i est égale à 1.

$$\delta_{x_{mélange}} = \sum_{i=1}^n \varphi_i \delta_{x_i}$$

Équation 12.

L'approche semi-empirique de Hansen permet également d'expliquer certains cas de synergies dans lesquels le mélange de deux non-solvants d'un soluté donné parvient à le solubiliser. En effet, si deux solvants sont situés de part et d'autre de la sphère de solubilité alors leur mélange est caractérisé par un point à l'intérieur de la sphère de solubilité et est donc susceptible d'avoir une action solubilisante comme l'illustre la Figure 10. C'est le cas par exemple de la molécule de cholestérol qui peut être solubilisée par un mélange n-hexane/éthanol en proportions 90/10 alors qu'individuellement aucun de ces solvants n'est capable de solubiliser ce lipide naturel³³.

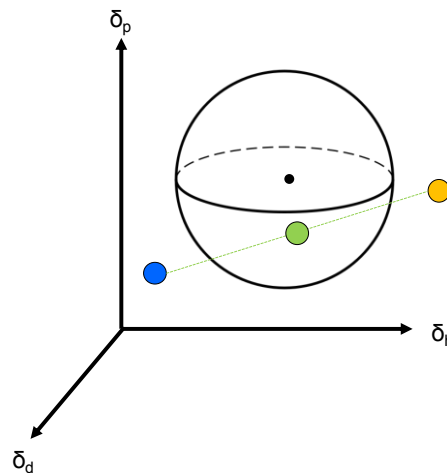


Figure 10. Exemple schématique de la formation d'un mélange solubilisant (point vert) à partir de deux non-solvants (points bleu et jaune) situés de part et d'autre de la sphère de solubilité d'un soluté donné (sphère noire).

En raison de leur simplicité, les paramètres de Hansen ont été appliqués à la plupart des problèmes où le choix d'un solvant entre en jeu. Des exemples d'applications sont disponibles dans la littérature couvrant une grande variété de domaines applicatifs tels que les peintures³⁴, les cosmétiques³⁵, la pharmacie³⁶, les bitumes³⁷, la synthèse organique³⁸, les antioxydants³⁹, l'extraction de molécules naturelles⁴⁰, les lubrifiants⁴¹, les biocarburants⁴², l'agroalimentaire⁴³, les organogels⁴⁴ ou encore les nanoconducteurs⁴⁵.

1.2) Grandeurs physico-chimiques et calcul des paramètres de Hansen

Les paramètres de solubilité de Hansen résultent d'un raisonnement physico-chimique sur l'énergie de cohésion et les interactions intermoléculaires. Dans cette section, les différentes relations physico-chimiques élaborées dans son approche pour calculer ces paramètres sont présentées. Il est cependant important de rappeler que les résultats obtenus par ces équations ont parfois été légèrement modifiés par Hansen dans son approche historique afin de proposer un set de paramètres cohérents avec ses mesures expérimentales.

1.2.1) Calcul du paramètre de Hildebrand, δ_H

Le paramètre de Hildebrand, δ_H , est une grandeur aisément accessible et fondée sur un raisonnement physico-chimique rigoureux. Il résulte de l'estimation de l'énergie de cohésion et nécessite la connaissance de l'enthalpie de vaporisation et du volume molaire du solvant considéré (cf. section 1.1.1 de ce chapitre). Le volume molaire peut être aisément déterminé. L'enthalpie de vaporisation peut, quant à elle, être déterminée par calorimétrie ou par l'étude de la relation entre la pression de vapeur et la température. Ces deux grandeurs sont généralement disponibles dans le *Handbook of Chemistry and Physics* pour les molécules les plus courantes.

Ainsi, le trichloroéthylène – solvant classique du dégraissage des surfaces métalliques – est caractérisé selon le Handbook⁴⁶ par une masse molaire de 131,39 g.mol⁻¹, une masse volumique à 25 °C de 1,46 g.cm⁻³ (soit un volume molaire $V = 89,73$ cm³.mol⁻¹) et une enthalpie de vaporisation de 34,54 kJ.mol⁻¹. En reprenant l'Équation 5 pour une température $T = 293,15$ K et avec $R = 8,314$ J.mol⁻¹.K⁻¹, on calcule $\delta_H = 18,9$ MPa^{1/2} conformément à la littérature²⁰.

1.2.2) Calcul de la composante dispersive, δ_d

La composante dispersive est celle pour laquelle le plus grand nombre de modèles a été proposé pour son calcul. En effet, celle-ci est égale au paramètre de Hildebrand pour les molécules apolaires et représente donc le cas le plus simple. Les trois principales approches sont résumées dans les paragraphes suivants.

▪ Abaques de Blanks et Prausnitz

Blanks et Prausnitz ont proposé des abaques pour déterminer graphiquement la composante dispersive pour les hydrocarbures linéaires, cycliques et aromatiques⁴⁷. Pour les utiliser, il faut connaître la température critique T_c du solvant (mesurable par des méthodes calorimétriques ou calculable par la relation de Lydersen⁴⁸) afin de calculer la température réduite T_R selon l'Équation 13.

$$T_R = \frac{T}{T_c}$$

Équation 13.

Ensuite, il suffit de chercher l'énergie de vaporisation correspondant au volume molaire de la molécule et à sa température réduite dans l'un des trois graphiques correspondant aux molécules aliphatiques (Figure 11), cyclo-aliphatiques ou aromatiques. Pour des molécules « complexes » telles que l'hexylbenzène, on prendra la moyenne des énergies de dispersion pour un solvant aliphatique et aromatique avec le volume molaire de l'hexylbenzène.

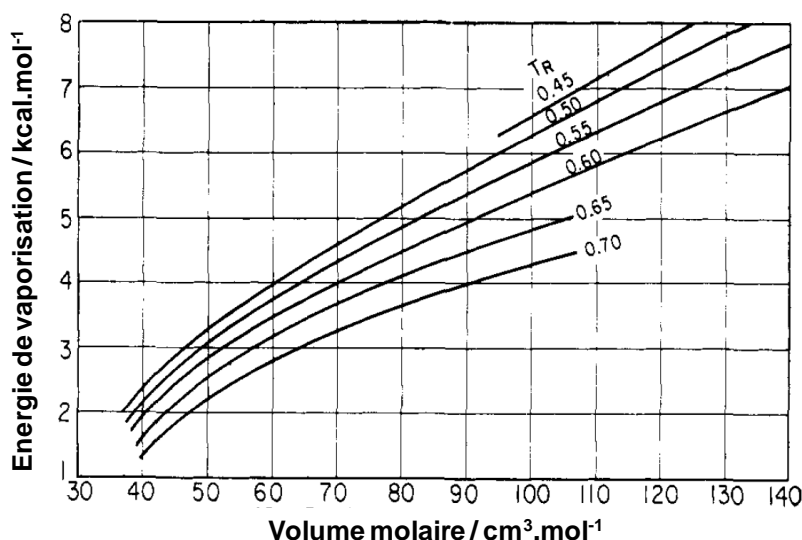


Figure 11. Energie de vaporisation des hydrocarbures linéaires en fonction du volume molaire et de la température réduite T_R (d'après Blanks et Prausnitz⁴⁷).

▪ Corrélation à l'indice de réfraction

Des molécules apolaires peuvent temporairement avoir un moment dipolaire lorsqu'elles sont exposées à un champ électrique qui déforme leur distribution électronique. La valeur de ce moment dipolaire induit, μ_i , est proportionnelle à la force du champ électrique E (Équation 14)²⁰.

$$\mu_i = \alpha \cdot \epsilon_0 \cdot E$$

Équation 14.

Le coefficient de proportionnalité, α , est appelé « polarisabilité » de la molécule. La polarisabilité est liée à l'indice de réfraction, n , par l'équation de Lorentz-Lorenz, et à la réfraction molaire R (Équation 15)²⁰. Koenhen et Smolders ont mis à profit la relation entre la polarisabilité et l'indice de réfraction pour proposer une corrélation empirique entre le paramètre δ_d et l'indice de réfraction (Équation 16)⁴⁹.

$$R = V_m \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

Équation 15.

$$\delta_d = 19,5 \cdot n_D - 11,4$$

Équation 16.

Un modèle se servant des données diélectriques pour calculer les fonctions d'excès thermodynamique a été suggéré par Winkelmann²⁰. En remarquant sur une série de polymères que le produit de l'énergie de cohésion et du volume molaire est proportionnel à la réfraction molaire R (Équation 17), δ_d peut être exprimé selon l'Équation 18.

$$R = 0,0163 \sqrt{-UV_m}$$

Équation 17.

$$\delta_d = 63 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

Équation 18.

Cependant, en supposant que les paramètres de cohésion devraient être estimés à partir des pressions internes, Shetty *et al.* établissent une autre corrélation (Équation 19)⁵⁰. Enfin, Thomas *et al.* ont développé leur propre modèle baptisé MOSCED (**MO**dified **S**eparation of **C**ohesive **E**nergy **D**ensity)^{51,52} pour prédire les coefficients d'activité. Dans leur approche, la polarisabilité δ_λ est évaluée selon l'Équation 20.

$$\delta_d = \sqrt{954 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + 21,8}$$

Équation 19.

$$\delta_\lambda = 41,5 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + 6,17$$

Équation 20.

Ces différents modèles permettent d'établir une corrélation semi-empirique avec la composante dispersive. Cependant, leur validité est surtout vérifiée pour les molécules peu ou non polaires.

▪ Notion d'homomorphe

Il est également possible de déterminer le paramètre δ_d d'un solvant en utilisant un ancien concept⁵³ : l'homomorphe. L'homomorphe d'une molécule est la molécule carbonée correspondante ayant la même forme et la même taille⁵⁴. Par exemple, l'éthane est l'homomorphe du méthanol et le toluène celui du phénol. Des précisions supplémentaires sur la

méthode de construction de l'homomorphe sont données dans la section 1.4.1 de ce chapitre. L'homomorphe représente la molécule dépouillée de toute contribution hydrogène et polaire, et qui ne serait donc définie que par ses interactions dispersives. De fait, δ_d est alors égal à la densité d'énergie de cohésion (Équation 21).

$$\delta_{d_{\text{solvant}}} = \sqrt{\frac{\Delta H_{\text{vap}_{\text{homomorphe}}} - RT}{V_{m_{\text{solvant}}}}}$$

Équation 21.

L'utilisation de la notion d'homomorphe comme proposée par Bondi et Simkin⁵⁴ permet d'utiliser les abaques (Figure 11) de Blanks et Prausnitz⁴⁷ pour les molécules polaires. L'enthalpie de vaporisation de l'homomorphe peut également être déduite de la formule de Clausius-Clapeyron (Équation 22) à partir de mesures calorimétriques sur la molécule correspondante quand elle existe.

$$\Delta H_{\text{vap}} = \frac{R \cdot T^2}{p^{\text{vap}}} \cdot \frac{\partial p^{\text{vap}}}{\partial T}$$

Équation 22.

1.2.3) Calcul de la composante polaire, δ_p

Dans les premiers travaux de Blanks et Prausnitz⁴⁷, les paramètres de solubilité étaient séparés en « polaires » et « non polaires ». Le terme polaire englobait alors la partie polaire à proprement parler ainsi que la composante hydrogène. Hansen propose d'isoler la partie ne correspondant qu'aux interactions orientationnelles de Keesom en la reliant aux constantes physiques de la molécule. Le calcul du paramètre de Hansen tel que proposé par Hansen et Skaarup (Équation 23)³¹ suit l'équation de Böttcher⁵⁵ qui utilise le volume molaire V , le moment dipolaire μ , l'indice de réfraction n et la constante diélectrique ϵ . En effet ces trois dernières grandeurs physico-chimiques reflètent la polarité de la molécule.

$$\delta_p = 2,0455 \sqrt{12108 \frac{\mu^2 (\epsilon - 1) (n_D^2 + 2)}{V^2 (2\epsilon + n_D^2)}}$$

Équation 23.

L'indice de réfraction et la constante diélectrique ayant une importance moindre pour la détermination de la composante polaire, l'équation a été simplifiée par Hansen et Beerbower (Équation 24)⁵⁶. Le facteur 2,0455 permet de convertir l'énergie des $\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ aux $\text{MPa}^{1/2}$. μ est le moment dipolaire en Debye, V , le volume molaire en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et 18,3 est une constante

déterminée empiriquement par Hansen. Ainsi, le paramètre de polarité s'avère le plus simple à appréhender puisqu'il est directement proportionnel au moment dipolaire de la molécule.

$$\delta_p = 2,0455 \cdot 18,3 \cdot \frac{\mu}{\sqrt{V}} = 37,4 \frac{\mu}{\sqrt{V}}$$

Équation 24.

Par exemple, le dichlorométhane – dégraissant industriel de référence – est caractérisé selon le Handbook⁴⁶ par un volume molaire $V = 64,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, un moment dipolaire $\mu = 1,6 \text{ D}$, une constante diélectrique $\epsilon = 8,93$ et un indice de réfraction $n_D = 1,424$. Ces paramètres physico-chimiques permettent de calculer la contribution polaire $\delta_p = 7,1 \text{ MPa}^{1/2}$ selon l'Équation 23 et $7,5 \text{ MPa}^{1/2}$ selon sa forme simplifiée (Équation 24) en accord avec la valeur de $7,3$ publiée par Hansen³².

1.2.4) Déduction du paramètre associé aux liaisons hydrogène, δ_h

Le paramètre relatif aux liaisons hydrogène est déduit en soustrayant les énergies polaires et dispersives à l'énergie totale de vaporisation (Équation 25). Il n'est donc pas réellement calculé ce qui en minimise la pertinence physico-chimique. De plus, la précision de la valeur de δ_h est dépendante de la qualité de l'estimation de δ_H , δ_d et δ_p , ce qui en fait le paramètre le moins fiable.

Dans de nombreux cas $\delta_H^2 < \delta_d^2 + \delta_p^2$, empêchant le calcul de la contribution des liaisons hydrogène : la valeur a alors été arbitrairement attribuée par Hansen sur la base des résultats de la confrontation soluté-solvant^{57,58}. C'est le cas par exemple de l'isophorone pour laquelle $\delta_H = 18,6 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_d = 17,0 \text{ MPa}^{1/2}$ et $\delta_p = 8,0 \text{ MPa}^{1/2}$ conduisant à l'absurdité $\delta_h^2 = -7,0 \text{ MPa}^{1/2}$ qui a été contournée par l'assignation arbitraire d'une composante δ_h égale à $5 \text{ MPa}^{1/2}$.

$$\delta_h = \sqrt{\delta_H^2 - \delta_d^2 - \delta_p^2}$$

Équation 25.

Ces équations liant les paramètres de Hansen aux grandeurs physico-chimiques ont été appliquées aux 89 solvants de l'approche originelle de Hansen. Les résultats sont reportés dans le Tableau 3.

Tableau 3. Liste des solvants de l'approche originale de Hansen caractérisés par les données physico-chimiques du Handbook of Chemistry and Physics : volume molaire (V en $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$), moment dipolaire (μ en D), constante diélectrique (ϵ), indice de réfraction (n_D), enthalpie de vaporisation (ΔH_{vap} en $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$) ainsi que par leurs paramètres de Hansen publiés en $\text{MPa}^{1/2}$. Le paramètre de Hildebrand calculé selon l'Équation 5, les composantes dispersives calculées selon les méthodes de Koenhen (Équation 16), Winkelmann (W , Équation 18), Poole (Équation 19) et Eckert (Équation 20), la composante polaire calculée selon l'équation de Böttcher (Équation 23) et sa forme simplifiée (Équation 24) ont également été calculés à partir des données physicochimiques et sont donnés en $\text{MPa}^{1/2}$. Le paramètre δ_h déduit selon l'Équation 25 à partir des paramètres de Hansen est donné dans la dernière colonne. Les tirets correspondent aux valeurs qui ne sont pas disponibles dans le Handbook (colonnes 3 à 7) et qui n'ont pas pu être calculées (colonnes 12 à 19). Les croix dans la colonne 19 correspondent aux cas où la valeur δ_h^2 est négative.

| N° | Solvant | V | μ | ϵ | n_D | ΔH_{vap} | δ_H δ_d δ_p δ_h Hansen's Handbook ³² | | | | δ_H calc. | δ_d calc. | | | | δ_p calc. | | δ_h calc. |
|----|-------------------------|--------|-------|------------|-------|-------------------------|--|------|-------|--------|---------------------|------------------|-----------|------|------|------------------|------|---------------------|
| | | | | | | | Koenhen | W. | Poole | Eckert | | Böttcher | simplifié | | | | | |
| 1 | Acide acétique | 57,49 | 1,7 | 6,2 | 1,372 | 23,36 | 20,7 | 14,5 | 8 | 13,5 | 19,1 | 15,4 | 14,3 | 15,4 | 15,6 | 7,9 | 8,4 | 12,4 |
| 2 | Anhydride acétique | 94,35 | 2,8 | 22,45 | 1,39 | - | 21,1 | 16 | 11,7 | 10,2 | - | 15,7 | 14,9 | 15,7 | 16 | 9 | 10,8 | 7,2 |
| 3 | Acétone | 74,03 | 2,88 | 21,01 | 1,359 | 30,99 | 20,2 | 15,5 | 10,4 | 7 | 19,6 | 15,1 | 13,9 | 15,2 | 15,3 | 11,6 | 12,5 | 7,7 |
| 4 | Acétonitrile | 52,25 | 3,925 | 36,64 | 1,344 | 32,94 | 24,3 | 15,3 | 18 | 6,1 | 24,1 | 14,8 | 13,4 | 15 | 15 | 22,7 | 20,3 | 5,7 |
| 5 | Acétophénone | 116,87 | 3,02 | 17,44 | 1,537 | 55,4 | 21,7 | 18,8 | 9 | 4 | 21,3 | 18,6 | 19,7 | 17,9 | 19,1 | 8,1 | 10,4 | 6 |
| 6 | Aniline | 91,15 | 1,13 | 7,06 | 1,586 | 55,83 | 21,1 | 20,1 | 5,8 | 11,2 | 24,2 | 19,5 | 21,2 | 18,5 | 20,1 | 3,6 | 4,4 | 2,7 |
| 7 | Benzaldéhyde | 102,03 | 3 | 17,85 | 1,546 | - | 19,2 | 19,4 | 7,4 | 5,3 | - | 18,8 | 20 | 18 | 19,3 | 9,2 | 11,1 | x |
| 8 | Benzène | 89,12 | 0 | 2,2825 | 1,501 | 33,83 | 18,8 | 18,4 | 0 | 2 | 18,8 | 17,9 | 18,6 | 17,4 | 18,4 | 0 | 0 | 3,9 |
| 9 | 1-Bromonaphtalène | 140,05 | 1,55 | - | 1,658 | - | 21,7 | 20,6 | 3,1 | 4,1 | - | 20,9 | 23,2 | 19,3 | 21,5 | - | 4,9 | 6,1 |
| 10 | Butane-1,3-diol | 89,65 | - | 28,8 | 1,44 | 74,46 | 23,7 | 16,5 | 8,1 | 20,9 | 28,3 | 16,7 | 16,6 | 16,5 | 17,1 | - | - | 15 |
| 11 | 1-Butan-1-ol | 91,57 | 1,66 | 17,84 | 1,399 | 52,35 | 23,3 | 16 | 5,7 | 15,8 | 23,3 | 15,9 | 15,2 | 15,9 | 16,2 | 5,4 | 6,5 | 15,9 |
| 12 | Acétate de butyle | 131,62 | 1,87 | 5,07 | 1,394 | 43,86 | 17,4 | 15,8 | 3,7 | 6,3 | 17,7 | 15,8 | 15,1 | 15,8 | 16,1 | 3,7 | 6,1 | 6,3 |
| 13 | Lactate de butyle | 150,03 | - | - | - | - | 19,2 | 15,8 | 6,5 | 10,2 | - | - | - | - | - | - | - | 8,8 |
| 14 | Acide butyrique | 92,47 | 1,65 | 2,98 | 1,398 | 40,45 | 21,5 | 15,7 | 4,8 | 12 | 20,3 | 15,9 | 15,2 | 15,9 | 16,2 | 4 | 6,4 | 13,9 |
| 15 | γ -Butyrolactone | 76,21 | 4,27 | 39 | 1,434 | - | 25,8 | 18 | 16,6 | 7,4 | - | 16,6 | 16,4 | 16,4 | 17 | 17,5 | 18,3 | 8,1 |
| 16 | Butyronitrile | 87,08 | 3,9 | 24,83 | 1,384 | 39,33 | 21,5 | 15,3 | 12,4 | 5,1 | 20,6 | 15,6 | 14,7 | 15,7 | 15,9 | 13,6 | 15,6 | 8,6 |
| 17 | Sulfure de carbone | 60,28 | 0 | 2,632 | 1,632 | 27,51 | 20,5 | 20,2 | 0 | 0,6 | 20,4 | 20,4 | 22,5 | 19 | 21 | 0 | 0 | 3,5 |
| 18 | Tétrachlorométhane | 96,5 | 0 | 2,2379 | 1,46 | 32,43 | 17,6 | 17,8 | 0 | 0,6 | 17,6 | 17,1 | 17,3 | 16,8 | 17,5 | 0 | 0 | x |
| 19 | Chlorobenzène | 101,79 | 1,69 | 5,6895 | 1,524 | 40,97 | 19,4 | 19 | 4,3 | 2 | 19,4 | 18,3 | 19,3 | 17,7 | 18,9 | 4,5 | 6,3 | x |
| 20 | 1-Chlorobutane | 104,51 | 2,05 | 7,276 | 1,402 | 33,51 | - | 16,2 | 5,5 | 2 | 17,2 | 15,9 | 15,4 | 15,9 | 16,3 | 5,4 | 7,5 | - |
| 21 | Chloroforme | 80,73 | 1,04 | 4,8069 | 1,446 | 31,28 | 18,8 | 17,8 | 3,1 | 5,7 | 18,9 | 16,8 | 16,8 | 16,6 | 17,2 | 3,3 | 4,3 | 5,2 |
| 22 | m-Crésol | 104,59 | 1,48 | 12,44 | 1,54 | 61,71 | 20,9 | 18,5 | 6,5 | 13,7 | 23,8 | 18,6 | 19,8 | 17,9 | 19,2 | 4,3 | 5,4 | 7,2 |
| 23 | Cyclohexane | 108,75 | 0 | 2,0243 | 1,424 | 33,01 | 16,7 | 16,8 | 0 | 0,2 | 16,8 | 16,4 | 16,1 | 16,3 | 16,7 | 0 | 0 | x |

| N° | Solvant | V | μ | ϵ | n_D | ΔH_{vap} | δ_H | δ_d | δ_p | δ_h | δ_H calc. | δ_d calc. | | | | δ_p calc. | | δ_h calc. |
|----|----------------------------|--------|-------|------------|-------|------------------|------------|------------|------------|------------|---------------------|------------------|------|-------|--------|------------------|-----------|---------------------|
| | | | | | | | | | | | | Koehen | W. | Poole | Eckert | Böttcher | simplifié | |
| 24 | Cyclohexanol | 104,07 | - | 16,4 | 1,464 | 62,01 | 23,3 | 17,4 | 4,1 | 13,5 | 23,9 | 17,1 | 17,4 | 16,9 | 17,6 | - | - | 14,9 |
| 25 | Cyclohexanone | 103,55 | 3,246 | 16,1 | 1,451 | 45,06 | 20,3 | 17,8 | 8,4 | 5,1 | 20,3 | 16,9 | 17 | 16,7 | 17,3 | 9,5 | 11,9 | 5 |
| 26 | Cyclohexanamine | 121,08 | 1,26 | 4,547 | 1,463 | 43,67 | 18,9 | 17,2 | 3,1 | 6,5 | 18,4 | 17,1 | 17,3 | 16,9 | 17,6 | 2,7 | 4,3 | 7,2 |
| 27 | Chlorocyclohexane | 118,61 | 2,44 | 7,9505 | 1,463 | - | - | 17,3 | 5,5 | 2 | - | 17,1 | 17,3 | 16,9 | 17,6 | 5,8 | 8,4 | - |
| 28 | Di-(2-chloroéthyl)éther | 117,22 | 2,6 | 21,2 | 1,451 | - | 20 | 18,8 | 9 | 5,7 | - | 16,9 | 17 | 16,7 | 17,3 | 6,8 | 9 | x |
| 29 | 2,6-Diméthylheptan-4-one | 176,43 | 2,7 | 9,91 | 1,412 | 50,92 | 16 | 16 | 3,7 | 4,1 | 16,6 | 16,1 | 15,7 | 16,1 | 16,5 | 4,4 | 7,6 | x |
| 30 | Diacétone-alcool | 123,74 | 3,24 | 18,2 | 1,421 | - | 18,8 | 15,8 | 8,2 | 10,8 | - | 16,3 | 16 | 16,2 | 16,7 | 7,9 | 10,9 | 6 |
| 31 | o-Dichlorobenzène | 112,57 | 2,5 | 10,12 | 1,552 | 50,21 | 20,5 | 19,2 | 6,3 | 3,3 | 20,6 | 18,9 | 20,1 | 18,1 | 19,4 | 6,7 | 8,8 | 3,5 |
| 32 | Diéthyl amine | 103,65 | 0,92 | 3,68 | 1,386 | 31,31 | 17 | 14,9 | 2,3 | 6,1 | 16,7 | 15,6 | 14,8 | 15,7 | 15,9 | 2,1 | 3,4 | 7,9 |
| 33 | Ether diéthylique | 103,84 | 1,098 | 4,2666 | 1,353 | 27,1 | 15,1 | 14,5 | 2,9 | 4,6 | 15,4 | 15 | 13,6 | 15,1 | 15,2 | 2,6 | 4 | 3,1 |
| 34 | Diéthylène glycol | 94,78 | 2,31 | 31,82 | 1,447 | - | 24,8 | 16,6 | 12 | 19 | - | 16,8 | 16,8 | 16,6 | 17,3 | 7,6 | 8,9 | 14 |
| 35 | 2-(2-Butoxyéthoxy)éthanol | 169,82 | - | - | 1,431 | - | 19,4 | 16 | 7 | 10,6 | - | 16,5 | 16,3 | 16,4 | 16,9 | - | - | 8,4 |
| 36 | 2-(2-Méthoxyéthoxy)éthanol | 116,08 | 1,6 | - | 1,426 | - | - | 16,2 | 7,8 | 12,6 | - | 16,4 | 16,2 | 16,3 | 16,8 | - | 5,6 | x |
| 37 | N,N-Diméthylformamide | 77,39 | 3,82 | 38,25 | 1,431 | 46,89 | 24,8 | 17,4 | 13,7 | 11,3 | 24 | 16,5 | 16,3 | 16,4 | 16,9 | 15,4 | 16,2 | 11,2 |
| 38 | 1,4-Dioxane | 85,23 | 0 | 2,2189 | 1,422 | 38,6 | 20,3 | 17,5 | 1,8 | 9 | 20,6 | 16,3 | 16 | 16,3 | 16,7 | 0 | 0 | 10,1 |
| 39 | Dipropyl amine | 136,74 | 1,03 | 2,923 | 1,405 | 40,04 | - | 15,3 | 1,4 | 4,1 | 16,6 | 16 | 15,4 | 16 | 16,3 | 1,7 | 3,3 | x |
| 40 | Dipropylène glycol | 131,47 | - | - | - | - | 20,5 | 16,5 | 10,6 | 17,7 | - | - | - | - | - | - | - | 6 |
| 41 | Ethanol | 58,37 | 1,69 | 25,3 | 1,361 | 42,32 | 26 | 15,8 | 8,8 | 19,4 | 26,1 | 15,1 | 13,9 | 15,3 | 15,4 | 8,7 | 8,3 | 18,7 |
| 42 | Ethanolamine | 60 | 2,27 | 31,94 | 1,454 | - | - | 17 | 15,5 | 21 | - | 17 | 17,1 | 16,7 | 17,4 | 11,8 | 11 | x |
| 43 | Acétate d'éthyle | 97,86 | 1,78 | 6,0814 | 1,372 | 35,6 | 18,4 | 15,8 | 5,3 | 7,2 | 18,4 | 15,4 | 14,3 | 15,5 | 15,6 | 4,9 | 6,7 | 7,8 |
| 44 | Ethylbenzène | 123,08 | 0,59 | 2,4463 | 1,493 | 42,24 | 18 | 17,8 | 0,6 | 1,4 | 18 | 17,7 | 18,3 | 17,3 | 18,2 | 1 | 2 | 2,6 |
| 45 | Lactate d'éthyle | 114,38 | 2,4 | 15,4 | 1,412 | - | 20,5 | 16 | 7,6 | 12,5 | - | 16,1 | 15,7 | 16,1 | 16,5 | 6,3 | 8,4 | 10,3 |
| 46 | 2-Ethylbutan-1-ol | 122,72 | - | 6,19 | 1,422 | - | 21,5 | 15,8 | 4,3 | 13,5 | - | 16,3 | 16 | 16,3 | 16,7 | - | - | 13,9 |
| 47 | 2-Ethylhexan-1-ol | 156,54 | 1,74 | 7,58 | 1,43 | 68,51 | 19,4 | 15,9 | 3,3 | 11,8 | 20,5 | 16,5 | 16,3 | 16,4 | 16,9 | 3,1 | 5,2 | 10,6 |
| 48 | 1,2-Dichloroéthane | 79,46 | 1,83 | 10,42 | 1,442 | 35,16 | 20,3 | 18 | 7,4 | 4,1 | 20,3 | 16,7 | 16,7 | 16,6 | 17,2 | 6,7 | 7,7 | 5,8 |
| 49 | Sulfure de diéthyle | 107,85 | 1,591 | 5,723 | 1,507 | 35,8 | 19,2 | 16,8 | 3,1 | 2 | 17,6 | 18 | 18,8 | 17,5 | 18,5 | 4 | 5,7 | 8,8 |
| 50 | Diméthylsulfoxyde | 70,97 | 3,96 | 47,24 | 1,479 | - | 24,5 | 18,4 | 16,4 | 10,2 | - | 17,4 | 17,9 | 17,1 | 17,9 | 17,8 | 17,6 | x |
| 51 | Ethylène glycol | 55,74 | 2,36 | 41,4 | 1,432 | 63,9 | 29,9 | 17 | 11 | 26 | 33,2 | 16,5 | 16,3 | 16,4 | 16,9 | 13,2 | 11,8 | 22 |

| N° | Solvant | V | μ | ϵ | n_D | ΔH_{vap} | δ_H | δ_d | δ_p | δ_h | δ_H calc. | δ_d calc. | | | | δ_p calc. | | δ_h calc. |
|----|----------------------------|--------|-------|------------|-------|------------------|------------|------------|------------|------------|---------------------|------------------|------|-------|--------|------------------|-----------|---------------------|
| | | | | | | | | | | | | Koehen | W. | Poole | Eckert | Böttcher | simplifié | |
| 52 | 2-Butoxyéthanol | 131,09 | 2,1 | 9,3 | 1,42 | 56,59 | 19,4 | 16 | 5,1 | 12,3 | 20,3 | 16,3 | 15,9 | 16,2 | 16,7 | 4,6 | 6,9 | 9,7 |
| 53 | 2-Ethoxyéthanol | 97,4 | 2,1 | 13,38 | 1,405 | 48,21 | 21,5 | 15,9 | 7,2 | 14 | 21,7 | 16 | 15,5 | 16 | 16,4 | 6,4 | 8 | 12,6 |
| 54 | Acétate de 2-éthoxyéthanol | 135,69 | 2,13 | 7,567 | 1,4 | - | 17,8 | 15,9 | 4,7 | 10,6 | - | 15,9 | 15,3 | 15,9 | 16,2 | 4,4 | 6,8 | 6,5 |
| 55 | 2-Méthoxyéthanol | 78,88 | 2,36 | 17,2 | 1,402 | 45,17 | 23,3 | 16 | 8,2 | 15 | 23,3 | 15,9 | 15,4 | 15,9 | 16,3 | 9 | 9,9 | 14,8 |
| 56 | Acide formique | 37,73 | 1,425 | 51,1 | 1,371 | 20,1 | 24,7 | 14,6 | 10 | 14 | 21,6 | 15,3 | 14,3 | 15,4 | 15,6 | 11,6 | 8,7 | 17,2 |
| 57 | Furane | 71,55 | 0,66 | 2,94 | 1,421 | 27,45 | 19,2 | 17 | 1,8 | 5,3 | 18,7 | 16,3 | 16 | 16,2 | 16,7 | 2,1 | 2,9 | 8,7 |
| 58 | Glycérol | 73,02 | 2,6 | 46,53 | 1,475 | - | 33,7 | 17,4 | 11,3 | 27,2 | - | 17,4 | 17,7 | 17 | 17,8 | 11,3 | 11,4 | 26,6 |
| 59 | n-Hexane | 130,45 | 0 | 1,8865 | 1,373 | 31,56 | 14,9 | 14,9 | 0 | 0 | 14,9 | 15,4 | 14,3 | 15,5 | 15,6 | 0 | 0 | 0 |
| 60 | Acétate d'isoamyle | 148,61 | 1,9 | 4,72 | 1,4 | - | 16 | 15,3 | 3,1 | 7 | - | 15,9 | 15,3 | 15,9 | 16,2 | 3,3 | 5,8 | 3,5 |
| 61 | Isobutyrate d'isobutyle | - | 1,9 | - | - | - | - | 15,1 | 2,8 | 5,8 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 62 | Isophorone | 149,33 | - | - | 1,477 | - | 18,6 | 17 | 8 | 5 | - | 17,4 | 17,8 | 17,1 | 17,9 | - | - | x |
| 63 | 4-Méthylpent-3-èn-2-one | 113,42 | 2,79 | 15,6 | 1,444 | - | 18,4 | 16,4 | 7,2 | 5 | - | 16,8 | 16,7 | 16,6 | 17,2 | 7,4 | 9,8 | 4,2 |
| 64 | Méthanol | 40,49 | 1,7 | 33 | 1,329 | 37,43 | 29,7 | 14,7 | 12,3 | 22,3 | 29,4 | 14,5 | 12,8 | 14,7 | 14,6 | 12,6 | 10 | 22,7 |
| 65 | Butan-2-one | 90,14 | 2,78 | 18,56 | 1,379 | 34,79 | 19 | 16 | 9 | 5,1 | 18,9 | 15,5 | 14,6 | 15,6 | 15,8 | 9,2 | 11 | 4,9 |
| 66 | 5-Méthylhexan-2-one | 128,59 | - | 13,53 | 1,406 | - | 17,2 | 16 | 5,7 | 4,1 | - | 16 | 15,5 | 16 | 16,4 | - | - | 2,7 |
| 67 | 4-Méthylpentan-2-ol | 126,53 | - | - | 1,41 | - | 20,5 | 15,4 | 3,3 | 12,3 | - | 16,1 | 15,6 | 16,1 | 16,5 | - | - | 13,1 |
| 68 | 4-Méthylpentan-2-one | 125,75 | - | 13,11 | 1,396 | 40,61 | 17,2 | 15,3 | 6,1 | 4,1 | 17,4 | 15,8 | 15,1 | 15,8 | 16,1 | - | - | 5 |
| 69 | Méthylal | 88,55 | 0,74 | 5,644 | 1,351 | - | 16,8 | 15 | 1,8 | 8,6 | - | 15 | 13,6 | 15,1 | 15,1 | 2,2 | 2,9 | 7,3 |
| 70 | Dichlorométhane | 64,02 | 1,6 | 8,93 | 1,424 | 28,82 | 20 | 17 | 7,3 | 7,1 | 20,3 | 16,4 | 16,1 | 16,3 | 16,8 | 7,1 | 7,5 | 7,6 |
| 71 | Morpholine | 87,08 | 1,55 | 7,42 | 1,455 | - | 22,1 | 18 | 4,9 | 11 | - | 17 | 17,1 | 16,7 | 17,4 | 5 | 6,2 | 11,8 |
| 72 | Nitrobenzène | 102,28 | 4,22 | 35,6 | 1,556 | 55,01 | 20,5 | 20 | 10,6 | 3,1 | 22,7 | 18,9 | 20,3 | 18,1 | 19,5 | 13,4 | 15,6 | x |
| 73 | Nitroéthane | 71,85 | 3,23 | 29,11 | 1,392 | - | 22,7 | 16 | 15,5 | 4,5 | - | 15,7 | 15 | 15,8 | 16 | 13,7 | 14,3 | 4,4 |
| 74 | Nitrométhane | 53,68 | 3,46 | 37,26 | 1,382 | 38,27 | 26 | 15,8 | 18,8 | 6,1 | 25,8 | 15,5 | 14,7 | 15,6 | 15,8 | 19,8 | 17,7 | 8,5 |
| 75 | 2-Nitropropane | 90,72 | 3,73 | 26,74 | 1,394 | - | 20,3 | 16,2 | 12,1 | 4,1 | - | 15,8 | 15,1 | 15,8 | 16,1 | 12,5 | 14,6 | 1,8 |
| 76 | Pentan-1-ol | 108,24 | 1,7 | 15,13 | 1,41 | 57,02 | 22,3 | 15,9 | 5,9 | 13,9 | 22,4 | 16,1 | 15,6 | 16,1 | 16,5 | 4,7 | 6,1 | 14,5 |
| 77 | Propan-1-ol | 75,15 | 1,58 | 20,8 | 1,385 | 47,45 | 24,3 | 16 | 6,8 | 17,4 | 24,5 | 15,6 | 14,8 | 15,7 | 15,9 | 6,3 | 6,8 | 17 |
| 78 | Carbonate de propylène | 84,74 | 4,9 | 66,14 | 1,419 | - | 27,2 | 20 | 18 | 4,1 | - | 16,3 | 15,9 | 16,2 | 16,6 | 18,2 | 19,9 | 4 |
| 79 | Propylène glycol | 73,44 | 2,2 | 27,5 | 1,432 | - | 25,8 | 16,8 | 10,4 | 21,3 | - | 16,5 | 16,4 | 16,4 | 16,9 | 9,2 | 9,6 | 16,6 |
| 80 | Pyridine | 80,56 | 2,215 | 13,26 | 1,51 | 40,21 | 21,9 | 19 | 8,8 | 5,9 | 21,6 | 18 | 18,8 | 17,5 | 18,6 | 8,4 | 9,2 | 6,4 |

| N° | Solvant | V | μ | ϵ | n_D | ΔH_{vap} | δ_H | δ_d | δ_p | δ_h | δ_H calc. | δ_d calc. | | | | δ_p calc. | | δ_h calc. |
|----|-----------------------|--------|-------|------------|-------|------------------|------------|------------|------------|------------|---------------------|------------------|------|-------|--------|------------------|-----------|---------------------|
| | | | | | | | | | | | | Koehen | W. | Poole | Eckert | Böttcher | simplifié | |
| 81 | Styrène | 115,52 | 0,123 | 2,4737 | 1,544 | - | 19 | 18,6 | 1 | 4,1 | - | 18,7 | 19,9 | 18 | 19,3 | 0,2 | 0,4 | 3,7 |
| 82 | Tétrahydrofurane | 81,63 | 1,75 | 7,52 | 1,405 | 31,99 | 18,6 | 16,8 | 5,7 | 8 | 19 | 16 | 15,4 | 16 | 16,3 | 6 | 7,2 | 5,6 |
| 83 | Tétrahydronaphtalène | 137,07 | 0 | 2,771 | 1,541 | - | 19,4 | 19,6 | 2 | 2,9 | - | 18,7 | 19,8 | 17,9 | 19,2 | 0 | 0 | x |
| 84 | Toluène | 106,3 | 0,375 | 2,379 | 1,494 | 38,01 | 18,2 | 18 | 1,4 | 2 | 18,3 | 17,7 | 18,3 | 17,3 | 18,3 | 0,7 | 1,4 | 2,3 |
| 85 | 1,1,1-Trichloroéthane | 99,63 | 1,755 | 7,243 | 1,438 | 32,5 | 17,4 | 16,8 | 4,3 | 2 | 17,4 | 16,6 | 16,5 | 16,5 | 17,1 | 4,9 | 6,6 | 1,4 |
| 86 | Trichloroéthylène | 89,73 | 0,8 | 3,39 | 1,477 | 34,54 | 18,9 | 18 | 3,1 | 5,3 | 18,9 | 17,4 | 17,8 | 17,1 | 17,9 | 2,1 | 3,2 | 4,9 |
| 87 | o-Xylène | 120,62 | 0,64 | 2,562 | 1,502 | 43,43 | 18,4 | 17,8 | 1 | 3,1 | 18,4 | 17,9 | 18,6 | 17,4 | 18,4 | 1,1 | 2,2 | 4,6 |
| 88 | m-Xylène | 123,51 | 0 | 2,359 | 1,494 | 42,65 | 18 | 18,7 | 1,1 | 1,4 | 18 | 17,7 | 18,4 | 17,3 | 18,3 | 0 | 0 | x |
| 89 | p-Xylène | 123,94 | 0 | 2,2735 | 1,493 | 42,4 | 18 | 17,8 | 1 | 3,1 | 17,9 | 17,7 | 18,3 | 17,3 | 18,2 | 0 | 0 | 2,5 |

1.3) Evaluation des méthodes de prédiction des paramètres de solubilité par contribution de groupes

Diverses méthodes de calcul ont été mises en place afin de pouvoir prédire les paramètres de solubilité des solvants dont les propriétés physico-chimiques (μ , ΔH_{vap}) ne sont pas connues. En s'appuyant sur les valeurs expérimentales données par Hansen sur les 89 solvants originaux, ces méthodes consistent en des contributions de groupes plus ou moins sophistiquées appuyées par des raisonnements mathématiques et/ou physico-chimiques. Simples d'utilisation, ces modèles ne sont cependant applicables qu'aux structures moléculaires bien définies. Dans cette section quelques unes des méthodes les plus courantes sont présentées puis comparées.

1.3.1) Description des méthodes classiques : Van Krevelen, Hoy, Stefanis-Panayiotou, Y-MB

De nombreuses méthodes ont été proposées dans la littérature afin de prédire les paramètres de Hansen. Ici, les 4 méthodes les plus couramment rencontrées sont présentées, à savoir les méthodes de Van Krevelen (1976), Hoy (1985), Stefanis-Panayiotou (2008) et Yamamoto (2008). Récemment, un modèle utilisant des réseaux neuronaux sur les σ -moments générés par COSMOtherm (*cf.* section 2.2.2 de ce chapitre) a été proposé par Járvas *et al.* (2011)⁵⁹. Panayiotou a également utilisé COSMO-RS pour recalculer des paramètres de solubilité (2012)⁶⁰ dont la définition n'est cependant pas identique à celle de Hansen. Ces deux derniers modèles diffèrent nettement des méthodes classiques et ne sont pas présentés ici.

▪ Méthode de Van Krevelen et Hoftyzer (1976)

La méthode de contribution de groupes de Hoftyzer et Van Krevelen proposée en 1976⁶¹ est la plus ancienne et la plus couramment utilisée³² pour calculer les paramètres de solubilité de Hansen de solvants et solutés. Elle est parfois appliquée, avec un succès modéré⁶², aux polymères en utilisant simplement la structure et la masse molaire de l'unité de répétition⁶³. L'approche de Van Krevelen repose sur une analyse statistique des données expérimentales de Hansen.

$$\delta_d = \frac{\sum F_{d_i}}{V}$$

Équation 26.

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{p_i}^2}}{V}$$

Équation 27.

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{h_i}}}{V}$$

Équation 28.

Cette méthode comporte 28 groupes fonctionnels et topologiques permettant de représenter les molécules (Tableau 4) et apportant chacun une contribution pour le calcul des

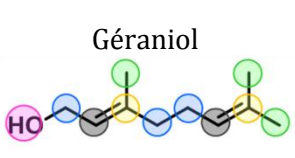
composantes dispersive, polaire et hydrogène selon les équations ci-dessus où V représente le volume molaire de la molécule, i le groupement, F et E les termes de contributions énergétiques.

Tableau 4. Liste des contributions utilisées dans le modèle de Van Krevelen pour la prédiction des paramètres de solubilité de Hansen des solvants et solutés.

| Groupe | F_{di} | F_{pi} | E_{hi} | Groupe | F_{di} | F_{pi} | E_{hi} |
|------------------------------------|----------|----------|----------|--------------------|----------|----------|----------|
| -CH ₃ | 420 | 0 | 0 | -OH | 210 | 500 | 20000 |
| -CH ₂ - | 270 | 0 | 0 | -O- | 100 | 400 | 3000 |
| -CH< | 80 | 0 | 0 | -COH | 470 | 800 | 4500 |
| >C< | -70 | 0 | 0 | -CO- | 290 | 770 | 2000 |
| =CH ₂ | 400 | 0 | 0 | -COOH | 530 | 420 | 10000 |
| =CH- | 200 | 0 | 0 | -COO- | 390 | 490 | 7000 |
| =C< | 70 | 0 | 0 | HCOO- | 530 | - | - |
| -C ₆ aliphatique | 1620 | 0 | 0 | -NH ₂ | 280 | - | 8400 |
| -C ₆ aromatique | 1430 | 110 | 0 | -NH- | 160 | 210 | 3100 |
| -C ₆ - aromatique o,m,p | 1270 | 110 | 0 | -N< | 20 | 800 | 5000 |
| -F | 220 | - | - | -NO ₂ | 500 | 1070 | 1500 |
| -Cl | 450 | 550 | 400 | -S- | 440 | - | - |
| -Br | 550 | - | - | >PO ₄ - | 740 | 1890 | 13000 |
| -CN | 430 | 1100 | 2500 | Cycle | 190 | - | - |

Un exemple d'application de cette méthode est proposé dans le Tableau 5 pour le géraniol. On calcule ainsi $\delta_d = 15,8 \text{ MPa}^{1/2}$ (Équation 26), $\delta_p = 2,8 \text{ MPa}^{1/2}$ (Équation 27) et $\delta_h = 10,6 \text{ MPa}^{1/2}$ (Équation 28) en bon accord avec les valeurs de la base de données de HSPiP⁶² ($\delta_d = 16,4 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p = 3,7 \text{ MPa}^{1/2}$ et $\delta_h = 10,0 \text{ MPa}^{1/2}$).

Tableau 5. Décomposition du géraniol en groupes fonctionnels selon la méthode de Van Krevelen.

| Solvant | Groupe | Nombre | F_{di} | F_{pi} | E_{hi} |
|---|--------------------|--------|-------------|------------|--------------|
|  | -CH ₃ | 3 | 420 | 0 | 0 |
| | -CH ₂ - | 3 | 270 | 0 | 0 |
| | =CH- | 2 | 200 | 0 | 0 |
| | =C< | 2 | 70 | 0 | 0 |
| | -OH | 1 | 210 | 500 | 20000 |
| Total : | | | 2820 | 500 | 20000 |

▪ Méthode de Hoy (1985)

La méthode de contribution de groupes de Hoy (1985)⁶⁴ comporte 49 groupements fonctionnels donnés dans le Tableau 6. Elle se distingue principalement de la méthode de Van Krevelen par la possibilité de prendre en compte l'environnement des groupes. Il s'agit dans un premier temps de calculer le paramètre de Hildebrand, δ_H , à partir d'une formule semi-empirique (Équation 29)⁶⁵ combinant les relations de Haggemacher⁶⁶ et l'équation d'Antoine. Dans cette équation, M représente la masse molaire, ρ la masse volumique, R la constante des

gaz parfaits, T la température, T_c la température critique, B et C les constantes d'Antoine, p la pression et p_c la pression critique.

$$\delta_H = \sqrt{\frac{2,303B\rho RT^3}{M(T+C-273,16)^2} \sqrt{1 - \frac{pT_c^3}{p_c T^3}} - 1}$$

Équation 29.

Une grandeur semi-empirique appelée nombre d'agrégation α sert de clef de voute pour cette méthode. Ce nombre a été déduit par régression sur les volumes molaires en fonction des paramètres liés au point d'ébullition (Δ_T , Δ_T^p) de Lydersen⁴⁸, de la masse molaire M et de la masse volumique ρ .

$$\log \alpha = 3,39 \left(0,57 + \sum \Delta_T - \left(\sum \Delta_T \right)^2 \right) - 0,16 - \log \left(\frac{M}{\rho} \right)$$

Équation 30.

La contribution hydrogène, δ_h , est calculée selon l'Équation 31. Après avoir remarqué que l'attraction molaire F était une propriété additive et proportionnelle à la racine carrée du produit de l'énergie de cohésion et du volume molaire²⁸, Hoy a suggéré de décrire le paramètre de Hildebrand comme la somme de différentes contributions d'attraction molaire rapportées au volume molaire. Suivant la même stratégie pour les groupes polaires (F_p), la contribution polaire est donnée par l'Équation 32. La contribution δ_d est ensuite déduite à partir des autres paramètres (Équation 33).

$$\delta_h = \delta_H \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\alpha}}$$

Équation 31.

$$\delta_p = \delta_H \sqrt{\frac{\sum F_p}{\alpha \sum F_i}}$$

Équation 32.

$$\delta_d = \sqrt{\delta_H^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2}$$

Équation 33.

Tableau 6. Liste des contributions utilisées dans le modèle de Hoy pour la prédiction des paramètres de solubilité de Hansen des solvants et solutés.

| Groupe | F_i | F_p | V | Δ_T | Δ_T^p |
|--------------------|-------|-------|-------|------------|--------------|
| -CH ₃ | 303,5 | 0 | 21,55 | 0,023 | 0,022 |
| -CH ₂ - | 269 | 0 | 15,55 | 0,02 | 0,02 |
| >CH- | 176 | 0 | 9,56 | 0,012 | 0,013 |
| >C< | 65,5 | 0 | 3,56 | 0 | 0,040 |
| =CH | 259 | 67 | 19,17 | 0,018 | 0,019 |
| =CH- | 249 | 59,5 | 13,18 | 0,018 | 0,0185 |
| =C< | 173 | 63 | 7,18 | 0 | 0,013 |
| CH aromatique | 241 | 62,5 | 13,42 | 0,011 | 0,018 |
| C aromatique | 201 | 65 | 7,42 | 0,011 | 0,015 |
| -HC=O | 600 | 532 | 23,3 | 0,048 | 0,045 |
| >C=O | 538 | 525 | 17,3 | 0,040 | 0,040 |
| -COOH | 565 | 415 | 26,1 | 0,039 | 0,039 |
| -COO- | 640 | 528 | 23,7 | 0,047 | 0,050 |
| -CO-O-CO- | 1160 | 1160 | 41 | 0,086 | 0,086 |

| Groupe | F _i | F _p | V | Δ _T | Δ _{T^p} |
|--------------------------|----------------|----------------|-------|----------------|----------------------------|
| -CN | 725 | 725 | 23,1 | 0,06 | 0,054 |
| -NCO | 736 | 8,2 | 25,9 | 0,054 | 0,054 |
| HCON< | 1020 | 725 | 35,8 | 0,062 | 0,055 |
| -CONH ₂ | 1200 | 900 | 34,3 | 0,071 | 0,084 |
| -CONH- | 1131 | 895 | 28,3 | 0,054 | 0,073 |
| -CONH- | 1265 | 890 | 34,8 | 0,078 | 0,094 |
| -OH lié | 485 | 485 | 10,65 | 0,082 | 0,034 |
| -OH primaire | 675 | 675 | 12,45 | 0,082 | 0,049 |
| -OH secondaire | 591 | 591 | 12,45 | 0,082 | 0,049 |
| -OH tertiaire | 500 | 500 | 12,45 | 0,082 | 0,049 |
| -OH phénolique | 350 | 350 | 12,45 | 0,031 | 0,018 |
| -O- éther | 235 | 216 | 6,45 | 0,021 | 0,018 |
| -O- acétal | 236 | 102 | 6,45 | 0,018 | 0,018 |
| -O- époxyde | 361 | 156 | 6,45 | 0,027 | 0,027 |
| -NH ₂ | 464 | 464 | 17 | 0,031 | 0,035 |
| -NH- | 368 | 368 | 11 | 0,031 | 0,0275 |
| >N- | 125 | 125 | 12,6 | 0,014 | 0,009 |
| -S- | 428 | 428 | 18 | 0,015 | 0,032 |
| -F | 845 | 73,5 | 11,2 | 0,018 | 0,006 |
| -Cl primaire | 419,5 | 307 | 19,5 | 0,017 | 0,031 |
| -Cl secondaire | 426 | 315 | 19,5 | 0,017 | 0,032 |
| -Cl aromatique | 330 | 81,5 | 19,5 | 0,017 | 0,025 |
| <Cl ₂ jumeaux | 705 | 572 | 39 | 0,034 | 0,052 |
| -Br aliphatique | 528 | 123 | 25,3 | 0,01 | 0,039 |
| -Br aromatique | 422 | 100 | 25,3 | 0,01 | 0,031 |
| Cycle à 4 | 159 | 203 | 0 | 0 | 0,012 |
| Cycle à 5 | 43 | 85 | 0 | 0 | 0,003 |
| Cycle à 6 | -48 | 0 | 0 | 0 | 0,007 |
| Cycle à 7 | 92 | 0 | 0 | 0 | 0,007 |
| Conjugaison | 47,5 | -19,8 | 0 | 0 | 0,0035 |
| Isomère cis | -14,6 | -14,6 | 0 | 0 | -0,001 |
| Isomère trans | -27,6 | -27,6 | 0 | 0 | -0,002 |
| Ortho | 20,2 | -13,3 | 0 | 0 | 0,0015 |
| Méta | 13,5 | -24,3 | 0 | 0 | 0,001 |
| Para | 83 | -34 | 0 | 0 | 0,006 |

▪ **Méthode de Stefanis-Panayiotou (2008)**

La méthode de contribution de groupes de Stefanis et Panayiotou (2008)⁶⁷ est fondée sur un raisonnement de thermodynamique statistique applicable à toute sorte de fluides⁶⁸. Elle permet la prise en compte de la température et de la pression. Son principal atout est la richesse de représentation de structures qu'elle offre grâce à ses deux niveaux : le premier ordre est composé de 92 groupements fonctionnels et est complété par un second ordre qui permet de tenir compte de la façon dont les groupes fonctionnels sont arrangés entre eux (50 arrangements). Ce découpage en groupes et arrangements est directement inspiré de la segmentation d'UNIFAC (**UNI**versal **F**unctional **A**ctivity **C**oefficient)⁶⁹.

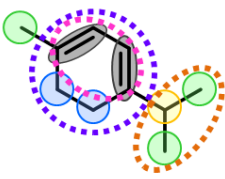
Ainsi, chaque paramètre de solubilité est calculé à l'aide d'une relation ayant pour forme l'Équation 34 où sont additionnées d'une part les contributions G des groupes fonctionnels i apparaissant n fois (1^{er} ordre) et les contributions A des arrangements j comptés m fois (2nd ordre). Ce deuxième terme dans l'addition différencie la méthode de Stefanis et Panayiotou des autres méthodes. Les tables complètes des différentes contributions⁶⁷ ainsi qu'un résumé pédagogique de cette approche³² sont disponibles dans la littérature, et il est également possible de trouver des exemples d'utilisation de cette méthode⁷⁰.

$$\delta_{\left\{ \begin{matrix} d \\ p \\ h \end{matrix} \right.} = \sum_i n_i G_i + \sum_j m_j A_j$$

Équation 34.

Afin d'illustrer la finesse de la prise en compte des structures moléculaires, le Tableau 7 présente les groupes des premiers et seconds ordres de l' α -terpinène, terpène monocyclique utilisé dans la parfumerie technique pour son odeur boisée et ses propriétés désinfectantes. Outre les différents atomes de carbone que les autres méthodes prennent aussi en compte, ici, le cycle ainsi que les doubles liaisons conjuguées de même que la terminaison isobutyle sont considérés.

Tableau 7. Décomposition de l' α -terpinène en groupes fonctionnels (formes colorées) et arrangements (contours en pointillés) selon la méthode de Stefanis et Panayiotou.

| | | | |
|--|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
|  α -Terpinène | Groupes du premier ordre | | |
| | ● | 3 | -CH ₃ |
| | ● | 2 | -CH ₂ - |
| | ● | 1 | -CH< |
| | ● | 2 | -CH=C< |
| | Groupes du second ordre | | |
| ○ | 1 | (CH ₃) ₂ -CH- | |
| ○ | 1 | -C=C-C=C- | |
| ○ | 1 | Cycle à 6 | |

▪ Méthode de Yamamoto (2008)

La méthode Y-MB (**Yamamoto Molecular Breaking**) est le fruit d'une collaboration entre Hansen lui-même, Abbott et Yamamoto. Il ne s'agit plus d'une contribution de groupes classique mais d'un modèle fonctionnant par réseaux de neurones. Une molécule donnée est fractionnée en différents groupes fonctionnels. Ces groupes sont comparés aux données expérimentales déjà connues pour un grand nombre de solvants afin d'établir des correspondances qui permettront de calculer les paramètres de Hansen essentiellement par interpolation. Ce modèle est celui proposé par défaut dans le logiciel HSPiP car il est considéré comme le meilleur par ses créateurs⁶². Néanmoins les détails du modèle n'ont jamais été publiés à ce jour.

1.3.2) Comparaison de la performance des méthodes de contribution de groupes

Les différentes méthodes présentées dans la section précédentes ont été appliquées aux 89 solvants utilisés dans l'approche originale de Hansen⁵⁷ afin de comparer leurs performances. Les résultats sont reportés dans le Tableau 9 et représentés dans la Figure 12. La méthode de Van Krevelen, outre son incapacité totale à prédire δ_d donne des résultats médiocres pour le calcul de δ_p et moyens pour δ_h . Elle ne comporte en effet pas assez de groupes fonctionnels pour décrire la structure des solvants même lorsque celle-ci est simple. La méthode de Hoy surestime le δ_h . Elle ne calcule pas directement δ_d (Équation 33) d'où une répercussion des autres erreurs sur cette grandeur et une prédiction très mauvaise. La méthode de Stefanis-Panayiotou offre des résultats sensiblement plus satisfaisants. Malgré une certaine variabilité, la composante dispersive est correctement prédite, de même que la composante hydrogène. Pour δ_p , les prédictions échouent dans le cas des molécules « extrêmes » (soit complètement apolaires, soit très polaires) alors que le reste suit une tendance acceptable. Les valeurs de δ_h sont satisfaisantes en dépit d'écart significatifs relevés pour les acides. Enfin, la méthode Y-MB permet d'obtenir les résultats les plus proches des paramètres de Hansen originels avec de très bonnes corrélations hormis pour quelques solvants (acide formique, sulfure de carbone ou encore carbonate de propylène).

Les observations issues du Tableau 9 et de la Figure 13 sont synthétisées dans le Tableau 8 avec notamment les caractéristiques des différentes méthodes (nombres de groupes et d'arrangements) et fondement (mathématique ou physico-chimique) ainsi que l'erreur moyenne obtenue sur les paramètres de Hansen prédits par rapport à ceux publiés par Hansen³². En termes de performances la méthode Y-MB apparaît donc comme la plus recommandable pour effectuer des prédictions de paramètres de solubilité. Cependant le détail de la méthode Y-MB n'étant pas rendu accessible par son créateur, on trouvera en la méthode de Stefanis-Panayiotou une alternative satisfaisante combinant des performances correctes à un modèle thermodynamique clairement établi.

Tableau 8. Récapitulatif des principales caractéristiques des 4 principales méthodes de prédiction des paramètres de solubilité de Hansen par contribution de groupes.

| Modèle | Groupes | Arrangements | Fondement | Erreur moyenne ^a |
|---------------------|---------|--------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Van Krevelen | 28 | 0 | Mathématique ^b | 5,7 |
| Hoy | 39 | 10 | Physico-chimique ^c | 9,4 |
| Stefanis-Panayiotou | 92 | 50 | Physico-chimique ^d | 3,8 |
| Y-MB ^e | -f | -f | Mathématique ^g | 2,4 |

a) Erreur exprimée en MPa^{1/2}. **b)** Contribution de groupes issues d'une régression sur les données de Hansen. **c)** Contributions déduites de relations semi-empiriques. **d)** Contributions associées à un raisonnement thermodynamique. **e)** Y-MB = Yamamoto Molecular Breaking. **f)** Non applicable. **g)** Prédiction réalisées par un réseau de neurones.

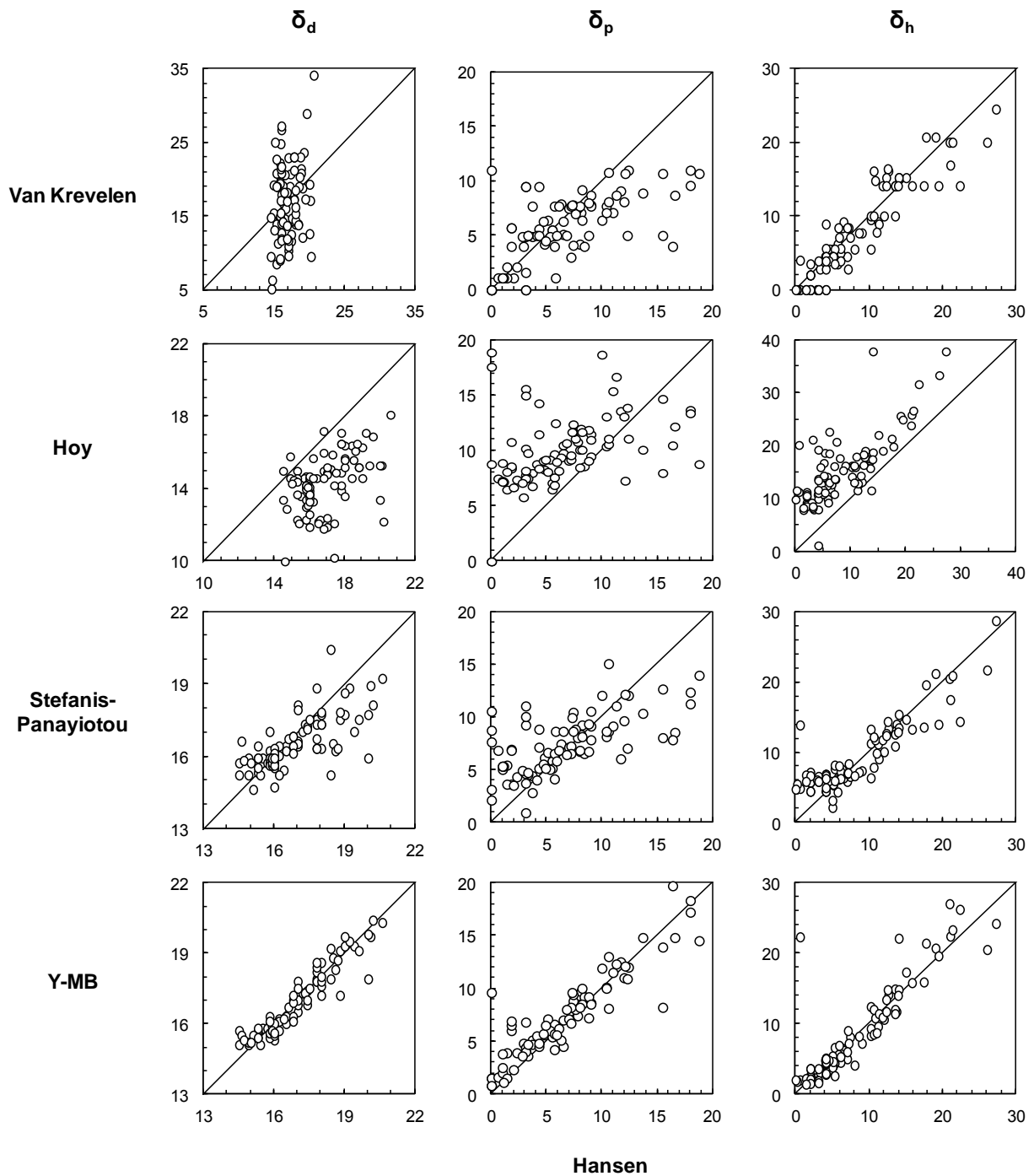


Figure 12. Comparaison des paramètres δ_d (première colonne), δ_p (deuxième colonne) et δ_h (troisième colonne) donnés par Hansen (abscisses) et prédits par les 4 principales méthodes (ordonnées) pour 89 solvants.

En considérant les paramètres publiés par Hansen comme référence (*ref*), l'erreur Δ pour chaque solvant et selon chaque méthode (*pred*) a été calculée à l'aide de l'Équation 35.

$$\Delta = \sqrt{4(\delta_{d_{pred}} - \delta_{d_{ref}})^2 + (\delta_{p_{pred}} - \delta_{p_{ref}})^2 + (\delta_{h_{pred}} - \delta_{h_{ref}})^2}$$

Équation 35.

Les erreurs ont ensuite été classées en différents intervalles afin de construire un profil des erreurs comme suggéré dans un autre contexte par Franke *et al.*⁷¹. La fonction correspondante est ensuite normalisée afin de pouvoir comparer les différentes méthodes. Les fonctions ainsi obtenues sont représentées dans la Figure 13.

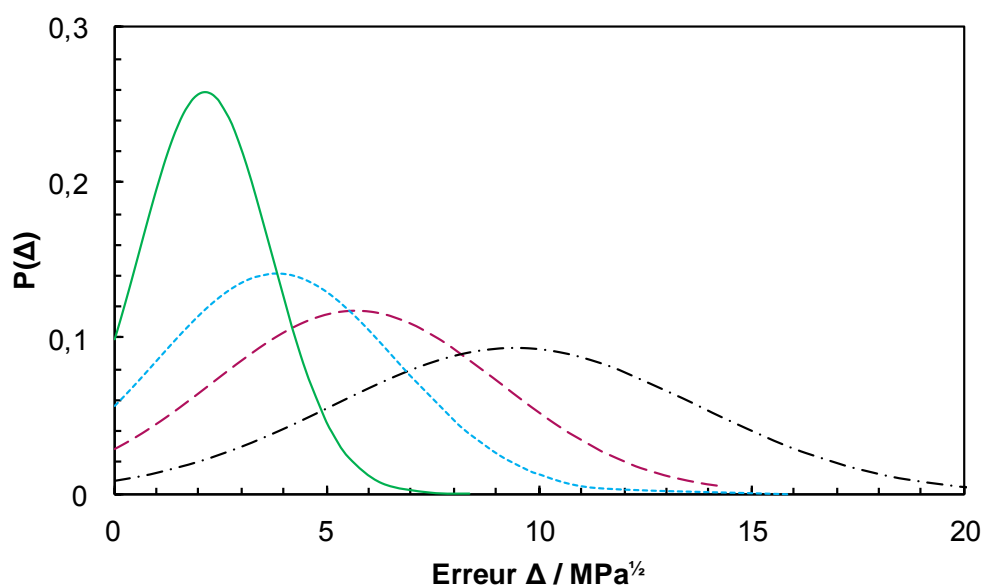


Figure 13. Fonctions normalisées de distribution des erreurs de prédiction des paramètres de Hansen selon la méthode Y-MB (ligne verte), Stefanis-Panayiotou (points bleus), Van Krevelen (tirets rouges) et Hoy (courbe discontinue noire).

Les résultats confirment les observations réalisées sur la Figure 12. La distribution des erreurs est la plus étroite dans le cas de la méthode Y-MB montrant une bonne fiabilité et une précision relativement correcte puisque le maximum de la fonction est atteint pour l'erreur moyenne la plus basse. À l'inverse les méthodes de Hoy et de Van Krevelen donnent des distributions larges centrées sur des erreurs moyennes élevées : elles ne permettent pas une estimation satisfaisante des paramètres de Hansen. La méthode thermodynamique de Stefanis et Panayiotou est quant à elle intermédiaire avec une erreur moyenne inférieure à 5 MPa^{1/2} et une distribution modérément étendue. L'erreur moyenne de chacune des méthodes est reportée dans la dernière colonne du Tableau 8.

Tableau 9. Paramètres de solubilité (en MPa^{1/2}) publiés par Hansen et calculés à l'aide des méthodes de Van Krevelen, Hoy, Stefanis-Panayiotou et Y-MB pour 89 solvants.

| Solvant | Hansen | | | Van Krevelen | | | Hoy | | | Stefanis-Pan. | | | Y-MB | | |
|--------------------------|------------|------------|------------|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | δ_d | δ_p | δ_h | δ_d | δ_p | δ_h | δ_d | δ_p | δ_h | δ_d | δ_p | δ_h | δ_d | δ_p | δ_h |
| Acide acétique | 14,5 | 8 | 13,5 | 9,5 | 4,2 | 10 | 13,4 | 10,1 | 17,2 | 15,7 | 6,7 | 10,8 | 15,7 | 8,5 | 14,9 |
| Anhydride acétique | 16 | 11,7 | 10,2 | 15,2 | 9,1 | 9,5 | 11,9 | 13,6 | 16,3 | 15,5 | 6 | 11,2 | 15,9 | 12,5 | 8,3 |
| Acétone | 15,5 | 10,4 | 7 | 11,3 | 7,7 | 4,5 | 13,6 | 10,4 | 16,2 | 15,9 | 8,1 | 5,8 | 15,8 | 10,1 | 5 |
| Acétonitrile | 15,3 | 18 | 6,1 | 8,5 | 11 | 5 | 12,3 | 13,7 | 22,7 | 16,4 | 12,3 | 6,4 | 15,6 | 17,2 | 4,5 |
| Acétophénone | 18,8 | 9 | 4 | 21,4 | 7,8 | 4,5 | 15,2 | 11,5 | 10,8 | 17,5 | 10,5 | 6,4 | 19,1 | 8,6 | 4,8 |
| Aniline | 20,1 | 5,8 | 11,2 | 17,1 | 1,1 | 9,2 | 15,3 | 12,5 | 11,6 | 18,9 | 8,6 | 11,1 | 19,7 | 5,5 | 9,6 |
| Benzaldéhyde | 19,4 | 7,4 | 5,3 | 17,3 | 4,1 | 5,5 | 15,3 | 12,4 | 12,5 | 17 | 10,4 | 7,6 | 19,3 | 8,8 | 4,4 |
| Benzène | 18,4 | 0 | 2 | 13,9 | 0 | 0 | 16,4 | 8,8 | 9,3 | 20,4 | 7,6 | 6,5 | 19,2 | 0,8 | 3,6 |
| 1-Bromonaphtalène | 20,6 | 3,1 | 4,1 | 34,1 | 1,6 | 0 | 18,1 | 10,2 | 1,2 | 19,2 | 9,2 | 6,8 | 20,3 | 4 | 4,9 |
| Butane-1,3-diol | 16,5 | 8,1 | 20,9 | 14,6 | 7,1 | 20 | 12,2 | 12 | 23,9 | 16,4 | 8,3 | 20,4 | 16,3 | 9,7 | 27 |
| Butan-1-ol | 16 | 5,7 | 15,8 | 14,4 | 5 | 14,1 | 13,9 | 9,7 | 19,1 | 15,9 | 6,1 | 13,2 | 15,6 | 6,6 | 15,8 |
| Acétate de butyle | 15,8 | 3,7 | 6,3 | 20,4 | 4,9 | 8,4 | 14,7 | 8 | 11,9 | 15,7 | 4,4 | 7,5 | 15,8 | 5,1 | 6,5 |
| Acide butyrique | 15,7 | 4,8 | 12 | 14,9 | 4,2 | 10 | 14,6 | 8,3 | 13,2 | 15,7 | 6,1 | 10 | 15,8 | 5,6 | 10,6 |
| γ -Butyrolactone | 18 | 16,6 | 7,4 | 13,9 | 8,7 | 7,1 | 15,7 | 12,2 | 20,8 | 17,3 | 8,5 | 6,5 | 17,2 | 14,8 | 8,1 |
| Butyronitrile | 15,3 | 12,4 | 5,1 | 13,9 | 11 | 5 | 13,7 | 11,1 | 16,8 | 15,9 | 12 | 5,8 | 15,7 | 12 | 4 |
| Sulfure de carbone | 20,2 | 0 | 0,6 | 9,5 | 0 | 0 | 12,2 | 18,9 | 20,2 | 18,1 | 8,7 | 13,8 | 20,4 | 9,6 | 22,3 |
| Tétrachlorométhane | 17,8 | 0 | 0,6 | 17,3 | 11 | 4 | 13,9 | 17,6 | 11,3 | 17,5 | 10,5 | 4,8 | 17,9 | 1,5 | 2 |
| Chlorobenzène | 19 | 4,3 | 2 | 18,8 | 5,6 | 2 | 16,3 | 11,5 | 8,9 | 17,7 | 8,8 | 7,1 | 19,3 | 4,8 | 2,7 |
| 1-Chlorobutane | 16,2 | 5,5 | 2 | 16,8 | 5,5 | 2 | 15,7 | 7,1 | 11,3 | 16,4 | 5,8 | 5,7 | 16,2 | 5,5 | 2,4 |
| Chloroforme | 17,8 | 3,1 | 5,7 | 14,3 | 9,5 | 3,5 | 14,2 | 15,6 | 14,2 | 18,8 | 11 | 4,3 | 17,8 | 4,7 | 5,6 |
| m-Crésol | 18,5 | 6,5 | 13,7 | 19 | 5,1 | 14,1 | 15,6 | 10,5 | 11,6 | 16,5 | 7 | 13,9 | 18,8 | 4,5 | 11,7 |
| Cyclohexane | 16,8 | 0 | 0,2 | 18,1 | 0 | 0 | 16 | 0 | 11,6 | 16,8 | 2,1 | 5,4 | 17 | 1,5 | 1,8 |
| Cyclohexanol | 17,4 | 4,1 | 13,5 | 18,3 | 5 | 14,1 | 14,2 | 8,8 | 17,6 | 17,2 | 4 | 12,9 | 17,4 | 5,5 | 12 |
| Cyclohexanone | 17,8 | 8,4 | 5,1 | 17,2 | 4 | 5,5 | 14,9 | 8,6 | 14,1 | 17,3 | 6,5 | 5,3 | 17,8 | 9,2 | 5,3 |
| Cyclohexylamine | 17,2 | 3,1 | 6,5 | 19 | 0 | 9,2 | 15,1 | 7,8 | 12,7 | 17 | 0,9 | 6,3 | 17,3 | 4 | 6,2 |
| Chlorocyclohexane | 17,3 | 5,5 | 2 | 20,7 | 5,5 | 2 | 15,9 | 6,5 | 10,9 | 17,3 | 5,1 | 4,4 | 17,3 | 5,4 | 2,1 |
| 2,6-Diméthylheptan-4-one | 16 | 3,7 | 4,1 | 26,7 | 7,7 | 4,5 | 14,6 | 6,8 | 10 | 14,7 | 2,8 | 4,4 | 15,3 | 4,7 | 4,1 |
| Diacétone-alcool | 15,8 | 8,2 | 10,8 | 19,6 | 9,2 | 14,8 | 12,3 | 10,1 | 16 | 16,2 | 9,2 | 11,7 | 16,3 | 10 | 10,8 |

| Solvant | Hansen | | | Van Krevelen | | | Hoy | | | Stefanis-Pan. | | | Y-MB | | |
|----------------------------|------------|------------|------------|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | δ_d | δ_p | δ_h | δ_d | δ_p | δ_h | δ_d | δ_p | δ_h | δ_d | δ_p | δ_h | δ_d | δ_p | δ_h |
| o-Dichlorobenzène | 19,2 | 6,3 | 3,3 | 23,6 | 7,9 | 2,8 | 17,1 | 9,4 | 8 | 18,8 | 7,4 | 6,2 | 19,5 | 5,1 | 3,1 |
| Diéthyl amine | 14,9 | 2,3 | 6,1 | 15,4 | 2,1 | 5,6 | 14,6 | 7,4 | 13,1 | 15,9 | 4,3 | 7,2 | 15,1 | 3,9 | 5,7 |
| Ether diéthylique | 14,5 | 2,9 | 4,6 | 14,8 | 4 | 5,5 | 15 | 5,8 | 12,8 | 15,2 | 4,8 | 5,7 | 15,1 | 4,8 | 3,5 |
| Diéthylène glycol | 16,6 | 12 | 19 | 16 | 8,1 | 20,7 | 12,3 | 13,1 | 25,7 | 16,7 | 9,6 | 21,1 | 16,7 | 11 | 20,7 |
| 2-(2-Butoxyéthoxy)éthanol | 16 | 7 | 10,6 | 27,2 | 7,5 | 16,1 | 13,7 | 9,1 | 16,3 | 16 | 7,1 | 12,1 | 16 | 7,1 | 12 |
| 2-(2-Méthoxyéthoxy)éthanol | 16,2 | 7,8 | 12,6 | 19,1 | 7,5 | 16,1 | 13,3 | 10,8 | 19,1 | 16 | 8 | 13,3 | 16,1 | 7,4 | 14,1 |
| N,N-Diméthylformamide | 17,4 | 13,7 | 11,3 | 11,6 | 8,9 | 8,9 | 12,1 | 10,1 | 12,9 | 17,2 | 10,3 | 9 | 16,8 | 14,8 | 11,4 |
| 1,4-Dioxane | 17,5 | 1,8 | 9 | 14,7 | 5,7 | 7,7 | 14,9 | 8,4 | 16,3 | 17,5 | 3,6 | 7,3 | 17,5 | 6 | 7,2 |
| Dipropylamine | 15,3 | 1,4 | 4,1 | 20,8 | 2,1 | 5,6 | 15 | 6,5 | 11,6 | 15,9 | 3,6 | 6,5 | 15,4 | 3,9 | 5,1 |
| Dipropylène glycol | 16,5 | 10,6 | 17,7 | 20,6 | 8,1 | 20,7 | 12,1 | 10,6 | 19,9 | 16,2 | 8,6 | 19,5 | 16 | 8,1 | 21,4 |
| Ethanol | 15,8 | 8,8 | 19,4 | 9 | 5 | 14,1 | 13,4 | 11,9 | 25 | 15,9 | 6,7 | 13,9 | 15,4 | 9,2 | 19,6 |
| Ethanolamine | 17 | 15,5 | 21 | 10,3 | 5 | 16,9 | 12,4 | 14,7 | 25,9 | 16,4 | 8 | 17,4 | 16,5 | 8,2 | 22,4 |
| Acétate d'éthyle | 15,8 | 5,3 | 7,2 | 15 | 4,9 | 8,4 | 14,2 | 9,2 | 13,7 | 15,7 | 5 | 8,3 | 15,6 | 6 | 7,2 |
| Ethylbenzène | 17,8 | 0,6 | 1,4 | 21,2 | 1,1 | 0 | 16,5 | 7,5 | 7,9 | 16,7 | 6,8 | 6,7 | 18,2 | 1,6 | 2,2 |
| Lactate d'éthyle | 16 | 7,6 | 12,5 | 17,9 | 7 | 16,4 | 12,6 | 11,1 | 17,9 | 15,7 | 8,8 | 14,3 | 15,9 | 8 | 14,8 |
| 2-Ethylbutan-1-ol | 15,8 | 4,3 | 13,5 | 19,4 | 5 | 14,1 | 14 | 8,4 | 15,8 | 15,6 | 5,1 | 12,5 | 15,6 | 4,5 | 11,4 |
| 2-Ethylhexan-1-ol | 15,9 | 3,3 | 11,8 | 24,8 | 5 | 14,1 | 14,2 | 7,5 | 14,4 | 15,6 | 4,5 | 11,7 | 15,7 | 3,6 | 10,9 |
| 1,2-Dichloroéthane | 18 | 7,4 | 4,1 | 14,4 | 7,8 | 2,8 | 15,2 | 11,7 | 13,8 | 17,7 | 8,6 | 6,8 | 17,6 | 9,4 | 2,8 |
| Sulfure de diéthyle | 16,8 | 3,1 | 2 | 18,2 | 0 | 0 | 15 | 8,2 | 10,4 | 16,4 | 4,6 | 5,7 | 16,3 | 4,4 | 3,6 |
| Diméthylsulfoxyde | 18,4 | 16,4 | 10,2 | 13,8 | 4 | 5,5 | 14,6 | 10,5 | 14,2 | 15,2 | 7,8 | 6,3 | 17,9 | 19,7 | 9,3 |
| Ethylène glycol | 17 | 11 | 26 | 9,6 | 7,1 | 20 | 11,9 | 15,4 | 33,4 | 16,6 | 9,1 | 21,6 | 16,8 | 11,5 | 20,5 |
| 2-Butoxyéthanol | 16 | 5,1 | 12,3 | 20,8 | 6,4 | 15,2 | 13,5 | 8,1 | 16,4 | 16 | 6,6 | 12,6 | 15,9 | 7,1 | 13,4 |
| 2-Ethoxyéthanol | 15,9 | 7,2 | 14 | 15,4 | 3 | 15,2 | 13,1 | 9,2 | 18,8 | 15,9 | 7,2 | 13,4 | 15,9 | 8,2 | 14,8 |
| Acétate de 2-éthoxyéthyle | 15,9 | 4,7 | 10,6 | 21,4 | 6,3 | 10 | 14,3 | 9,1 | 13,1 | 15,7 | 5,5 | 7,8 | 15,9 | 5,7 | 8,5 |
| 2-Méthoxyéthanol | 16 | 8,2 | 15 | 12,7 | 6,4 | 15,2 | 13,3 | 11,7 | 22,1 | 16,3 | 8,1 | 14,6 | 15,9 | 8,5 | 17,3 |
| Acide formique | 14,6 | 10 | 14 | 5,1 | 6,4 | 15,2 | 10 | 18,7 | 37,9 | 16,6 | 12 | 15,3 | 15,5 | 11,9 | 22,1 |
| Furane | 17 | 1,8 | 5,3 | 10,9 | 4 | 5,5 | 14,9 | 10,8 | 18,7 | 18,1 | 6,9 | 8,1 | 17,8 | 6,5 | 6,6 |
| Glycérol | 17,4 | 11,3 | 27,2 | 12,5 | 8,7 | 24,5 | 10,2 | 16,7 | 37,9 | 17,1 | 11 | 28,6 | 17 | 12,3 | 24,2 |
| n-Hexane | 14,9 | 0 | 0 | 19,2 | 0 | 0 | 15,8 | 0 | 9,9 | 15,2 | 3,1 | 4,7 | 15,2 | 0,8 | 2 |

| Solvant | Hansen | | | Van Krevelen | | | Hoy | | | Stefanis-Pan. | | | Y-MB | | |
|-------------------------|------------|------------|------------|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | δ_d | δ_p | δ_h | δ_d | δ_p | δ_h | δ_d | δ_p | δ_h | δ_d | δ_p | δ_h | δ_d | δ_p | δ_h |
| Acétate d'isoamyle | 15,3 | 3,1 | 7 | 22,7 | 4,9 | 8,4 | 14,6 | 7,5 | 10,9 | 15,3 | 3,7 | 6,9 | 15,8 | 4 | 6 |
| Isophorone | 17 | 8 | 5 | 22,9 | 7,7 | 4,5 | 14,8 | 8,5 | 10,9 | 16,5 | 6,8 | 2,1 | 17 | 8,2 | 3,8 |
| 4-Méthylpent-3-èn-2-one | 16,4 | 7,2 | 5 | 18,2 | 7,7 | 4,5 | 14,6 | 9,6 | 11,7 | 15,4 | 6,5 | 3,1 | 16,2 | 6,7 | 5,4 |
| Méthanol | 14,7 | 12,3 | 22,3 | 6,3 | 5 | 14,1 | 12,9 | 13,9 | 31,7 | 15,8 | 7 | 14,3 | 15,3 | 10,9 | 26,2 |
| Butan-2-one | 16 | 9 | 5,1 | 14 | 7,7 | 4,5 | 14,1 | 9,5 | 14,4 | 15,9 | 7,8 | 5,4 | 15,7 | 8,5 | 4,6 |
| 5-Méthylhexan-2-one | 16 | 5,7 | 4,1 | 21,7 | 7,7 | 4,5 | 14,6 | 7,6 | 11,1 | 15,6 | 6,5 | 4,4 | 15,5 | 5,7 | 4,3 |
| 4-Méthylpentan-2-ol | 15,4 | 3,3 | 12,3 | 19 | 5 | 14,1 | 12,1 | 9,8 | 18,4 | 15,2 | 4,7 | 12,3 | 15,1 | 4,7 | 11,7 |
| 4-Méthylpentan-2-one | 15,3 | 6,1 | 4,1 | 19 | 7,7 | 4,5 | 14,4 | 8,2 | 11,7 | 15,5 | 6,8 | 4,4 | 15,4 | 6,2 | 4,4 |
| Méthylal | 15 | 1,8 | 8,6 | 13,1 | 5,7 | 7,7 | 14,3 | 8,6 | 15,4 | 15,7 | 6,8 | 7,1 | 15,2 | 6,9 | 8,2 |
| Dichlorométhane | 17 | 7,3 | 7,1 | 11,7 | 7,8 | 2,8 | 15,2 | 11,7 | 13,8 | 17,9 | 9,9 | 7 | 17,5 | 9,6 | 9 |
| Morpholine | 18 | 4,9 | 11 | 15,3 | 4,5 | 7,8 | 15,6 | 9,2 | 18 | 17,3 | 5,1 | 9,8 | 17,8 | 6,5 | 8,7 |
| Nitrobenzène | 20 | 10,6 | 3,1 | 19,3 | 10,8 | 3,9 | 15,3 | 11,1 | 21,2 | 17,7 | 15 | 6,5 | 19,8 | 13 | 3,6 |
| Nitroéthane | 16 | 15,5 | 4,5 | 11,9 | 10,7 | 3,9 | 14,7 | 8 | 16 | 16,1 | 12,6 | 5,9 | 16 | 13,9 | 4,8 |
| Nitrométhane | 15,8 | 18,8 | 6,1 | 9,2 | 10,7 | 3,9 | 14,2 | 8,8 | 18,6 | 17 | 13,9 | 6,2 | 16,1 | 14,5 | 5,3 |
| 2-Nitropropane | 16,2 | 12,1 | 4,1 | 14,2 | 10,7 | 3,9 | 14,6 | 7,3 | 13,5 | 15,2 | 12,1 | 4,8 | 15,7 | 12,1 | 4,5 |
| Pentan-1-ol | 15,9 | 5,9 | 13,9 | 17,1 | 5 | 14,1 | 14,1 | 9 | 17,5 | 15,9 | 5,8 | 12,8 | 15,7 | 5,6 | 14 |
| Propan-1-ol | 16 | 6,8 | 17,4 | 11,7 | 5 | 14,1 | 13,7 | 10,7 | 21,4 | 15,9 | 6,4 | 13,5 | 15,6 | 8 | 15,9 |
| Carbonate de propylène | 20 | 18 | 4,1 | 12,6 | 9,6 | 8,9 | 13,4 | 13,4 | 19,3 | 15,9 | 11,2 | 6,6 | 17,9 | 18,3 | 5 |
| Propylène glycol | 16,8 | 10,4 | 21,3 | 11,9 | 7,1 | 20 | 11,8 | 13,1 | 26,7 | 16,4 | 8,6 | 20,8 | 16,1 | 10 | 23,3 |
| Pyridine | 19 | 8,8 | 5,9 | 12,1 | 8 | 7,1 | 14,6 | 9,1 | 9,3 | 18,6 | 9,3 | 8 | 19,7 | 7,2 | 6,9 |
| Styrène | 18,6 | 1 | 4,1 | 20,3 | 1,1 | 0 | 16,1 | 8,9 | 8 | 16,2 | 5 | 6,2 | 18,3 | 2 | 2,9 |
| Tétrahydrofurane | 16,8 | 5,7 | 8 | 13,7 | 4 | 5,5 | 17,2 | 6,9 | 17,7 | 16,8 | 4,1 | 6,6 | 16,9 | 4,2 | 4,1 |
| Tétrahydronaphtalène | 19,6 | 2 | 2,9 | 28,9 | 1,1 | 0 | 16,9 | 6,7 | 9,3 | 17,5 | 3,5 | 6 | 19,1 | 2,3 | 1,9 |
| Toluène | 18 | 1,4 | 2 | 18,5 | 1,1 | 0 | 16,4 | 8,1 | 8,6 | 16,3 | 5,4 | 6,6 | 18,6 | 1,5 | 2,1 |
| 1,1,1-Trichloroéthane | 16,8 | 4,3 | 2 | 17 | 9,5 | 3,5 | 14,6 | 14,3 | 10,6 | 16,1 | 7,1 | 4,4 | 17,2 | 4,8 | 1,5 |
| Trichloroéthylène | 18 | 3,1 | 5,3 | 16,2 | 9,5 | 3,5 | 13,6 | 15 | 11,2 | 17,8 | 10 | 5,9 | 18 | 6,8 | 2,6 |
| o-Xylène | 17,8 | 1 | 3,1 | 23 | 1,1 | 0 | 16,5 | 7,3 | 8,3 | 16,3 | 5,3 | 5,8 | 18,4 | 2,5 | 1,9 |
| m-Xylène | 18,7 | 1,1 | 1,4 | 23 | 1,1 | 0 | 16,5 | 7,2 | 8,3 | 16,3 | 5,3 | 5,8 | 18,7 | 1,1 | 1,4 |
| p-Xylène | 17,8 | 1 | 3,1 | 23 | 1,1 | 0 | 17,1 | 7,2 | 8,6 | 16,3 | 5,3 | 5,8 | 18,6 | 3,8 | 1,6 |

1.4) Limites des paramètres de solubilité des solvants

1.4.1) Limites de la construction homomorphe



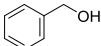



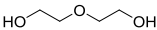
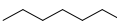

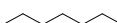








La composante dispersive δ_d des paramètres de Hansen peut être obtenue à l'aide du concept de l'homomorphe comme vu à la fin de la section 1.2.2 de ce chapitre. Cette idée est issue de l'observation que pour les molécules purement hydrocarbonées, la composante dispersive est égale au paramètre de Hildebrand. Cela permet donc de calculer la grandeur δ_d pour les alcanes, alcènes, alcynes et aromatiques à partir de la seule connaissance de l'enthalpie de vaporisation et du volume molaire. Le Tableau 10 reprend le paramètre de Hildebrand, δ_H , calculé à partir des grandeurs physico-chimiques expérimentales du Handbook⁴⁶ à 25 °C selon l'Équation 5, en comparaison au paramètre dispersif de Hansen³² montrant ainsi leur égalité pour des molécules hydrocarbonées.

Tableau 10. Comparaison du paramètre δ_d publié par Hansen avec le paramètre de Hildebrand δ_H calculé à partir de l'enthalpie de vaporisation ΔH_{vap} et du volume molaire pour des molécules définies par leur composante dispersive.

| Solvant | ΔH_{vap} (kJ.mol ⁻¹) | M (g.mol ⁻¹) | ρ (g.cm ⁻³) | δ_H calc. (MPa ^{1/2}) | δ_d Hansen (MPa ^{1/2}) |
|-------------|---|-----------------------------|---------------------------------|---|--|
| n-Hexane | 31,56 | 86,175 | 0,6606 | 14,9 | 14,9 |
| Cyclohexane | 33,01 | 84,159 | 0,7739 | 16,8 | 16,8 |
| Hex-1-ène | 30,61 | 84,159 | 0,6685 | 14,9 | 14,7 |
| Cyclohexène | 33,47 | 82,143 | 0,8110 | 17,5 | 17,2 |
| Benzène | 33,83 | 78,112 | 0,8765 | 18,8 | 18,4 |

Afin d'évaluer le δ_d des molécules fonctionnalisées, Hansen propose de recourir à l'homomorphe, c'est-à-dire à la molécule hydrocarbonée de forme et de taille équivalente mais privée de toutes les interactions non dispersives^{20,53}. Pour ce faire, la structure et le type de liaisons sont conservés mais les petits atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de fluor et de phosphore sont remplacés par des CH, des CH₂ ou des CH₃ selon le type de liaisons préexistant. Les atomes les plus gros, en particulier les halogènes (Cl, Br et I), sont remplacés par plus d'un groupe CH_x. L'atome de chlore est ainsi remplacé par un groupe éthylique et l'atome d'iode par un groupe propylique. Le Tableau 11 présente quelques exemples typiques de solvants et de leurs homomorphes.

Tableau 11. Homomorphes associés à quelques solvants classiques.

| Solvant | | Homomorphe | |
|--------------------|---|--------------------|---|
| Nom | Formule | Nom | Formule |
| Acétone |  | Isobutène |  |
| Alcool benzylique |  | Ethylbenzène |  |
| Butyronitrile |  | Pent-1-yne |  |
| Diéthylène glycol |  | n-Heptane |  |
| Diiodométhane |  | n-Heptane |  |
| Diméthylsulfoxyde |  | Isobutène |  |
| Furane |  | Cyclopentadiène |  |
| Tétrachlorométhane |  | 3,3-Diéthylpentane |  |
| Trifluoroéthanol |  | 2,2-Diméthylbutane |  |

Cette méthode de construction proposée originellement dans les années 1950 présente l'avantage d'être conceptuellement très simple mais sa pertinence peut toutefois être mise en doute par l'observation de quelques cas problématiques :

- **Homomorphes identiques pour des molécules très différentes**

Parfois, deux solvants ont le même homomorphe. C'est le cas par exemple du diéthylène glycol et du diiodométhane qui ont pour homomorphe commun le n-heptane (Tableau 11). Le fait que deux solvants si différents aient la même molécule pour homomorphe indique que cette méthode s'accompagne d'une perte d'information. Cela suppose en effet de considérer que les deux molécules ont exactement les mêmes interactions de London. L'application stricte de la règle de l'homomorphe conduit à des valeurs de paramètre dispersif supérieures à 21 MPa^{1/2} pour ces deux molécules. De telles valeurs sont accessibles pour des molécules possédant de gros atomes très polarisables comme c'est le cas pour le sulfure de carbone ou pour le diiodométhane. Par contre, cette valeur élevée paraît très surestimée pour le diéthylène glycol comme Hansen lui-même semble le reconnaître implicitement puisque les valeurs récemment publiées³² ont été réajustées par rapport aux valeurs indiquées dans sa publication de 1971⁵⁶ : $\delta_d = 16,6$ MPa^{1/2} pour le diéthylène glycol et $\delta_d = 22,0$ MPa^{1/2} pour le diiodométhane.

- **Homomorphe gazeux**

Il arrive dans de nombreux cas que l'homomorphe d'un solvant renvoie à une molécule gazeuse. C'est le cas par exemple pour l'acétonitrile qui a le propyne ($T_{\text{éb}} = -23,2$ °C) – utilisé notamment comme carburant gazeux pour fusées⁷² – pour homomorphe. L'enthalpie de vaporisation à 25 °C n'est donc pas clairement définie. Il faut dans ce cas utiliser l'enthalpie de

vaporisation à la température d'ébullition. Il est également possible d'extrapoler une valeur à partir des enthalpies de vaporisation à 25 °C des molécules liquides de la famille homogène. Les enthalpies de vaporisation à 25 °C des 1-alcynes linéaires⁷³ sont ainsi utilisées, Figure 14, pour déterminer celle du propyne par extrapolation : $\Delta H_{\text{vap}}(\text{propyne}) = 18,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il devient alors possible de calculer la contribution dispersive. Cette méthode nécessite toutefois la disponibilité de données sur des familles homogènes de molécules liquides.

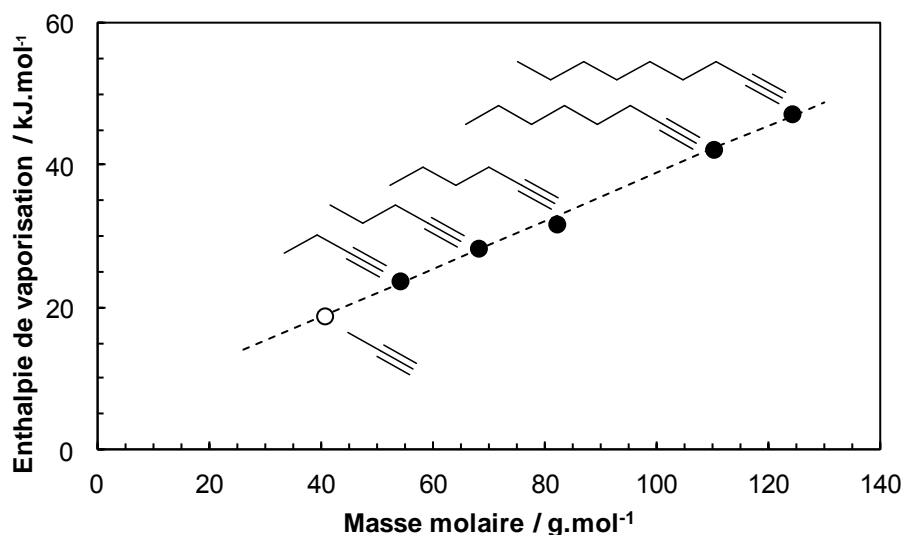


Figure 14. Estimation de l'enthalpie de vaporisation à 25 °C du prop-1-yne (point blanc) par extrapolation sur la série des 1-alcynes linéaires (points noirs).

▪ Homomorphe inexistant

Il arrive parfois que l'homomorphe soit une molécule jamais synthétisée jusque là. Il est donc impossible d'accéder à son enthalpie de vaporisation pour calculer δ_d . Le diméthyl isosorbide, par exemple, a pour homomorphe le (1R,3aR,4S,6aR)-1,4-diéthyl-octahydropentalène (cf. section 2.1.2 du chapitre 2) qui n'est pas répertorié par SciFinder. La méthode de l'homomorphe ne permet donc pas de calculer le paramètre δ_d dans ce cas.

▪ Homomorphe inapproprié

La construction homomorphique propose de remplacer les atomes les plus gros par plus d'un groupe CH_x afin de tenir compte de leur taille. Cela conduit, par exemple, à proposer le 3,3-diéthylpentane pour homomorphe du tétrachlorométhane (Tableau 11). Néanmoins, un tel homomorphe n'est plus comparable ni en taille, ni en forme et son enthalpie de vaporisation ne peut donc pas refléter correctement le solvant qu'il doit mimer. Différents homomorphes sont proposés dans le Tableau 12 en remplaçant les atomes de chlore par des groupes méthyles ou éthyles afin d'examiner la valeur de composante dispersive obtenue. Celle-ci varie de 14,2 MPa^{1/2} lorsque tous les 4 atomes de chlores sont remplacés par des méthyles jusqu'à 20,2 MPa^{1/2} lorsque chaque atome de chlore est substitué par un groupe éthyle. La valeur attendue pour le

tétrachlorométhane³², $\delta_d = 17,8 \text{ MPa}^{1/2}$, est obtenue en substituant la moitié des atomes de chlore par des méthyles et l'autre par des éthyles.

Tableau 12. Calcul de la composante dispersive du tétrachlorométhane selon le nombre de groupes méthyles et éthyles choisis pour le remplacement des atomes de chlores.

| Groupe méthyle | Groupe éthyle | Homomorphe | ΔH_{vap} (kJ.mol ⁻¹) | V (cm ³ .mol ⁻¹) | $\delta_d(\text{CCl}_4)$ déduit (MPa ^{1/2}) |
|----------------|---------------|-------------------------|--|--|--|
| 4 | 0 | 2,2-diméthylpropane | 21,8 | 111,1 | 14,2 |
| 3 | 1 | 2,2-diméthylbutane | 27,7 | 127,6 | 16,2 |
| 2 | 2 | 3,3-diméthylpentane | 33,0 | 144,1 | 17,8 |
| 1 | 3 | 3-éthyl-3-méthylpentane | 38,0 | 160,6 | 19,2 |
| 0 | 4 | 3,3-diéthylpentane | 42,0 | 177,1 | 20,2 |

Les résultats du Tableau 12 sont repris graphiquement dans la Figure 15 où est représentée le paramètre dispersif en fonction de la quantité de groupes méthyles par rapport aux groupes éthyles utilisés. L'évolution est décrite par un polynôme du second degré (ligne en pointillés, $R^2 = 1$) ce qui permet de remonter par interpolation aux conditions requises sur l'homomorphe pour obtenir la contribution dispersive attendue pour le tétrachlorométhane ($\delta_d = 17,8 \text{ MPa}^{1/2}$). Idéalement, il faudrait donc pouvoir remplacer chaque atome de chlore par 50% d'éthyle.

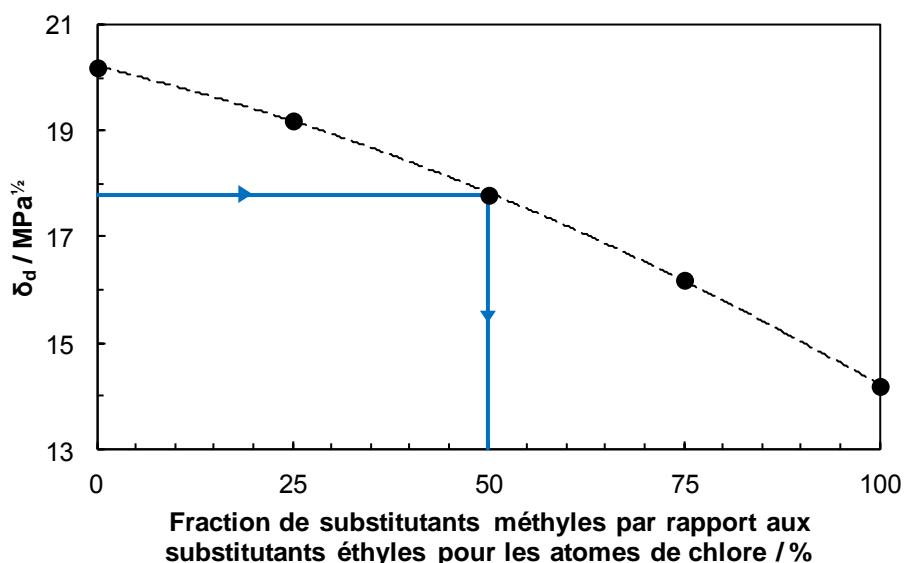


Figure 15. Lien entre le choix des substituants des atomes de chlore dans la construction de l'homomorphe du tétrachlorométhane et la composante dispersive déduite.

Ce mode de calcul diffère de celui de Panayiotou qui propose de remplacer chaque atome de chlore par environ 0,85 groupe éthyle⁶⁰. Cette méthode reste virtuelle puisque le remplacement d'atomes halogénés par des fractions de groupe éthyle et méthyle ne conduit pas nécessairement à des molécules réelles et existantes. C'est pourquoi le principe de construction de l'homomorphe mérite d'être reconsidéré pour les solvants comprenant des hétéroatomes en portant une attention particulière au cas des solvants halogénés.

1.4.2) Pertinence de la composante δ_p de Hansen

La composante polaire δ_p de Hansen est la plus simple à appréhender conceptuellement puisqu'elle est directement proportionnelle au moment dipolaire (Équation 24). Pourtant, il s'agit aussi du paramètre qui pose les problèmes les plus manifestes.

- **Aberration des valeurs attribuées**

Parfois, la valeur δ_p paraît aberrante. Du fait de sa géométrie plane et de l'orientation opposée des atomes de chlores par rapport au noyau aromatique, le p-dichlorobenzène présente un moment dipolaire nul. Son paramètre de polarité est pourtant de 5,6 MPa^{1/2}, tout comme le butan-2-ol. Le moment dipolaire de cet alcool est 1,8 D. Le cas des alcools permet typiquement d'illustrer une autre incohérence. La polarité de l'alcool provient de l'hydroxyle et est modulée par la longueur de la chaîne carbonée associée. Cela explique pourquoi le paramètre de polarité du propanol ($\delta_p = 6,8$ MPa^{1/2}) est plus élevé que celui de l'hexanol ($\delta_p = 5,8$ MPa^{1/2}). Selon cette logique, un diol devrait avoir un δ_p au moins deux fois plus grand que celui de l'alcool simple associé. Ce n'est pas le cas : le 1,6-hexanediol a une composante polaire de seulement 8,4 MPa^{1/2}.

- **Reflet incomplet des conformations**

Intrinsèquement, le recours au moment dipolaire pour calculer la composante polaire n'est pas rigoureux. En effet, le moment dipolaire est un vecteur qui dépend de la conformation. Or, la conformation est susceptible de changer en fonction de l'environnement chimique dans lequel se trouve la molécule. C'est le cas du 1,4-dioxane qui est généralement considéré comme un solvant très peu polaire. Celui-ci peut être polarisé par changement de conformation (Figure 16) ce qui explique son bon pouvoir solubilisant aussi bien vis-à-vis de solutés apolaires que polaires⁷⁴. Le paramètre δ_p n'est pourtant pas modulable et ne sera donc pertinent que dans certaines situations. C'est l'une des raisons pour lesquelles les modélisateurs préfèrent utiliser la permittivité qui est associée à la surface de la molécule et non à un vecteur comme c'est le cas avec le moment dipolaire.

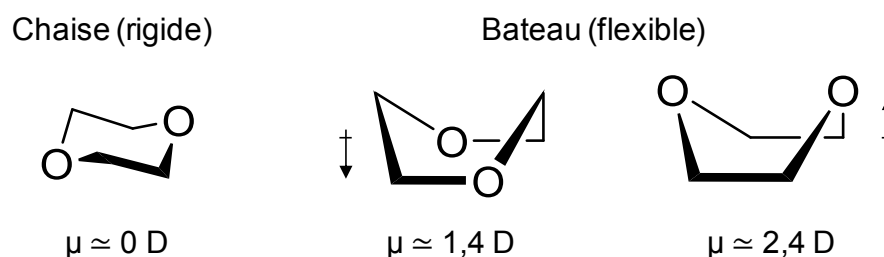


Figure 16. Conformères du 1,4-dioxane et moment dipolaire, μ , associé (d'après Ledger et Suppan⁷⁵).

- **Incohérence entre valeurs calculées et publiées**

Dans certains cas, le paramètre δ_p ne correspond pas au résultat obtenu à partir de la formule du moment dipolaire. Par exemple, la tétraline a un moment dipolaire nul⁴⁶ ce qui conduit par calcul à $\delta_p = 0 \text{ MPa}^{1/2}$ alors que la valeur publiée³² est $\delta_p = 2 \text{ MPa}^{1/2}$. Cette valeur est plus grande que celle du furane ($\delta_p = 1,8 \text{ MPa}^{1/2}$) qui a pourtant un moment dipolaire de 0,66 D.

- **Indépendance de la composante δ_p ?**

Par ailleurs, la question de l'indépendance de la composante polaire vis-à-vis de la composante hydrogène se pose. En effet, il ne peut y avoir une liaison hydrogène qu'à condition que la polarité, au moins localement, soit non nulle. Cette propriété n'est pas bijective. 217 solvants de la liste présentée dans la section 3 du chapitre 2 ont été représentés dans le plan (δ_h ; δ_p), Figure 17, et une droite de tendance a été construite pour indiquer la corrélation faible mais non nulle qui semble exister entre les données. Il est possible de remarquer d'autre part que le paramètre de polarité des solvants semble toujours vérifier la condition $\delta_p \geq 0,48\delta_h - 2,56$.

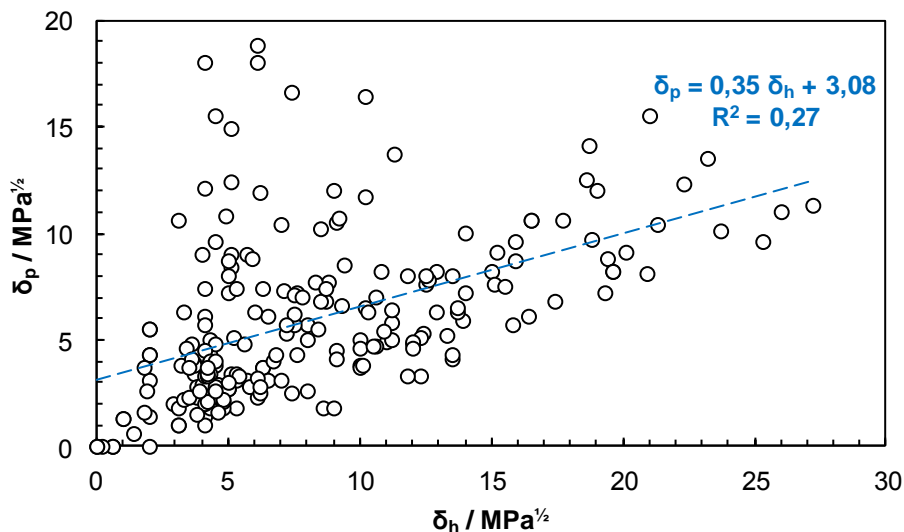


Figure 17. Localisation de 217 solvants (points blancs) dans le plan (δ_h ; δ_p) et construction d'une droite de tendance (pointillés bleus).

1.4.3) Défauts du paramètre δ_h de Hansen

La composante δ_h est finalement celle qui est la plus soumise aux défauts de δ_d et δ_p . En effet, elle n'est pas évaluée directement mais est déduite de la différence entre le paramètre de Hildebrand et les composantes dispersive et polaire.

▪ Aberration des valeurs calculées

Certaines valeurs δ_h déduites sont aberrantes. C'est le cas par exemple de celles du cyclopentane et de la triméthylamine. Ces deux solvants ont la même valeur de δ_h (1,8 MPa^{1/2}), alors que le cyclopentane ne peut pas engager de liaison hydrogène tandis que la triméthylamine est un bon nucléophile en raison du doublet libre porté par l'azote. La comparaison des σ -potentiels, Figure 18, souligne cette aberration en dévoilant la forte basicité de l'amine contrairement au cycloalcane qui en est dépourvu. La lecture de ces courbes sera explicitée dans la section 2 et illustrée dans la section 3 de ce chapitre.

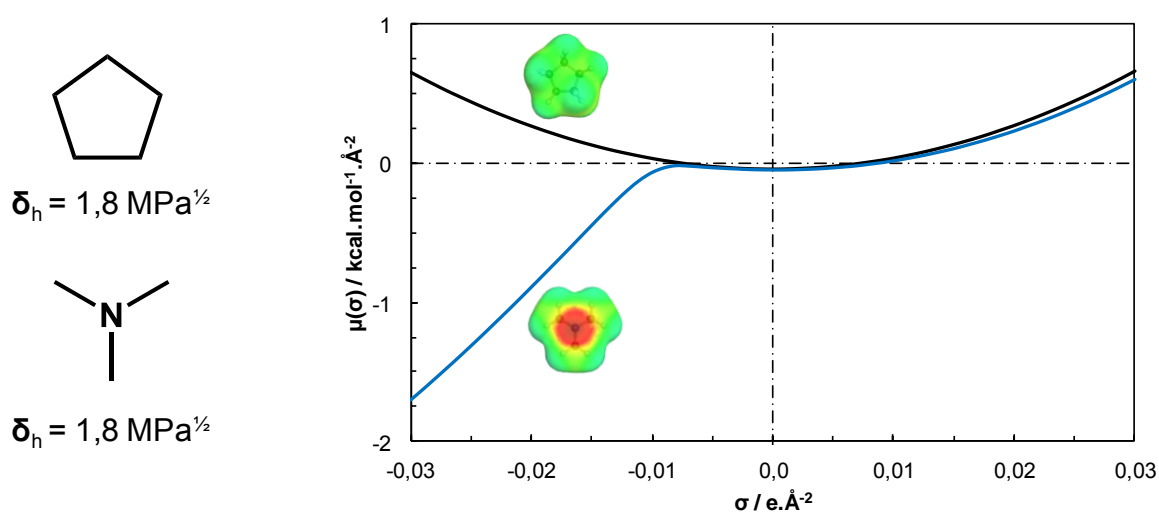


Figure 18. Comparaison des δ_h (gauche) et des σ -potentiels (droite) du cyclopentane (noir) et de la triéthylamine (bleu).

▪ Amalgame des acides et bases de Lewis

La composante hydrogène est incomplète puisqu'elle ne distingue pas les effets acido-basiques au sens de Lewis⁷⁶. Les exemples sont nombreux pour illustrer cette lacune dont Hansen lui-même est conscient³². Le diméthylsulfoxyde et le décan-2-ol ont exactement le même paramètre δ_h , d'une valeur de 10,2 MPa^{1/2}. Leurs comportements sont pourtant très différents comme en atteste la Figure 19 (la signification des σ -potentiels sera détaillée dans la section 2 de ce chapitre). Le décan-2-ol est susceptible d'engager l'hydrogène de l'hydroxyle dans une liaison hydrogène tandis que le diméthylsulfoxyde n'a aucun proton disponible. D'autre part, les σ -potentiels indiquent que la capacité à donner des électrons, c'est-à-dire la basicité au sens de Lewis, est plus marquée pour le diméthylsulfoxyde que pour l'alcool.

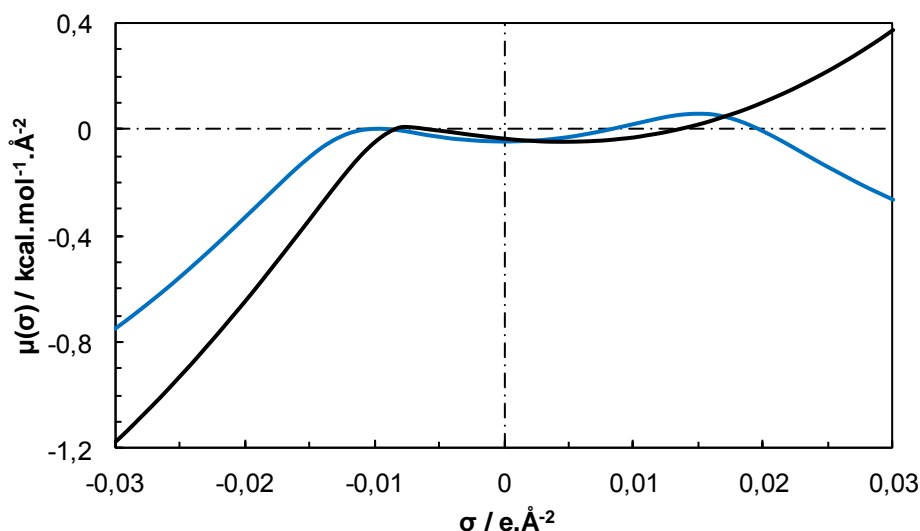


Figure 19. Comparaison des σ -potentiels du diméthylsulfoxyde (courbe noire) et du décan-2-ol (courbe bleue).

1.4.4) Cas de solvants identiques selon Hansen mais au pouvoir solubilisant différent

Quelques solvants conduisent à des résultats inattendus. C'est le cas, par exemple, de la cyclohexanone et du 1,2-dichloroéthane. Malgré leur nature chimique très différente, ces deux molécules ont des paramètres de Hansen très similaires (Tableau 13). D'après cette ressemblance, ils devraient présenter des propriétés solubilisantes analogues. Toutefois, nos résultats expérimentaux (*cf.* section 1.1.1 du chapitre 2) ne confirment pas cette allégation. En effet, la cyclohexanone est capable de solubiliser plus de 10%_m d'acétate de cellulose tandis que le 1,2-dichloroéthane provoque seulement un faible gonflement du polymère. Nous avons constaté le même phénomène en confrontant ces solvants à la nitrocellulose ou au polychlorure de vinyle.

Tableau 13. Comparaison des paramètres de Hansen (en MPa^{1/2}) de la cyclohexanone et du 1,2-dichloroéthane et de leur capacité à solubiliser 10%_m d'acétate de cellulose, de nitrocellulose ou de polychlorure de vinyle.

| Solvant | Formule | δ_d | δ_p | δ_h | Pouvoir solubilisant | | |
|--------------------|-------------------------|------------|------------|------------|----------------------|----------------|------------------|
| | | | | | Acétate de cellulose | Nitrocellulose | PVC ^a |
| Cyclohexanone | <chem>O=C1CCCCC1</chem> | 17,9 | 7,6 | 4,6 | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1,2-Dichloroéthane | <chem>ClCCl</chem> | 18,0 | 7,4 | 4,1 | ✗ | ✗ | ✗ ^b |

a) Polychlorure de vinyle. b) Une bonne partie du polymère est néanmoins solubilisée.

En admettant corrects les paramètres de solubilité de ces solvants car déduits de grandeurs physico-chimiques fiables, ce type de cas remet en cause les fondements de l'approche de Hansen en montrant que son découpage en 3 paramètres de solubilité n'est pas totalement pertinent puisqu'il ne suffit pas à appréhender tous les comportements solubilisants.

2) Approche COSMO-RS pour la description des solvants

Les méthodes théoriques pour la description des solvants et de leurs propriétés présentent un intérêt considérable pour passer en revue de nombreuses molécules ou encore pour anticiper les propriétés d'une molécule virtuelle. Cependant, la modélisation de l'état liquide s'avère extrêmement complexe dans la mesure où il faut pouvoir considérer, pour chaque molécule dans une phase liquide, l'influence des interactions avec les molécules voisines et leur fluctuation. Un tel problème est aujourd'hui insoluble et différents modèles ont été développés reposant sur des approximations théoriques et/ou des approches expérimentales pour la description des solutions. Parmi les méthodes fondées sur une approche semi-empirique⁷⁷, on peut citer :

- Le **paramètre de solubilité de Hildebrand** (cf. section 1.1.1 de ce chapitre) est une échelle uni-paramétrique qui, bien que rigoureuse, reflète bien les interactions entre les molécules de solvant mais ne permet pas une appréhension fine des phénomènes de solubilisation²⁰.
- Les **paramètres de Hansen** (cf. section 1 de ce chapitre), simples d'utilisation, permettent une description raisonnable des interactions moléculaires qui en font leur succès dans les milieux industriels mais nécessitent un ajustement avec des solubilités expérimentales³².
- Les **paramètres d'Abraham** font partie de l'approche de **Relation Linéaire de l'Énergie Libre de Gibbs (LEFR)**. Cette dernière repose sur l'idée que les variations d'énergie libre peuvent être divisées en contributions indépendantes associées aux groupes fonctionnels d'une molécule donnée⁷⁸. Les 5 paramètres d'Abraham (eux-mêmes composés par contributions de groupes) sont considérés comme de bons descripteurs de l'espace des solvants⁷⁹ mais ne permettent pas de traiter les mélanges et sont difficilement applicables aux molécules dont les structures sont complexes (hétérocycles, groupes fonctionnels peu courants).
- Le **modèle UNIFAC (Coefficient d'Activité Fonctionnel UNiversal)** constitue la méthode par contribution de groupes la plus communément utilisée dans le milieu du génie chimique⁸⁰. Elle repose sur l'hypothèse que les propriétés moléculaires peuvent être décrites comme étant la somme de différentes contributions de chacun des groupes fonctionnels de la molécule. Ce système semi-empirique permet notamment une excellente prédiction de l'activité chimique en étant pour cela ajusté sur de très nombreuses données expérimentales d'où une forte capacité d'interpolation (molécules classiques) mais une capacité d'extrapolation limitée (nouvelles molécules).

D'autre part, des méthodes plus théoriques sont devenues accessibles et font l'objet de développements incessants :

- La **dynamique moléculaire** permet de simuler sur un intervalle de temps très court les interactions d'une molécule donnée en solution dans un volume périodique. La taille de cette boîte périodique est augmentée jusqu'à obtention de la convergence des résultats. Bien que couramment utilisée, cette méthode repose sur des champs de force paramétrés qui constituent des approximations fortes et dont la performance est limitée pour les molécules polaires et nulle, la plupart du temps, dans le cas de l'eau. De plus, la dynamique moléculaire donne accès à l'enthalpie mais pas à l'enthalpie libre, ce qui élimine toute possibilité directe de traitement thermodynamique des résultats.
- La méthode de **Monte Carlo** s'approche de la dynamique moléculaire en cherchant à trouver l'équilibre thermodynamique à partir de mouvements aléatoires artificiellement imposés aux molécules⁸¹. Etonnamment efficace, cette approche requiert des temps de calcul particulièrement longs.
- Les **modèles de type continuum diélectrique** se distinguent des autres méthodes théoriques par le recours à une hypothèse forte : les molécules de solvant n'ont pas besoin d'être considérées explicitement et le milieu solvant peut être vu à l'échelle macroscopique comme un milieu de constante diélectrique ϵ_0 . Le modèle **COSMO** (**CO**nductor-like **S**creening **MO**del) est l'un des exemples les plus performants de ce type de modèles.

2.1) Présentation des modèles COSMO et COSMO-RS

2.1.1) De la molécule au σ -profil : modèle COSMO

Dans les modèles de type continuum diélectrique, la solvation est virtuellement considérée comme la succession de trois étapes : 1) création d'une cavité, 2) génération des forces de dispersion, 3) génération des forces liées à la polarité. Un solvant est décrit en termes de propriétés macroscopiques comme étant un milieu diélectrique caractérisé par la constante diélectrique ϵ_0 , permettant ainsi de prendre en compte les effets électrostatiques^{82,83}. En effet, les effets de polarisation du solvant sont exprimés par la densité de charge σ à la surface de la cavité. Les forces résultantes (électrostatiques et dispersion-répulsion) peuvent alors être quantifiées pour obtenir l'énergie totale.

Le modèle COSMO, proposé par Klamt et Schüürmann⁸⁴ en 1993, fait varier la constante diélectrique du continuum de la valeur du solvant (ϵ_0) à celle d'un conducteur parfait ($\epsilon = \infty$). La molécule de soluté, placée dans une cavité, est donc considérée comme isolée dans le vide puis isolée en phase liquide. L'étude de ces deux états permet de calculer l'énergie, et les effets du continuum sur la cavité sont traduits par des densités de charge σ^* à la surface de la molécule (σ -surface). Ces densités de charge sont ajustées ($\sigma = f \cdot \sigma^*$) à l'aide d'une fonction correctrice (Équation 36) qui constitue l'une des principales approximations originales de COSMO^{84,85}.

$$f(\sigma) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 0,5}$$

Équation 36.

La cavité est construite en considérant les atomes comme des sphères dont la juxtaposition forme une surface autour de la molécule. Le modèle COSMO définit ses propres conditions sur la construction des sphères ainsi que sur les fonctions de lissage à utiliser pour la construction de la cavité, étape clé de la modélisation^{85,86}.

La Figure 20 montre la σ -surface correspondant à l'acétone. Les zones vertes correspondent aux parties apolaires de la molécule, tandis que les zones rouges renvoient à sa basicité de Lewis et les zones bleues à son acidité. Plus la couleur est soutenue plus la polarisation est importante. L'information contenue sur la σ -surface peut être fragmentée en « segments », c'est-à-dire en petits éléments de surface de densité de charge équivalentes (Figure 20 - droite). Il est alors possible de compter pour chaque valeur de σ , l'aire totale correspondante sur la surface de la molécule. Cette opération permet de construire un histogramme, appelé σ -profil de la molécule, qui représente en deux dimensions la σ -surface de COSMO en fonction de la densité de charge σ .

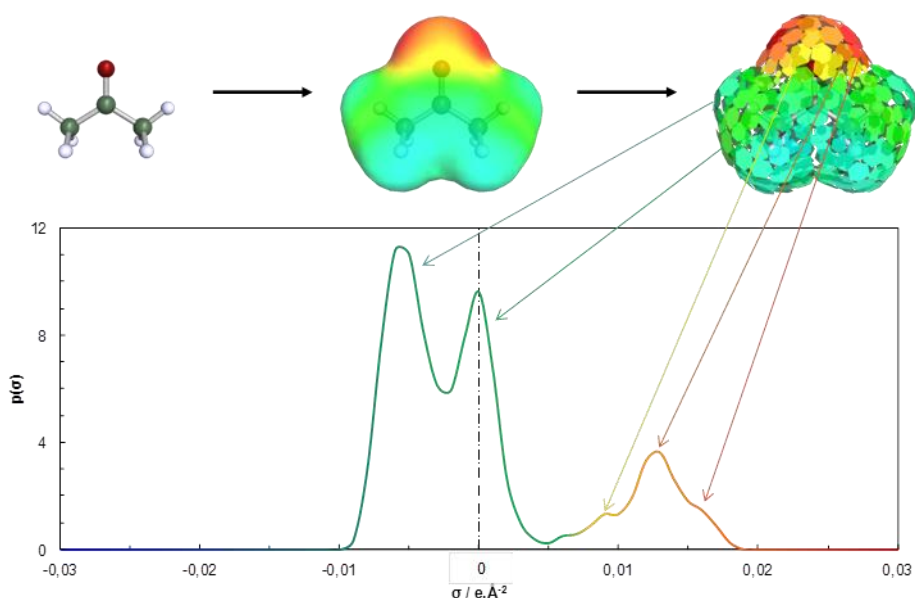


Figure 20. Principe de génération du σ -profil à partir de la structure moléculaire dans le cas de l'acétone.

Différents σ -profils typiques sont donnés dans la Figure 21. Celui de l'hexane permet de montrer que les molécules apolaires sont représentées par une surface presque uniforme de couleur verte dont le σ -profil correspondant est un pic centré sur une densité de charge nulle. L'acétone présente une basicité marquée (surface rouge) et pas d'acidité (surface bleue) contrairement au chloroforme qui possède une acidité due à l'hydrogène porté par le carbone trisubstitué par des atomes de chlore électroattracteurs. En l'absence de pic central mais avec des reliefs pour des densités de charge faibles et élevées, le caractère lipophile et amphiprotique de l'eau est retrouvé ici.

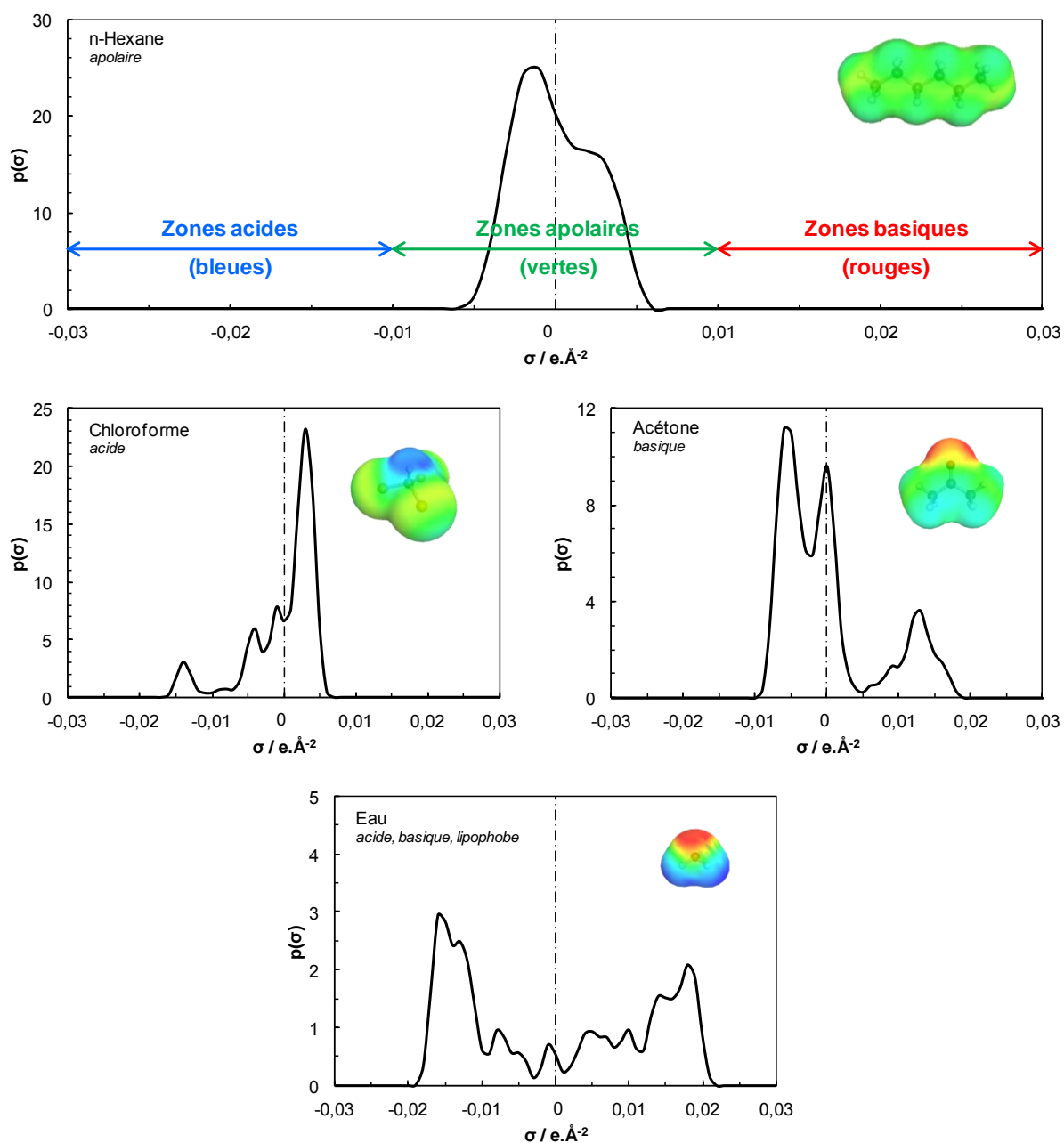
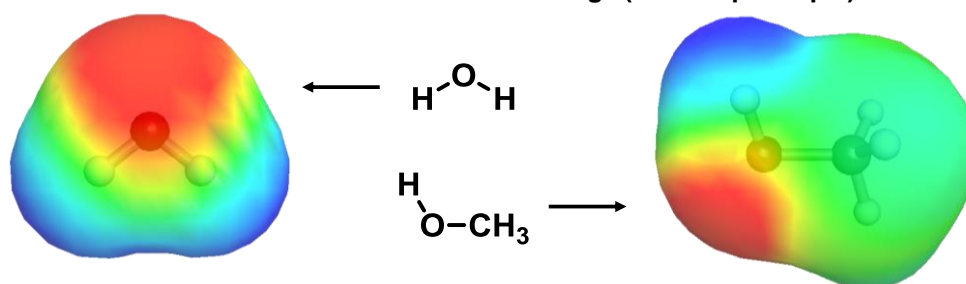


Figure 21. σ -profils du n-hexane, du chloroforme, de l'acétone et de l'eau générés à l'aide de COSMOtherm.

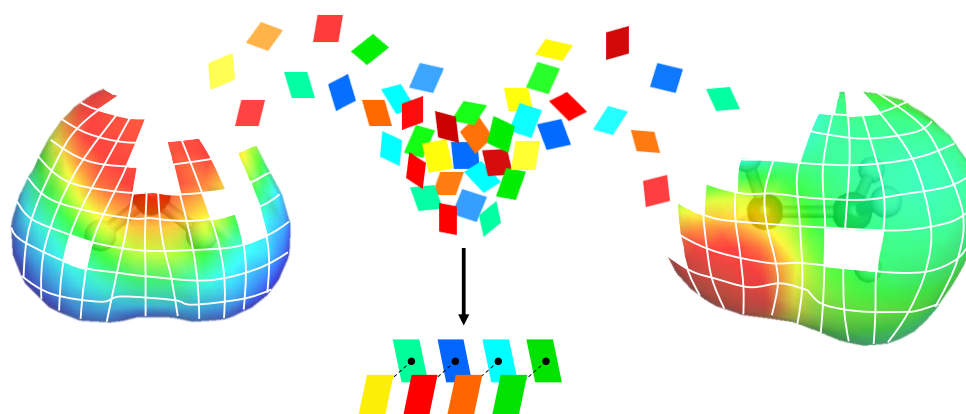
2.1.2) Du σ -profil au σ -potentiel : modèle COSMO-RS

Bien qu'efficace dans le cas de solutés placés dans un solvant apolaire, l'approche COSMO n'est pas adaptée aux solvants polaires. En effet, un soluté polaire placé dans un solvant polaire subit nécessairement des effets de réorientation du moment dipolaire. La polarisation ne peut donc plus être considérée comme linéaire et le modèle COSMO (et les modèles à continuum diélectrique en général) ne sont plus applicables. Le traitement de ces limites est à l'origine du développement du modèle COSMO-RS (**CO**nductor-like **SC**reening **MO**del for **R**eal **S**olvents)⁸⁷ par Klamt en 1995. COSMO-RS est une théorie combinant les concepts de la chimie quantique, des modèles à continuum diélectrique, des interactions de surface et de la thermodynamique statistique⁷⁷. Chaque molécule de solvant subit un calcul de DFT-COSMO (cf. section précédente) afin d'obtenir l'énergie totale ainsi que la densité de charge à la surface de la cavité (σ -surface). Conceptuellement, les molécules sont cette fois-ci placées dans un conducteur parfait puis approchées les unes des autres. Lorsque les molécules sont suffisamment proches pour reproduire la densité du liquide, le conducteur est éliminé et le coût énergétique est évalué.

1. Détermination de la densité de surface de charge (chimie quantique)



2. Traitement des contacts des paires de segments (thermodynamique statistique)



3. Obtention des interactions et calcul du potentiel chimique

Figure 22. A partir du calcul de la σ -surface (1), le modèle COSMO-RS définit des segments de densité de charge dont les contacts, paire par paire (2), donnent accès aux énergies d'interaction (3).

Dans les faits, le liquide est alors considéré comme un ensemble de contacts locaux de petits éléments de la σ -surface de densité de charge σ avec les segments de charge σ' de la σ -surface voisine. Ainsi, le contact moléculaire est-il décrit par une somme d'énergies de paires de segments de densité de charge σ et σ' (Figure 22). Cette idée constitue le cœur du modèle COSMO-RS et est traduite par l'Équation 37.

$$\Delta E_{contact} = E(\sigma, \sigma')$$

Équation 37.

Le contact entre deux molécules n'étant que rarement parfait ($\sigma \neq -\sigma'$), on calcule pour chaque segment une énergie de polarisation électrostatique E_{misfit} à l'aide de l'Équation 38 où a_{eff} représente la surface de contact entre deux segments et α' la polarisabilité. Dans le cas où les segments sont parfaitement complémentaires alors $\sigma + \sigma' = 0$ et cette énergie est nulle.

$$E_{misfit}(\sigma, \sigma') = a_{eff} \frac{\alpha'}{2} (\sigma + \sigma')^2$$

Équation 38.

L'énergie des liaisons hydrogène est traitée de manière indépendante car ces interactions sont directionnelles. Partant du constat que, plus la polarité est importante, plus une liaison hydrogène potentielle sera forte, le produit $\sigma\sigma'$ est comparé à une valeur σ_{HB} (Équation 39) fixée de façon semi-empirique⁸⁵, de même que le paramètre c_{HB} .

$$E_{HB}(\sigma, \sigma') = a_{eff} c_{HB}(T) \min\{0, \sigma\sigma' + \sigma_{HB}^2\}$$

Équation 39.

Le potentiel chimique de chaque segment de surface de densité de charge σ est tiré du σ -profil, $p_S(\sigma)$, par un calcul exact de thermodynamique statistique réalisé selon l'Équation 40. Cette formule ne peut se résoudre que par itération puisqu'elle utilise $\mu_S(\sigma')$ pour le calcul de $\mu_S(\sigma)$ et fait notamment intervenir l'énergie « totale » E_{int} , calculée comme la somme des contributions énergétiques définies précédemment ($E_{int} = E_{misfit} + E_{HB}$), ainsi que k la constante de Boltzmann, T la température et a_{eff} la surface de contact entre deux segments.

$$\mu_S(\sigma) = -\frac{kT}{a_{eff}} \ln \left[\int p_S(\sigma) \exp \left(\frac{a_{eff}}{kT} (\mu_S(\sigma') - E_{int}(\sigma, \sigma')) \right) d\sigma \right]$$

Équation 40.

Une solution analytique de l'Équation 40 est donnée par Klamt⁸⁷ dans le cas où le σ -profil est une Gaussienne centrée sur 0. Un tel cas peut être assimilé au Néon par exemple. D'autres formes analytiques complexes ont été suggérées par Franke et Friedrich⁸⁸. Néanmoins, pour la très grande majorité des molécules, seul le calcul itératif peut être mené à bien.

$\mu_S(\sigma)$ représente l'affinité du solvant S pour une surface de polarité σ et est appelé σ -potentiel. Plus la valeur est négative plus l'affinité est forte. Les σ -potentiels des molécules dont les σ -profils avaient été présentés précédemment (Figure 21) sont donnés dans la Figure 23.

Le n-hexane n'a ni d'affinité pour les acides, ni pour les bases. Son σ -potentiel est représenté par une parabole qui montre que son comportement à l'état liquide est similaire à celui dans un conducteur parfait. L'acétone présente une bonne affinité pour les densités de charge positives : son σ -potentiel traduit son caractère donneur d'électron. Le chloroforme démontre son caractère faiblement donneur de proton au travers de sa branche légèrement négative pour les valeurs positives de σ . L'eau est un cas particulier où l'on peut remarquer une valeur positive de μ_s au voisinage $\sigma = 0 \text{ e.Å}^{-2}$ qui reflète probablement sa lipophilie.

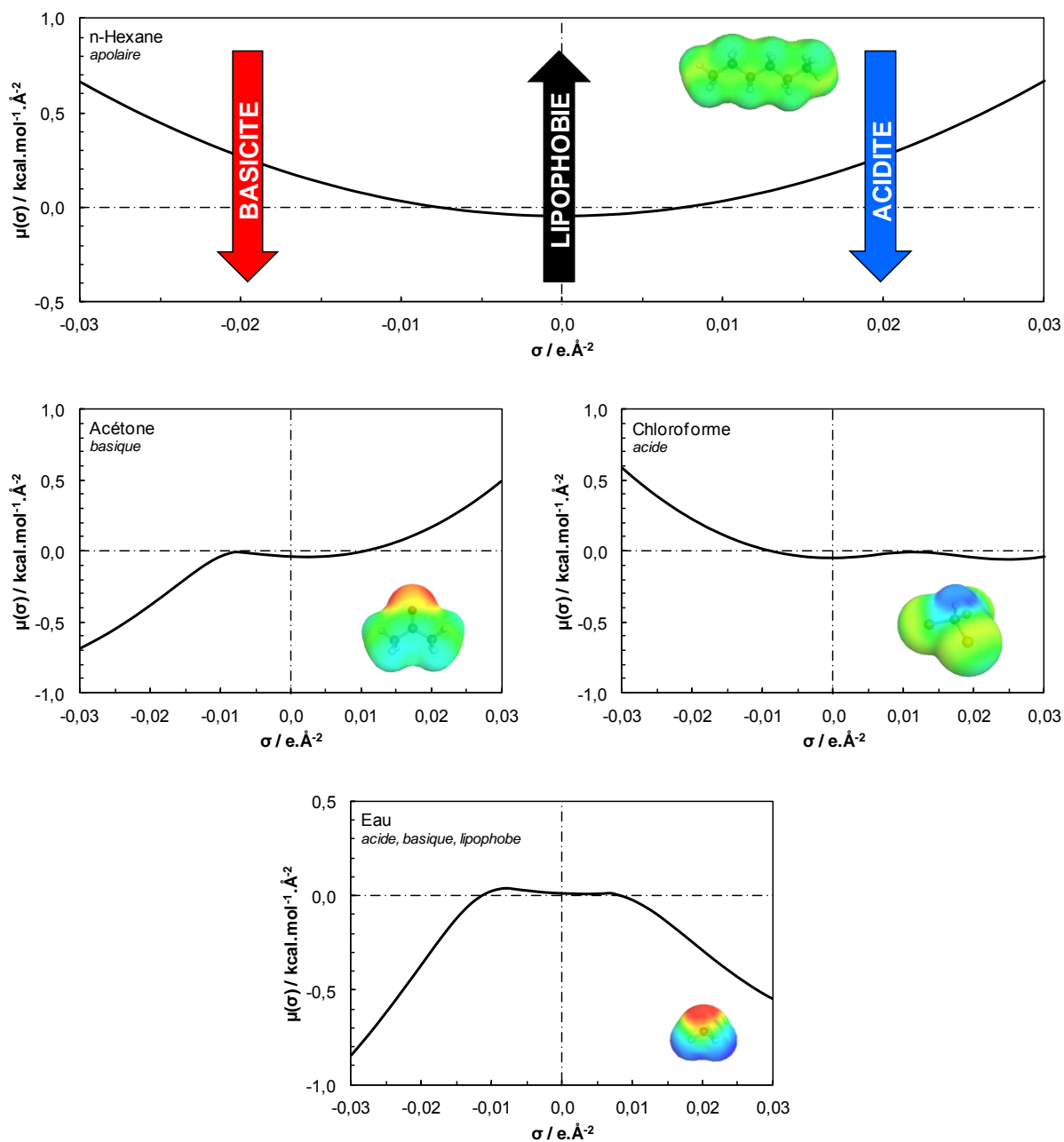


Figure 23. σ -potentiels associés aux σ -surfaces du n-hexane, du chloroforme, de l'acétone et de l'eau.

2.2) Classification des solvants à l'aide de COSMO-RS

COSMO-RS fournit pour chaque solvant de nombreux descripteurs théoriques associés aux σ -profils ou aux σ -potentiels. Ces paramètres sont caractéristiques de chaque molécule et peuvent donc être utilisés pour identifier, classer et sélectionner les solvants. Une classification des solvants organiques classiques à partir des σ -potentiels a ainsi été développée au sein du laboratoire par Durand *et al.*¹⁶. Cette méthode a été réactualisée par nos soins et mise à profit pour établir un panorama des solvants « verts »⁸⁹. Cette section présente cette approche de classification des solvants à partir de leurs σ -potentiels. La pertinence d'autres descripteurs issus de COSMO-RS et récemment proposés par Klamt⁸⁶, les σ -moments, est ensuite évaluée pour la classification des solvants organiques classiques.

2.2.1) Classification des solvants à partir de leurs σ -potentiels

Les σ -potentiels permettent de représenter la molécule en tant que solvant. Des allures de courbe différentes caractérisent des comportements différents (Figure 23). Un σ -potentiel est une courbe construite à partir de 61 points qui constituent les descripteurs du solvant. Afin de réduire la dimension de l'espace nécessaire à cette représentation, une analyse en composantes principales a été proposée par Durand *et al.*¹⁶. Ce procédé permet de projeter les données dans un sous-espace de dimension inférieure où les variables ne sont pas corrélées. En particulier, l'analyse en composantes principales des 153 solvants organiques classiques de la liste de Gramatica *et al.*⁹⁰ selon leurs 61 coordonnées (soit 9333 données) permet d'extraire 4 axes F_i contenant environ 96% de l'information totale (l'inertie est de 39,5%, 34,4%, 12,3% et 10,2% respectivement pour F_1 , F_2 , F_3 et F_4).

Tableau 14. Dénomination des 10 clusters de classification des solvants et exemples de molécules y appartenant.

| Cluster | Nom | Exemples |
|---------|--|--|
| I | Bases fortement donneuses d'électrons | Triéthylamine, n-butylamine |
| II | Bases faiblement donneuses d'électrons | Acétone, pyridine |
| III | Aprotiques dipolaires | Acétate d'éthyle, 1,4-dioxane |
| IV | Aprotiques hautement dipolaires | Diméthylsulfoxyde, acétonitrile |
| V | Apolaires | Cyclohexane, tétrachlorométhane |
| VI | Aprotiques faiblement dipolaires | Chloroforme, nitroéthane |
| VII | Amphiprotiques | Ethanol, alcool benzylique |
| VIII | Polaires protiques | Glycérol, éthylène glycol |
| IX | Composés organiques acides | Acide acétique, 2,2,2-trifluoroéthanol |
| X | Polaires structurés | Eau, formamide |

Chaque solvant peut, dès lors, être représenté par un point dans cet espace à 4 dimensions. Une opération de partitionnement de données est ensuite réalisée afin de constituer des groupes de solvants. Il s'agit d'évaluer les distances entre chaque point et de constituer des familles de variance minimale. 10 familles ont ainsi été proposées et nommées lors de travaux précédents^{9,16} et sont données dans le Tableau 14. Les dénominations de cette classification seront utilisées tout au long de la thèse. Une procédure analogue a été réalisée sur l'ensemble des solvants verts recensés par Moity *et al.*⁸⁹ afin d'établir un panorama des solvants alternatifs disponibles à ce jour, facilement comparable aux solvants organiques classiques. La démarche de construction du panorama est similaire et est schématisée dans la Figure 24. Elle permet notamment de s'apercevoir que les solvants verts actuels sont majoritairement des aprotiques dipolaires, des amphiprotiques et des polaires protiques et d'identifier la famille des bases (clusters I et II) comme dépourvues d'alternatives.

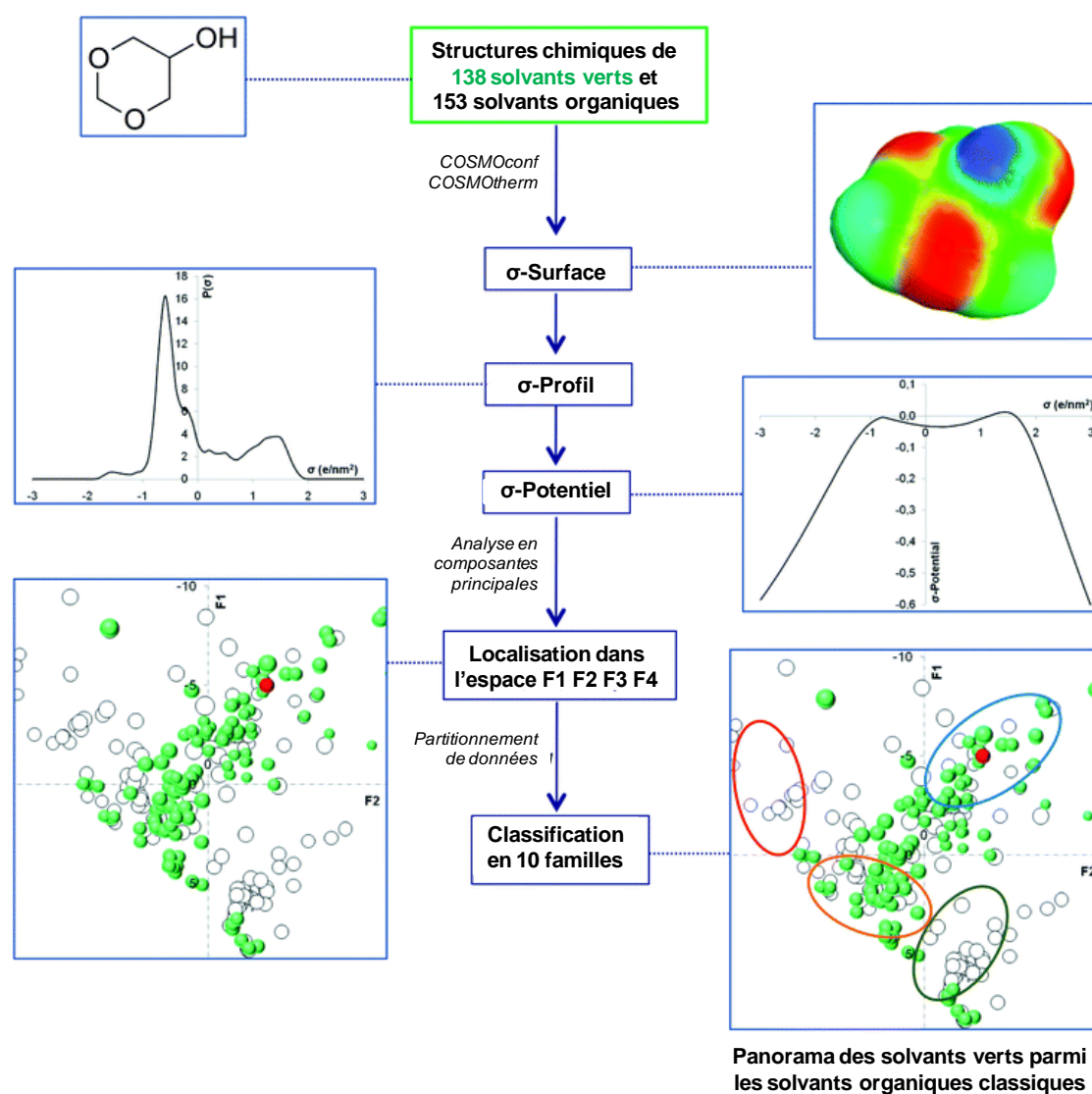


Figure 24. Démarche schématique de positionnement des solvants dans l'espace défini par l'analyse en composantes principales des σ -potentiels des solvants, illustrée à l'aide de l'exemple du glycérol formol (adapté de Moity *et al.*⁸⁹).

2.2.2) Classification des solvants à partir de leurs σ -moments

Les σ -moments correspondent à une approche plus empirique de la méthode COSMO-RS. Il s'agit de descripteurs liés au σ -profil. Les σ -moments, M_i , d'une molécule X sont calculés par intégration du produit du σ -profil, $p^X(\sigma)$, avec une σ -fonction $f_i(\sigma)$ selon l'Équation 41. Les σ -fonctions s'expriment sous la forme $f_i(\sigma) = \sigma^i$ avec $i \geq 1$. Pour $i = 0$, l'intégrale donne la surface COSMO totale, autrement dit, l'aire de la σ -surface. Des fonctions spécifiques liées aux liaisons hydrogène sont également utilisées et seront examinées dans le chapitre 3.

$$M_i = \int p^X(\sigma) f_i(\sigma) d\sigma$$

Équation 41.

Les σ -moments sont de bons descripteurs issus du modèle COSMO-RS et adaptés pour établir des modèles QSPR (**R**elation **Q**uantitative **S**tructure à **P**ropriété). En particulier, Klamt a remarqué qu'ils pouvaient être utilisés en combinaison linéaire pour reconstruire le σ -potentiel⁸⁶. Ainsi, un σ -potentiel, $\mu_S(\sigma)$, peut-il être décrit par un développement en série de Taylor tel qu'indiqué dans l'Équation 42. Généralement, un développement d'ordre $m = 6$ permet de retrouver l'allure du σ -potentiel.

$$\mu_S(\sigma) \cong \sum_{i=-2}^m c_S^i f_i(\sigma)$$

Équation 42.

L'approche des σ -moments a également été utilisée dans la littérature pour prédire les coefficients de partage sang-cerveau⁹¹, les coefficients d'adsorption de contaminants⁹², le pouvoir lubrifiant des huiles⁹³ ou encore les paramètres de Hansen⁵⁹. Elle sera développée dans le chapitre 4 pour prédire la tension de surface des solvants organiques. D'autre part, des travaux sont menés conjointement avec un autre doctorant du laboratoire (Thomas Lukowicz) pour relier les σ -moments des solvants à leur hydrophobie quantifiée par la notion d'EACN. L'ensemble de ces modèles reposent sur une combinaison linéaire semblable à l'Équation 43 reliant une propriété P aux σ -moments M_i générés par COSMOtherm par l'intermédiaire d'une régression multilinéaire aux coefficients c_i .

$$P = c + c_0 M_0 + c_1 M_1 + c_2 M_2 + c_3 M_3 + c_4 M_4 + c_5 M_5 + c_6 M_6 + c_{-2} HB_{don3} + c_{-1} HB_{acc3} + \dots$$

Équation 43.

Le σ -moment M_0 correspond à l'aire de la σ -surface. M_1 représente l'opposé de la charge portée par la molécule. Dans le cas des solvants, ce moment est toujours nul car il ne s'agit pas d'espèces ioniques. M_2 correspond à l'énergie de polarisation COSMO. M_3 est un indicateur de

l'asymétrie du σ -profil. M_4 , M_5 et M_6 peuvent être calculés mais n'ont pas de signification physique connue à ce jour ; en l'occurrence, ils correspondent plutôt à des paramètres mathématiques. M_{-2} et M_{-1} quantifient la capacité de la molécule à interagir en tant qu'accepteur ou donneur d'hydrogène respectivement.

Les σ -moments des 153 solvants de la liste de Gramatica *et al.*⁹⁰ ont été calculés à l'aide de COSMOtherm (niveau BP-TZVP, paramétrage C30_1301) et sont donnés dans le Tableau 15. Lorsque plusieurs conformères d'une même molécule existent, chacun d'entre eux est caractérisé par ses propres σ -moments. Les valeurs G1, G2 et G3 issues de l'analyse en composantes principales sont aussi données afin de permettre de cartographier les solvants. Les solvants sont classés d'après les clusters calculés ici.

Tableau 15. σ -moments, M_i , de 153 solvants organiques classiques classés par analyse de variance sur les coordonnées, G_i , issues de l'analyse en composantes principales des σ -moments.

| Solvant | CAS | M_0 | M_1 | M_2 | M_3 | M_4 | M_5 | M_6 | M_{-1}^a | M_{-2}^b | G1 | G2 | G3 |
|--|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|------------|------------|------|-----|------|
| Cluster I : Bases fortement donneuses de paires d'électrons | | | | | | | | | | | | | |
| Tributylamine | 102-82-9 | 281,5 | 0 | 29,5 | 41,2 | 123,8 | 365,9 | 1100,9 | 2,7 | 0,0 | 2,6 | 2,8 | 0,7 |
| Triéthylamine | 121-44-8 | 161,4 | 0 | 25,4 | 40,1 | 116,0 | 323,1 | 915,4 | 2,9 | 0,0 | 1,6 | 1,5 | -1,5 |
| Cluster II : Bases donneuses de paires d'électrons | | | | | | | | | | | | | |
| Diéthylamine | 109-89-7 | 133,6 | 0 | 35,5 | 39,6 | 95,5 | 186,8 | 417,5 | 4,0 | 0,0 | 0,3 | 0,9 | -1,1 |
| 2,4-Diméthylpyridine | 108-47-4 | 156,0 | 0 | 47,5 | 37,9 | 85,3 | 144,2 | 282,3 | 3,8 | 0,0 | 0,1 | 1,0 | -0,3 |
| 2,6-Diméthylpyridine | 108-48-5 | 155,5 | 0 | 46,2 | 34,9 | 81,2 | 137,4 | 273,5 | 3,5 | 0,0 | -0,1 | 0,9 | -0,3 |
| DMA | 127-19-5 | 132,4 | 0 | 63,5 | 66,0 | 125,8 | 195,7 | 332,2 | 6,9 | 0,0 | 1,4 | 1,1 | -1,1 |
| DMEU | 80-73-9 | 153,9 | 0 | 68,2 | 67,3 | 121,6 | 183,7 | 300,9 | 6,5 | 0,0 | 1,4 | 1,3 | -0,6 |
| DMF | 68-12-2 | 115,9 | 0 | 61,8 | 59,1 | 112,6 | 164,6 | 271,2 | 6,0 | 0,0 | 0,9 | 0,8 | -1,2 |
| Ethylènediamine | 107-15-3 | 105,8 | 0 | 76,0 | 81,6 | 223,4 | 423,1 | 992,9 | 8,6 | 0,1 | 4,4 | 1,4 | -3,0 |
| HMPTA | 680-31-9 | 211,8 | 0 | 86,2 | 106,5 | 207,5 | 368,1 | 683,8 | 10,7 | 0,0 | 4,7 | 2,7 | -0,6 |
| Morpholine | 110-91-8 | 123,1 | 0 | 63,2 | 62,0 | 142,6 | 235,3 | 490,4 | 6,3 | 0,1 | 1,8 | 1,0 | -1,5 |
| NMP | 872-50-4 | 139,1 | 0 | 64,2 | 69,2 | 126,0 | 196,8 | 327,7 | 6,9 | 0,0 | 1,5 | 1,3 | -1,0 |
| 3-Picoline | 108-99-6 | 135,9 | 0 | 46,8 | 33,3 | 78,3 | 122,1 | 232,9 | 3,5 | 0,0 | -0,3 | 0,7 | -0,6 |
| 4-Picoline | 108-89-4 | 135,8 | 0 | 47,8 | 35,2 | 82,3 | 130,8 | 251,1 | 3,7 | 0,0 | -0,2 | 0,7 | -0,6 |
| Piperidine | 110-89-4 | 129,1 | 0 | 36,6 | 41,1 | 106,0 | 204,7 | 469,9 | 4,3 | 0,0 | 0,6 | 0,9 | -1,3 |
| n-Propylamine | 107-10-8 | 112,4 | 0 | 49,2 | 54,5 | 147,7 | 293,3 | 694,1 | 5,6 | 0,0 | 1,9 | 1,0 | -2,2 |
| Pyridine | 110-86-1 | 116,9 | 0 | 46,8 | 29,7 | 77,2 | 115,0 | 223,8 | 3,4 | 0,0 | -0,5 | 0,4 | -0,9 |
| Pyrrolidine | 123-75-1 | 116,2 | 0 | 42,1 | 50,1 | 123,8 | 245,0 | 557,3 | 4,9 | 0,0 | 1,2 | 1,0 | -1,8 |
| 2,4,6-Triméthylpyridine | 108-75-8 | 175,6 | 0 | 47,0 | 39,1 | 85,9 | 151,1 | 300,3 | 3,8 | 0,0 | 0,2 | 1,2 | 0,0 |
| Cluster III : Aprotiques dipolaires | | | | | | | | | | | | | |
| Acétophénone | 98-86-2 | 161,3 | 0 | 56,2 | 24,5 | 58,9 | 59,9 | 96,4 | 2,1 | 0,0 | -1,0 | 0,6 | 0,4 |
| Anisole | 100-66-3 | 150,4 | 0 | 44,1 | 8,6 | 26,6 | 16,1 | 26,9 | 0,4 | 0,0 | -2,0 | 0,3 | 0,5 |
| Benzaldéhyde | 100-52-7 | 144,8 | 0 | 52,1 | 20,4 | 52,2 | 48,4 | 78,1 | 1,6 | 0,0 | -1,3 | 0,4 | 0,1 |
| Benzonitrile | 100-47-0 | 145,7 | 0 | 51,2 | 11,1 | 45,1 | 26,9 | 54,7 | 0,9 | 0,0 | -1,7 | 0,2 | 0,3 |
| Butan-2-one | 78-93-3 | 120,6 | 0 | 46,0 | 35,6 | 63,4 | 81,9 | 124,2 | 2,8 | 0,0 | -0,9 | 0,5 | -0,6 |
| Acétate de n-butyle | 123-86-4 | 173,2 | 0 | 53,9 | 36,8 | 62,4 | 72,8 | 103,8 | 2,3 | 0,0 | -0,7 | 1,0 | 0,5 |
| n-Butylamine | 109-73-9 | 132,3 | 0 | 49,7 | 54,4 | 146,8 | 291,2 | 688,0 | 5,5 | 0,0 | 2,0 | 1,2 | -1,8 |

| Solvant | CAS | M ₀ | M ₁ | M ₂ | M ₃ | M ₄ | M ₅ | M ₆ | M _{-1^a} | M _{-2^b} | G1 | G2 | G3 |
|---|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|------|-----|------|
| Butyronitrile | 109-74-0 | 122,3 | 0 | 46,6 | 23,0 | 47,7 | 44,4 | 68,5 | 1,3 | 0,0 | -1,5 | 0,2 | -0,3 |
| Cyclohexanone | 108-94-1 | 138,2 | 0 | 46,5 | 40,9 | 67,1 | 90,7 | 135,3 | 3,0 | 0,0 | -0,6 | 0,7 | -0,4 |
| Cyclopentanone | 120-92-3 | 123,9 | 0 | 47,3 | 37,7 | 64,5 | 82,9 | 123,0 | 2,8 | 0,0 | -0,8 | 0,5 | -0,6 |
| DEGDDE | 112-36-7 | 236,2 | 0 | 85,2 | 87,8 | 150,5 | 229,0 | 368,3 | 7,9 | 0,0 | 2,8 | 2,4 | 0,8 |
| | 112-36-7 | 235,0 | 0 | 86,3 | 92,8 | 163,6 | 260,4 | 438,2 | 8,5 | 0,0 | 3,2 | 2,5 | 0,6 |
| | 112-36-7 | 235,5 | 0 | 71,2 | 64,1 | 101,8 | 140,9 | 209,3 | 4,6 | 0,0 | 1,0 | 2,0 | 1,4 |
| DEGDME | 111-96-6 | 195,6 | 0 | 85,0 | 85,8 | 148,4 | 222,1 | 355,2 | 7,8 | 0,0 | 2,5 | 2,0 | 0,1 |
| | 111-96-6 | 195,1 | 0 | 70,9 | 62,2 | 100,3 | 136,0 | 201,1 | 4,5 | 0,0 | 0,8 | 1,6 | 0,6 |
| Ether dibenzyle | 103-50-4 | 248,7 | 0 | 64,8 | 14,5 | 43,1 | 37,5 | 65,1 | 1,4 | 0,0 | -1,0 | 1,3 | 2,4 |
| Ether dibutyle | 142-96-1 | 209,5 | 0 | 33,5 | 31,7 | 51,7 | 79,2 | 126,9 | 2,7 | 0,0 | -0,8 | 1,4 | 1,1 |
| Carbonate de diéthyle | 105-58-8 | 164,2 | 0 | 61,4 | 38,3 | 64,1 | 69,3 | 93,7 | 1,8 | 0,0 | -0,7 | 0,8 | 0,4 |
| Ether diéthylique | 60-29-7 | 130,3 | 0 | 31,4 | 30,5 | 50,6 | 76,1 | 120,7 | 2,6 | 0,0 | -1,2 | 0,6 | -0,5 |
| | 60-29-7 | 128,5 | 0 | 33,0 | 32,4 | 55,4 | 85,1 | 138,4 | 2,9 | 0,0 | -1,0 | 0,6 | -0,6 |
| Ether diisopropylique | 108-20-3 | 163,7 | 0 | 33,6 | 31,8 | 57,3 | 92,8 | 159,2 | 3,0 | 0,0 | -0,8 | 1,0 | 0,1 |
| 1,2-Diméthoxyéthane | 110-71-4 | 142,5 | 0 | 58,0 | 57,6 | 98,9 | 146,7 | 232,8 | 5,2 | 0,0 | 0,6 | 1,1 | -0,6 |
| | 110-71-4 | 142,8 | 0 | 58,0 | 57,9 | 99,7 | 148,8 | 237,4 | 5,2 | 0,0 | 0,6 | 1,1 | -0,6 |
| | 110-71-4 | 142,5 | 0 | 51,1 | 46,0 | 75,4 | 104,6 | 157,7 | 3,6 | 0,0 | -0,3 | 0,9 | -0,3 |
| | 110-71-4 | 142,5 | 0 | 51,2 | 46,2 | 75,8 | 105,3 | 158,9 | 3,6 | 0,0 | -0,3 | 0,9 | -0,3 |
| | 110-71-4 | 137,0 | 0 | 59,8 | 56,5 | 99,8 | 145,8 | 232,4 | 5,2 | 0,0 | 0,6 | 1,0 | -0,7 |
| 3,3-Diméthylbutan-2-one | 75-97-8 | 150,7 | 0 | 43,5 | 32,4 | 55,5 | 70,1 | 102,8 | 2,3 | 0,0 | -1,0 | 0,7 | 0,0 |
| 2,6-Diméthylheptan-4-one | 108-83-8 | 210,3 | 0 | 42,3 | 29,6 | 49,2 | 62,3 | 90,1 | 2,1 | 0,0 | -0,9 | 1,3 | 1,3 |
| 2,4-Diméthylpentan-3-one | 565-80-0 | 167,0 | 0 | 41,8 | 32,4 | 51,8 | 66,7 | 94,6 | 2,3 | 0,0 | -1,0 | 0,9 | 0,4 |
| Ether dipropylique | 111-43-3 | 170,3 | 0 | 31,9 | 31,1 | 51,2 | 78,4 | 125,6 | 2,7 | 0,0 | -1,0 | 1,0 | 0,3 |
| Acétate d'éthyle | 141-78-6 | 133,2 | 0 | 53,6 | 36,2 | 63,5 | 73,3 | 105,2 | 2,3 | 0,0 | -0,8 | 0,5 | -0,3 |
| Benzoate d'éthyle | 93-89-0 | 192,6 | 0 | 55,0 | 21,0 | 47,5 | 43,4 | 65,2 | 1,3 | 0,0 | -1,2 | 0,9 | 1,2 |
| Propanoate d'éthyle | 105-37-3 | 152,3 | 0 | 51,4 | 37,4 | 60,9 | 73,6 | 103,2 | 2,3 | 0,0 | -0,8 | 0,8 | 0,1 |
| Benzoate de méthyle | 93-58-3 | 173,7 | 0 | 57,3 | 20,7 | 51,1 | 45,0 | 70,2 | 1,4 | 0,0 | -1,2 | 0,6 | 0,8 |
| 3-Méthylbutan-2-one | 563-80-4 | 136,9 | 0 | 44,9 | 34,8 | 60,1 | 77,3 | 115,3 | 2,6 | 0,0 | -0,9 | 0,6 | -0,3 |
| 4-Méthylpentan-2-one | 108-10-1 | 156,5 | 0 | 45,2 | 33,0 | 58,4 | 74,4 | 112,0 | 2,5 | 0,0 | -0,9 | 0,8 | 0,1 |
| Nitrobenzène | 98-95-3 | 149,4 | 0 | 52,5 | 6,2 | 37,4 | 12,5 | 33,6 | 0,2 | 0,0 | -1,9 | 0,1 | 0,5 |
| Pentan-2-one | 107-87-9 | 140,6 | 0 | 46,2 | 35,6 | 62,4 | 80,7 | 121,7 | 2,7 | 0,0 | -0,8 | 0,7 | -0,2 |
| Pentan-3-one | 96-22-0 | 139,7 | 0 | 44,0 | 34,1 | 58,8 | 77,2 | 116,0 | 2,6 | 0,0 | -0,9 | 0,7 | -0,2 |
| Acétate de pentyle | 628-63-7 | 193,6 | 0 | 54,5 | 36,9 | 62,3 | 72,7 | 103,5 | 2,2 | 0,0 | -0,6 | 1,2 | 0,9 |
| Phénétole | 103-73-1 | 171,2 | 0 | 44,1 | 10,4 | 26,5 | 18,5 | 28,8 | 0,5 | 0,0 | -1,9 | 0,5 | 0,8 |
| Formiate de propyle | 110-74-7 | 133,3 | 0 | 50,8 | 27,5 | 55,2 | 52,6 | 81,2 | 1,6 | 0,0 | -1,2 | 0,4 | -0,1 |
| Quinoline | 91-22-5 | 164,6 | 0 | 54,0 | 24,7 | 73,1 | 100,1 | 197,7 | 3,0 | 0,0 | -0,5 | 0,7 | 0,2 |
| Méthyl tert-butyl éther | 1634-04-4 | 139,5 | 0 | 34,3 | 33,4 | 60,0 | 95,2 | 160,3 | 3,2 | 0,0 | -0,8 | 0,7 | -0,4 |
| TEGDME | 143-24-8 | 300,6 | 0 | 110,6 | 94,6 | 150,6 | 199,8 | 290,2 | 6,5 | 0,0 | 3,0 | 2,9 | 2,5 |
| Tétrahydrofurane | 109-99-9 | 111,8 | 0 | 35,8 | 38,3 | 66,2 | 103,8 | 171,1 | 3,5 | 0,0 | -0,7 | 0,5 | -1,0 |
| Tétraméthylurée | 632-22-4 | 162,5 | 0 | 64,9 | 73,6 | 137,9 | 228,5 | 399,5 | 7,5 | 0,0 | 2,0 | 1,6 | -0,7 |
| Cluster IV : Aprotiques hautement dipolaires | | | | | | | | | | | | | |
| Anhydride acétique | 108-24-7 | 138,2 | 0 | 70,4 | 30,8 | 69,1 | 56,7 | 87,9 | 1,4 | 0,0 | -0,9 | 0,3 | 0,1 |
| | 108-24-7 | 135,9 | 0 | 69,0 | 26,5 | 63,4 | 46,0 | 73,8 | 1,0 | 0,0 | -1,1 | 0,2 | 0,1 |
| | 108-24-7 | 135,8 | 0 | 68,7 | 26,3 | 63,1 | 45,9 | 73,6 | 1,0 | 0,0 | -1,1 | 0,2 | 0,1 |
| Acétone | 67-64-1 | 102,7 | 0 | 47,9 | 36,0 | 66,3 | 83,1 | 126,3 | 2,8 | 0,0 | -0,9 | 0,3 | -1,0 |

| Solvant | CAS | M ₀ | M ₁ | M ₂ | M ₃ | M ₄ | M ₅ | M ₆ | M _{-1^a} | M _{-2^b} | G1 | G2 | G3 |
|------------------------------|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|------|------|------|
| Acétonitrile | 75-05-8 | 82,6 | 0 | 50,0 | 17,7 | 54,5 | 39,2 | 76,3 | 1,3 | 0,0 | -1,6 | -0,3 | -1,1 |
| Acétylacétone | 123-54-6 | 142,9 | 0 | 73,3 | 42,5 | 83,4 | 85,2 | 126,9 | 2,5 | 0,0 | -0,3 | 0,6 | 0,0 |
| DMSO | 67-68-5 | 111,7 | 0 | 85,9 | 83,5 | 193,1 | 305,2 | 579,4 | 9,7 | 0,0 | 3,4 | 1,2 | -2,1 |
| 1,4-Dioxane | 123-91-1 | 120,5 | 0 | 58,5 | 49,2 | 88,4 | 120,6 | 188,3 | 4,2 | 0,0 | 0,0 | 0,7 | -0,9 |
| Formiate d'éthyle | 109-94-4 | 113,3 | 0 | 51,4 | 27,0 | 56,5 | 53,1 | 82,9 | 1,6 | 0,0 | -1,3 | 0,2 | -0,5 |
| Acétate de méthyle | 79-20-9 | 113,2 | 0 | 53,2 | 33,1 | 61,8 | 67,6 | 98,6 | 2,1 | 0,0 | -1,0 | 0,3 | -0,6 |
| Formiate de méthyle | 107-31-3 | 93,1 | 0 | 51,4 | 23,4 | 55,8 | 46,9 | 78,2 | 1,4 | 0,0 | -1,5 | -0,1 | -0,9 |
| Nitroéthane | 79-24-3 | 107,7 | 0 | 49,5 | 10,4 | 36,9 | 15,4 | 34,1 | 0,2 | 0,0 | -2,1 | -0,2 | -0,4 |
| Nitrométhane | 75-52-5 | 88,4 | 0 | 55,8 | 2,1 | 48,9 | 3,1 | 50,2 | 0,2 | 0,1 | -2,1 | -0,7 | -0,6 |
| Carbonate de propylène | 108-32-7 | 128,0 | 0 | 72,1 | 28,6 | 73,9 | 58,7 | 98,8 | 1,7 | 0,0 | -0,8 | 0,2 | -0,1 |
| Propionitrile | 107-12-0 | 102,3 | 0 | 47,1 | 21,6 | 49,1 | 43,4 | 69,8 | 1,3 | 0,0 | -1,6 | 0,0 | -0,7 |
| Sulfolane | 126-33-0 | 139,8 | 0 | 93,4 | 55,5 | 117,4 | 119,8 | 187,1 | 4,1 | 0,0 | 0,7 | 0,7 | -0,2 |
| Cluster V : Apolaires | | | | | | | | | | | | | |
| Benzène | 71-43-2 | 121,4 | 0 | 27,8 | -0,4 | 9,2 | -0,3 | 3,4 | 0,0 | 0,0 | -2,7 | -0,1 | -0,1 |
| Bromobenzène | 108-86-1 | 145,8 | 0 | 30,8 | -7,0 | 11,5 | -5,2 | 5,5 | 0,0 | 0,0 | -2,6 | 0,0 | 0,4 |
| 1-Bromobutane | 109-65-9 | 142,5 | 0 | 26,5 | 3,9 | 10,8 | 2,7 | 5,5 | 0,0 | 0,0 | -2,5 | 0,2 | 0,3 |
| Sulfure de carbone | 75-15-0 | 99,5 | 0 | 2,9 | -0,4 | 0,2 | -0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | -3,1 | -0,1 | -0,7 |
| Tétrachlorométhane | 56-23-5 | 134,2 | 0 | 9,9 | -2,9 | 2,2 | -1,2 | 0,8 | 0,0 | 0,0 | -2,9 | 0,1 | 0,0 |
| Chlorobenzène | 108-90-7 | 140,9 | 0 | 29,6 | -6,9 | 11,1 | -5,1 | 5,4 | 0,0 | 0,0 | -2,7 | 0,0 | 0,3 |
| 1-Chlorobutane | 109-69-3 | 137,9 | 0 | 25,5 | 4,1 | 10,4 | 3,0 | 5,3 | 0,0 | 0,0 | -2,6 | 0,2 | 0,2 |
| 1-Chloropropane | 540-54-5 | 117,9 | 0 | 25,0 | 3,8 | 10,5 | 2,9 | 5,4 | 0,0 | 0,0 | -2,6 | 0,0 | -0,2 |
| 2-Chloropropane | 75-29-6 | 116,0 | 0 | 26,9 | 5,5 | 12,0 | 4,9 | 6,5 | 0,0 | 0,0 | -2,6 | 0,0 | -0,3 |
| Cyclohexane | 110-82-7 | 131,5 | 0 | 5,7 | 0,3 | 0,5 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | -2,9 | 0,2 | -0,1 |
| Cyclohexène | 110-83-8 | 129,6 | 0 | 15,9 | 5,7 | 7,3 | 5,6 | 5,7 | 0,0 | 0,0 | -2,7 | 0,2 | -0,1 |
| Cyclopentane | 287-92-3 | 119,5 | 0 | 6,0 | 0,2 | 0,6 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | -3,0 | 0,1 | -0,3 |
| cis-Décaline | 91-17-8 | 180,7 | 0 | 7,6 | 0,5 | 0,6 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | -2,7 | 0,7 | 0,9 |
| n-Décane | 124-18-5 | 236,8 | 0 | 11,1 | 0,8 | 1,1 | 0,2 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | -2,5 | 1,2 | 2,1 |
| m-Dichlorobenzène | 541-73-1 | 160,3 | 0 | 30,1 | -11,4 | 14,5 | -10,0 | 9,7 | 0,0 | 0,0 | -2,6 | 0,1 | 0,8 |
| o-Dichlorobenzène | 95-50-1 | 157,6 | 0 | 28,8 | -8,9 | 12,0 | -7,1 | 6,8 | 0,0 | 0,0 | -2,6 | 0,1 | 0,7 |
| 1,1-Dichloroéthylène | 75-35-4 | 112,5 | 0 | 17,9 | -7,7 | 9,0 | -7,1 | 6,8 | 0,0 | 0,0 | -2,9 | -0,2 | -0,3 |
| N,N-Diméthylaniline | 121-69-7 | 169,8 | 0 | 40,6 | 7,9 | 17,9 | 7,0 | 9,9 | 0,0 | 0,0 | -2,2 | 0,5 | 0,9 |
| Phénoxybenzène | 101-84-8 | 212,0 | 0 | 52,3 | -1,9 | 22,8 | 1,5 | 14,3 | 0,1 | 0,0 | -2,0 | 0,7 | 1,9 |
| n-Heptane | 142-82-5 | 176,9 | 0 | 8,7 | 0,5 | 0,8 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | -2,7 | 0,6 | 0,9 |
| n-Hexane | 110-54-3 | 156,9 | 0 | 7,9 | 0,4 | 0,8 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | -2,8 | 0,4 | 0,5 |
| Iodobenzène | 591-50-4 | 153,8 | 0 | 32,1 | -7,4 | 11,8 | -5,3 | 5,5 | 0,0 | 0,0 | -2,6 | 0,1 | 0,6 |
| Iodoéthane | 75-03-6 | 111,0 | 0 | 26,7 | 1,3 | 11,1 | 0,7 | 5,4 | 0,0 | 0,0 | -2,7 | -0,1 | -0,3 |
| Isooctane | 540-84-1 | 179,1 | 0 | 10,6 | 0,5 | 1,1 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | -2,7 | 0,6 | 0,9 |
| Mésitylène | 108-67-8 | 178,2 | 0 | 28,4 | 4,4 | 9,4 | 3,5 | 4,2 | 0,0 | 0,0 | -2,4 | 0,6 | 1,0 |
| n-Octane | 111-65-9 | 196,8 | 0 | 9,5 | 0,6 | 0,9 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | -2,6 | 0,8 | 1,3 |
| n-Pentane | 109-66-0 | 137,2 | 0 | 7,1 | 0,3 | 0,7 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | -2,9 | 0,2 | 0,1 |
| Styrène | 100-42-5 | 154,1 | 0 | 35,5 | -1,8 | 12,6 | -1,0 | 5,3 | 0,0 | 0,0 | -2,5 | 0,2 | 0,6 |
| Tétrachloroéthylène | 127-18-4 | 147,4 | 0 | 10,6 | -2,2 | 1,9 | -0,9 | 0,6 | 0,0 | 0,0 | -2,8 | 0,3 | 0,3 |
| Toluène | 108-88-3 | 140,5 | 0 | 28,0 | 1,4 | 9,2 | 1,0 | 3,5 | 0,0 | 0,0 | -2,6 | 0,2 | 0,3 |
| 1,1,1-Trichloroéthane | 71-55-6 | 133,0 | 0 | 22,5 | -6,7 | 8,5 | -5,2 | 4,7 | 0,0 | 0,0 | -2,8 | 0,0 | 0,1 |
| m-Xylène | 108-38-3 | 159,3 | 0 | 28,1 | 3,0 | 9,2 | 2,3 | 3,7 | 0,0 | 0,0 | -2,5 | 0,4 | 0,6 |

| Solvant | CAS | M ₀ | M ₁ | M ₂ | M ₃ | M ₄ | M ₅ | M ₆ | M ₁ ^a | M ₂ ^b | G1 | G2 | G3 |
|--|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|------|------|------|
| o-Xylène | 95-47-6 | 156,1 | 0 | 28,8 | 3,2 | 9,8 | 2,5 | 4,1 | 0,0 | 0,0 | -2,5 | 0,3 | 0,6 |
| p-Xylène | 106-42-3 | 159,6 | 0 | 27,7 | 2,9 | 8,9 | 2,1 | 3,6 | 0,0 | 0,0 | -2,5 | 0,4 | 0,6 |
| Cluster VI : Aprotiques faiblement dipolaires | | | | | | | | | | | | | |
| Aniline | 62-53-3 | 134,9 | 0 | 63,9 | -4,5 | 69,7 | -1,7 | 117,9 | 1,2 | 1,1 | -1,4 | -0,9 | 0,5 |
| Bromoéthane | 74-96-4 | 103,2 | 0 | 26,7 | 2,4 | 11,9 | 1,9 | 6,2 | 0,0 | 0,0 | -2,7 | -0,2 | -0,5 |
| Chloroforme | 67-66-3 | 117,5 | 0 | 26,8 | -21,2 | 31,4 | -40,9 | 56,6 | 0,0 | 1,4 | -2,7 | -1,2 | 0,2 |
| 1,2-Dichloroéthane | 107-06-2 | 117,6 | 0 | 45,7 | -8,8 | 27,1 | -10,6 | 18,7 | 0,0 | 0,0 | -2,5 | -0,4 | 0,0 |
| 1,1-Dichloroéthane | 75-34-3 | 116,3 | 0 | 31,3 | -8,5 | 17,7 | -11,4 | 14,8 | 0,0 | 0,1 | -2,7 | -0,4 | -0,1 |
| 1,2-Dichloroéthylène | 156-59-2 | 111,5 | 0 | 27,2 | -14,0 | 19,6 | -17,8 | 19,8 | 0,0 | 0,1 | -2,8 | -0,5 | -0,2 |
| Dichlorométhane | 75-09-2 | 98,5 | 0 | 32,9 | -15,8 | 25,6 | -22,9 | 27,6 | 0,0 | 0,2 | -2,8 | -0,8 | -0,4 |
| Fluorobenzène | 462-06-6 | 129,2 | 0 | 29,6 | -5,5 | 11,4 | -4,3 | 5,4 | 0,0 | 0,0 | -2,7 | -0,1 | 0,1 |
| Tétrachloroéthane | 79-34-5 | 151,4 | 0 | 38,9 | -27,9 | 41,1 | -49,3 | 64,4 | 0,0 | 1,4 | -2,4 | -1,1 | 1,0 |
| Trichloroéthylène | 79-01-6 | 130,9 | 0 | 18,6 | -10,3 | 13,4 | -14,0 | 16,3 | 0,0 | 0,2 | -2,8 | -0,2 | 0,1 |
| Cluster VII : Amphiprotiques | | | | | | | | | | | | | |
| Alcool benzylique | 100-51-6 | 150,0 | 0 | 66,7 | 10,3 | 95,4 | 29,2 | 211,7 | 2,8 | 1,8 | -0,4 | -0,8 | 0,6 |
| Butan-1-ol | 71-36-3 | 128,1 | 0 | 51,8 | 22,4 | 101,4 | 66,5 | 251,5 | 3,8 | 1,5 | -0,2 | -0,5 | -0,2 |
| | 71-36-3 | 128,4 | 0 | 53,0 | 21,6 | 109,3 | 67,6 | 280,6 | 4,0 | 1,8 | 0,0 | -0,7 | -0,2 |
| Butan-2-ol | 78-92-2 | 125,7 | 0 | 46,9 | 22,5 | 88,6 | 69,0 | 220,3 | 3,5 | 1,1 | -0,5 | -0,3 | -0,4 |
| | 78-92-2 | 125,2 | 0 | 47,5 | 27,6 | 91,6 | 84,0 | 230,2 | 3,8 | 1,0 | -0,3 | -0,1 | -0,5 |
| | 78-92-2 | 125,9 | 0 | 48,0 | 19,3 | 91,9 | 59,2 | 226,8 | 3,5 | 1,4 | -0,4 | -0,5 | -0,3 |
| | 78-92-2 | 124,6 | 0 | 49,4 | 25,6 | 96,2 | 79,0 | 242,5 | 3,8 | 1,2 | -0,2 | -0,3 | -0,4 |
| Cyclohexanol | 108-93-0 | 142,3 | 0 | 50,1 | 25,2 | 99,7 | 77,9 | 251,9 | 3,9 | 1,3 | -0,1 | -0,2 | -0,1 |
| Ethanol | 64-17-5 | 88,1 | 0 | 51,5 | 23,6 | 105,1 | 73,9 | 266,3 | 4,0 | 1,5 | -0,2 | -0,9 | -1,1 |
| | 64-17-5 | 88,3 | 0 | 52,8 | 23,3 | 113,9 | 77,6 | 300,9 | 4,3 | 1,8 | 0,0 | -1,1 | -1,1 |
| Alcool furfurylique | 98-00-0 | 133,1 | 0 | 74,5 | 8,6 | 109,6 | 28,5 | 234,4 | 3,1 | 1,8 | -0,2 | -1,1 | 0,3 |
| | 98-00-0 | 130,8 | 0 | 61,9 | 15,9 | 82,3 | 52,3 | 165,9 | 2,8 | 0,7 | -0,7 | -0,3 | -0,1 |
| Hexan-1-ol | 111-27-3 | 168,3 | 0 | 54,6 | 21,9 | 109,7 | 67,6 | 281,3 | 4,0 | 1,8 | 0,2 | -0,3 | 0,6 |
| Alcool isobutylique | 78-83-1 | 125,3 | 0 | 48,4 | 18,9 | 91,6 | 56,9 | 224,2 | 3,4 | 1,4 | -0,5 | -0,5 | -0,3 |
| | 78-83-1 | 125,4 | 0 | 49,2 | 15,7 | 96,4 | 47,5 | 239,7 | 3,4 | 1,8 | -0,4 | -0,8 | -0,2 |
| 2-Méthylbutan-2-ol | 75-85-4 | 139,6 | 0 | 47,4 | 23,5 | 89,6 | 75,4 | 227,8 | 3,6 | 1,1 | -0,3 | -0,1 | -0,1 |
| | 75-85-4 | 139,8 | 0 | 47,0 | 21,4 | 86,7 | 67,4 | 214,8 | 3,5 | 1,1 | -0,4 | -0,2 | -0,1 |
| 3-Méthylbutan-1-ol | 123-51-3 | 144,3 | 0 | 54,5 | 22,2 | 110,2 | 70,8 | 284,6 | 4,1 | 1,8 | 0,1 | -0,5 | 0,1 |
| Octan-1-ol | 111-87-5 | 208,1 | 0 | 56,1 | 21,9 | 109,2 | 67,2 | 279,0 | 4,0 | 1,8 | 0,3 | 0,1 | 1,4 |
| Pentan-1-ol | 71-41-0 | 148,2 | 0 | 53,7 | 21,7 | 109,1 | 67,2 | 279,6 | 4,0 | 1,8 | 0,1 | -0,5 | 0,2 |
| Pentan-2-ol | 6032-29-7 | 145,5 | 0 | 49,4 | 19,9 | 93,8 | 61,5 | 232,4 | 3,6 | 1,4 | -0,3 | -0,3 | 0,1 |
| Pentan-3-ol | 584-02-1 | 143,5 | 0 | 44,9 | 21,3 | 81,4 | 61,8 | 197,7 | 3,2 | 1,1 | -0,6 | -0,1 | 0,0 |
| Propan-1-ol | 71-23-8 | 108,0 | 0 | 51,4 | 22,4 | 103,0 | 68,1 | 258,7 | 3,8 | 1,6 | -0,2 | -0,8 | -0,7 |
| | 71-23-8 | 108,2 | 0 | 52,4 | 21,5 | 109,6 | 68,0 | 282,1 | 4,0 | 1,8 | -0,1 | -0,9 | -0,6 |
| Propan-2-ol | 67-63-0 | 106,9 | 0 | 51,3 | 25,0 | 104,6 | 80,9 | 269,7 | 4,1 | 1,4 | -0,1 | -0,6 | -0,8 |
| | 67-63-0 | 107,0 | 0 | 49,9 | 25,7 | 97,8 | 80,0 | 245,4 | 3,9 | 1,2 | -0,3 | -0,5 | -0,8 |
| tert-Butanol | 75-65-0 | 123,5 | 0 | 49,4 | 25,5 | 96,3 | 83,4 | 249,5 | 3,8 | 1,1 | -0,2 | -0,3 | -0,5 |
| Cluster VIII : Polaires protiques | | | | | | | | | | | | | |
| Ethanolamine | 141-43-5 | 100,8 | 0 | 67,4 | 47,0 | 126,0 | 154,8 | 314,3 | 5,7 | 0,2 | 0,8 | 0,3 | -1,4 |
| | 141-43-5 | 102,5 | 0 | 88,1 | 61,9 | 229,6 | 305,3 | 871,2 | 8,1 | 2,0 | 3,9 | -0,2 | -2,1 |
| | 141-43-5 | 103,6 | 0 | 92,0 | 58,2 | 231,8 | 280,9 | 822,6 | 8,3 | 2,1 | 3,8 | -0,5 | -1,9 |

| Solvant | CAS | M ₀ | M ₁ | M ₂ | M ₃ | M ₄ | M ₅ | M ₆ | M ₋₁ ^a | M ₋₂ ^b | G1 | G2 | G3 |
|--|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|------|------|------|
| Ethylène glycol | 107-21-1 | 97,8 | 0 | 83,7 | 27,6 | 165,3 | 79,1 | 399,3 | 5,5 | 2,9 | 1,3 | -1,7 | -0,7 |
| | 107-21-1 | 98,1 | 0 | 92,4 | 26,5 | 190,7 | 75,4 | 469,4 | 6,4 | 3,7 | 1,8 | -2,2 | -0,5 |
| Diéthylène glycol | 111-46-6 | 146,9 | 0 | 92,1 | 57,9 | 163,8 | 165,0 | 382,1 | 6,9 | 1,2 | 2,1 | 0,2 | -0,3 |
| | 111-46-6 | 149,4 | 0 | 103,7 | 47,9 | 192,5 | 126,4 | 450,7 | 7,0 | 2,7 | 2,5 | -0,8 | 0,1 |
| | 111-46-6 | 152,3 | 0 | 114,4 | 34,5 | 225,5 | 77,2 | 535,9 | 7,0 | 4,6 | 2,9 | -2,2 | 0,7 |
| Glycérol | 56-81-5 | 121,5 | 0 | 101,3 | 38,6 | 183,8 | 102,5 | 422,6 | 6,5 | 2,6 | 2,0 | -1,2 | -0,3 |
| | 56-81-5 | 121,8 | 0 | 102,2 | 37,2 | 195,8 | 99,7 | 471,6 | 6,7 | 3,2 | 2,2 | -1,6 | -0,2 |
| | 56-81-5 | 125,4 | 0 | 128,8 | 30,4 | 258,2 | 78,6 | 614,0 | 8,2 | 5,3 | 3,5 | -3,0 | 0,3 |
| | 56-81-5 | 122,4 | 0 | 113,9 | 44,0 | 228,6 | 131,8 | 567,1 | 8,2 | 3,6 | 3,2 | -1,7 | -0,3 |
| | 56-81-5 | 125,1 | 0 | 130,0 | 31,2 | 266,2 | 90,0 | 643,1 | 8,6 | 5,4 | 3,7 | -3,0 | 0,2 |
| | 56-81-5 | 126,6 | 0 | 120,4 | 23,2 | 237,0 | 58,4 | 559,2 | 7,1 | 5,0 | 2,9 | -2,9 | 0,4 |
| | 56-81-5 | 125,3 | 0 | 118,8 | 24,3 | 232,1 | 60,3 | 541,1 | 7,1 | 4,8 | 2,8 | -2,8 | 0,3 |
| | 56-81-5 | 123,7 | 0 | 116,3 | 23,6 | 237,4 | 52,4 | 586,6 | 7,1 | 5,2 | 2,9 | -3,0 | 0,3 |
| | 56-81-5 | 124,4 | 0 | 117,2 | 21,4 | 227,0 | 49,6 | 528,1 | 6,7 | 4,9 | 2,6 | -2,9 | 0,4 |
| | 56-81-5 | 124,3 | 0 | 116,9 | 21,8 | 226,4 | 49,3 | 527,5 | 6,6 | 4,8 | 2,6 | -2,9 | 0,4 |
| Méthanol | 67-56-1 | 67,6 | 0 | 53,2 | 22,3 | 115,7 | 72,9 | 301,4 | 4,3 | 1,9 | -0,1 | -1,4 | -1,5 |
| 2-Méthoxyéthanol | 109-86-4 | 119,4 | 0 | 62,7 | 42,2 | 107,4 | 112,7 | 248,9 | 4,5 | 0,7 | 0,3 | 0,1 | -0,7 |
| N-Méthylacétamide | 79-16-3 | 116,7 | 0 | 79,0 | 52,2 | 167,8 | 172,5 | 441,3 | 7,4 | 1,6 | 2,0 | -0,2 | -1,1 |
| N-Méthylformamide | 123-39-7 | 97,3 | 0 | 77,2 | 38,0 | 155,4 | 117,8 | 375,9 | 6,3 | 2,1 | 1,3 | -1,0 | -1,0 |
| Tétraéthylène glycol | 112-60-7 | 255,5 | 0 | 145,7 | 110,6 | 255,7 | 298,4 | 598,7 | 11,6 | 1,3 | 5,8 | 2,0 | 1,2 |
| | 112-60-7 | 256,6 | 0 | 164,0 | 116,2 | 315,1 | 324,0 | 776,5 | 13,8 | 2,7 | 7,3 | 1,2 | 1,2 |
| | 112-60-7 | 257,9 | 0 | 182,4 | 121,8 | 374,2 | 350,1 | 953,6 | 15,9 | 4,1 | 8,8 | 0,5 | 1,3 |
| | 112-60-7 | 253,8 | 0 | 131,9 | 89,8 | 214,5 | 227,2 | 474,8 | 8,8 | 1,3 | 4,3 | 1,6 | 1,6 |
| | 112-60-7 | 256,7 | 0 | 142,9 | 78,1 | 244,2 | 182,5 | 546,5 | 8,9 | 3,0 | 4,7 | 0,4 | 2,1 |
| | 112-60-7 | 253,5 | 0 | 146,5 | 79,3 | 252,4 | 187,6 | 565,7 | 9,3 | 3,1 | 4,9 | 0,3 | 2,1 |
| | 112-60-7 | 257,5 | 0 | 154,0 | 66,4 | 275,5 | 139,6 | 624,2 | 9,0 | 4,6 | 5,1 | -0,8 | 2,6 |
| Triéthylène glycol | 112-27-6 | 201,9 | 0 | 118,7 | 83,0 | 207,6 | 226,1 | 481,8 | 9,1 | 1,3 | 3,9 | 1,1 | 0,5 |
| | 112-27-6 | 202,2 | 0 | 137,2 | 89,7 | 269,3 | 257,4 | 670,6 | 11,4 | 2,7 | 5,4 | 0,4 | 0,5 |
| | 112-27-6 | 200,2 | 0 | 112,8 | 74,0 | 190,8 | 195,2 | 431,7 | 7,9 | 1,3 | 3,2 | 0,9 | 0,6 |
| | 112-27-6 | 200,8 | 0 | 115,9 | 73,1 | 195,8 | 193,8 | 443,8 | 8,1 | 1,5 | 3,3 | 0,8 | 0,7 |
| | 112-27-6 | 199,0 | 0 | 144,8 | 78,6 | 284,3 | 227,3 | 701,6 | 11,4 | 3,6 | 5,5 | -0,4 | 0,7 |
| | 112-27-6 | 200,8 | 0 | 143,2 | 69,6 | 272,9 | 183,4 | 650,1 | 10,2 | 3,9 | 5,0 | -0,8 | 1,1 |
| | 112-27-6 | 205,2 | 0 | 134,5 | 50,9 | 251,3 | 109,2 | 580,8 | 8,1 | 4,6 | 4,0 | -1,5 | 1,7 |
| Triméthylène glycol | 504-63-2 | 114,0 | 0 | 76,5 | 37,9 | 162,3 | 114,1 | 434,1 | 6,0 | 2,5 | 1,5 | -1,0 | -0,7 |
| | 504-63-2 | 119,5 | 0 | 98,8 | 34,4 | 210,8 | 104,1 | 530,6 | 7,3 | 3,9 | 2,6 | -2,0 | -0,3 |
| Propylène glycol | 57-55-6 | 116,6 | 0 | 79,6 | 28,7 | 151,0 | 79,9 | 358,0 | 5,2 | 2,4 | 1,0 | -1,2 | -0,4 |
| | 57-55-6 | 116,5 | 0 | 79,9 | 29,6 | 158,2 | 84,8 | 389,1 | 5,5 | 2,6 | 1,2 | -1,3 | -0,4 |
| | 57-55-6 | 117,1 | 0 | 89,4 | 22,8 | 179,3 | 62,6 | 427,8 | 5,8 | 3,6 | 1,5 | -2,0 | -0,1 |
| Cluster IX : Composés organiques acides | | | | | | | | | | | | | |
| Acide acétique | 64-19-7 | 92,3 | 0 | 72,0 | -3,3 | 131,4 | -59,2 | 323,8 | 2,0 | 3,8 | -0,4 | -3,0 | 0,1 |
| m-Crésol | 108-39-4 | 149,9 | 0 | 64,1 | -19,8 | 95,6 | -84,8 | 236,5 | 0,8 | 3,5 | -1,2 | -2,4 | 1,4 |
| Phénol | 108-95-2 | 131,1 | 0 | 64,4 | -23,4 | 97,5 | -92,9 | 244,9 | 0,7 | 3,6 | -1,3 | -2,8 | 1,1 |
| Acide trifluoroacétique | 76-05-1 | 113,7 | 0 | 64,9 | -65,0 | 170,0 | - | 649,9 | 0,1 | 7,0 | -1,0 | -6,2 | 1,8 |
| 2,2,2-Trifluoroéthanol | 75-89-8 | 108,7 | 0 | 59,1 | -23,3 | 99,9 | 297,3 | 238,0 | 1,3 | 3,1 | -1,3 | -2,6 | 0,4 |
| | 75-89-8 | 108,8 | 0 | 61,4 | -25,8 | 103,2 | -80,0 | 246,0 | 1,2 | 3,5 | -1,3 | -2,9 | 0,5 |

| Solvant | CAS | M ₀ | M ₁ | M ₂ | M ₃ | M ₄ | M ₅ | M ₆ | M ₋₁ ^a | M ₋₂ ^b | G1 | G2 | G3 |
|--|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|-----|------|------|
| Cluster X : Polaires structurés | | | | | | | | | | | | | |
| Formamide | 75-12-7 | 76,7 | 0 | 88,3 | 16,0 | 179,6 | 59,3 | 416,6 | 5,8 | 3,6 | 1,3 | -2,5 | -0,9 |
| Eau | 7732-18-5 | 43,1 | 0 | 75,3 | 13,1 | 181,0 | 74,8 | 488,9 | 5,8 | 3,9 | 1,2 | -2,9 | -1,7 |

a) M_{-1} correspond à la valeur HB_{acc3} calculée par COSMOtherm. **b)** M_{-2} correspond à la valeur HB_{don3} calculée par COSMOtherm.

Ici, nous avons généré les σ -moments grâce à COSMOtherm (version C30_1301) pour les 153 solvants organiques classiques proposés par Gramatica *et al.*⁹⁰. Chaque solvant est caractérisé par 9 descripteurs (M_{-2} , M_{-1} , M_0 , M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 , M_6). Cet ensemble de 1377 données est traité par analyse en composantes principales à l'aide du logiciel JMP (version 9.0.2). Les résultats de cette analyse multivariée permettent d'établir le graphique de décroissance des valeurs propres (aussi appelé graphique des éboulis) présenté dans la Figure 25 sur lequel a été reportée l'inertie cumulée en fonction du nombre de composantes principales.

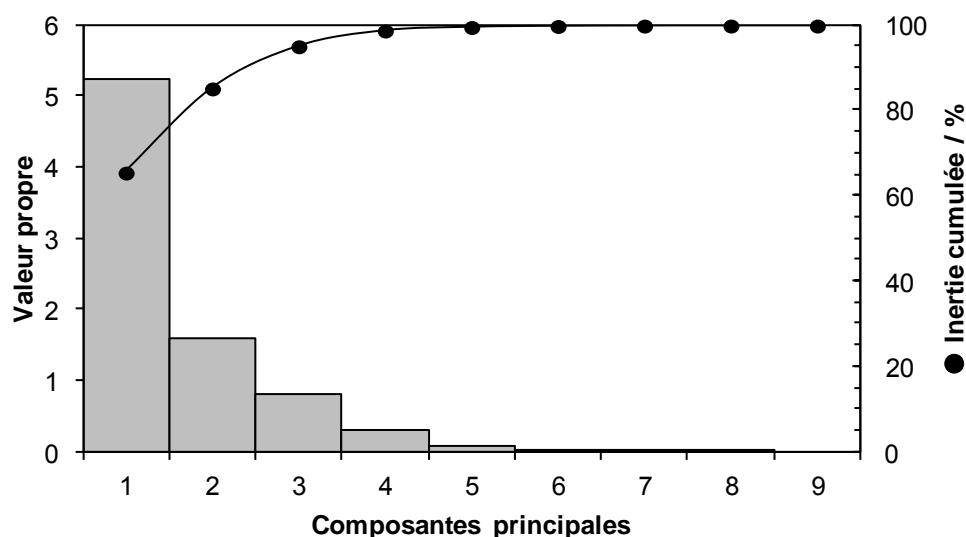


Figure 25. Graphique des éboulis (barres grises) et inertie cumulée (courbe noire) résultant de l'analyse en composantes principales des 153 solvants caractérisés par leurs 9 descripteurs (σ -moments).

L'inertie relative à chacune des composantes principales, G_i , ainsi que l'inertie cumulée sont reportées dans le Tableau 16. Au-delà de 4 composantes, l'inertie cumulée ne varie presque plus et est supérieure à 99%. On observe cependant un point d'inflexion dès la troisième composante principale, ce qui permet de suggérer que 3 axes donnent une représentation pertinente. Ainsi, un espace tridimensionnel permettra-t-il ici de donner plus de 95% de l'information. L'ensemble des plans de projection bidimensionnels uniques sera représenté par $\binom{3}{2}$ soit 3 vues.

Tableau 16. Inertie et inertie cumulée de chacune des composantes principales issues de l'analyse de la matrice des 153 solvants x 9 descripteurs.

| Gi | Inertie (%) | Inertie cumulée (%) |
|-----------|--------------------|----------------------------|
| 1 | 65,53 | 65,53 |
| 2 | 19,73 | 85,26 |
| 3 | 9,89 | 95,14 |
| 4 | 3,69 | 98,83 |
| 5 | 0,82 | 99,65 |
| 6 | 0,24 | 99,89 |
| 7 | 0,10 | 99,99 |
| 8 | 0,01 | 100,00 |
| 9 | 0,00 | 100,00 |

Les cercles de corrélation variables-facteurs sont donnés dans la Figure 26. Une telle représentation permet d'identifier les variables importantes pour chacun des axes issus de l'analyse en composantes principales. Ainsi, plus la variable est proche du cercle unité, plus celle-ci est riche en information pour interpréter l'axe qui la porte. On peut constater que M_1 n'est jamais une variable représentative. En effet, ce σ -moment est nul pour toutes les espèces non chargées, ce qui est le cas des 153 solvants considérés. L'axe G1 contient l'essentiel de l'information : son inertie est de 65,5%. Il est faiblement corrélé à plusieurs moments : M_{-2} , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 et M_6 , autrement dit, il représente le σ -potentiel dans son intégralité. L'axe G2 détient environ 20% de l'information. Il est fortement anti-corrélé à M_{-1} , c'est-à-dire à l'aspect donneur de liaison hydrogène du solvant. Il est également corrélé à M_0 et M_3 – l'aire de la σ -surface et l'asymétrie du σ -profil respectivement – et M_5 dont le sens physique n'est pas élucidé. L'axe G3 représente environ 10% de l'information. Il est porté par M_0 , c'est-à-dire l'aire de la σ -surface. Cette aire est représentative du volume molaire du solvant.

L'ACP donne donc ici 3 axes globalement interprétables de la façon suivante :

- G1 représente l'ensemble du σ -potentiel. Cela revient à classer sur une seule échelle l'ensemble des formes de σ -potentiel identifiées par Durand *et al.*¹⁶.
- G2 représente l'aspect opposé au donneur de liaison hydrogène.
- G3 représente le volume molaire.

A la suite cette procédure, un partitionnement de données a été effectué de manière à obtenir 10 familles permettant de classer chaque solvant. Les 10 clusters obtenus et leur population sont donnés dans le Tableau 15 et ont été baptisés en reprenant la nomenclature utilisée dans la thèse de Moity⁹.

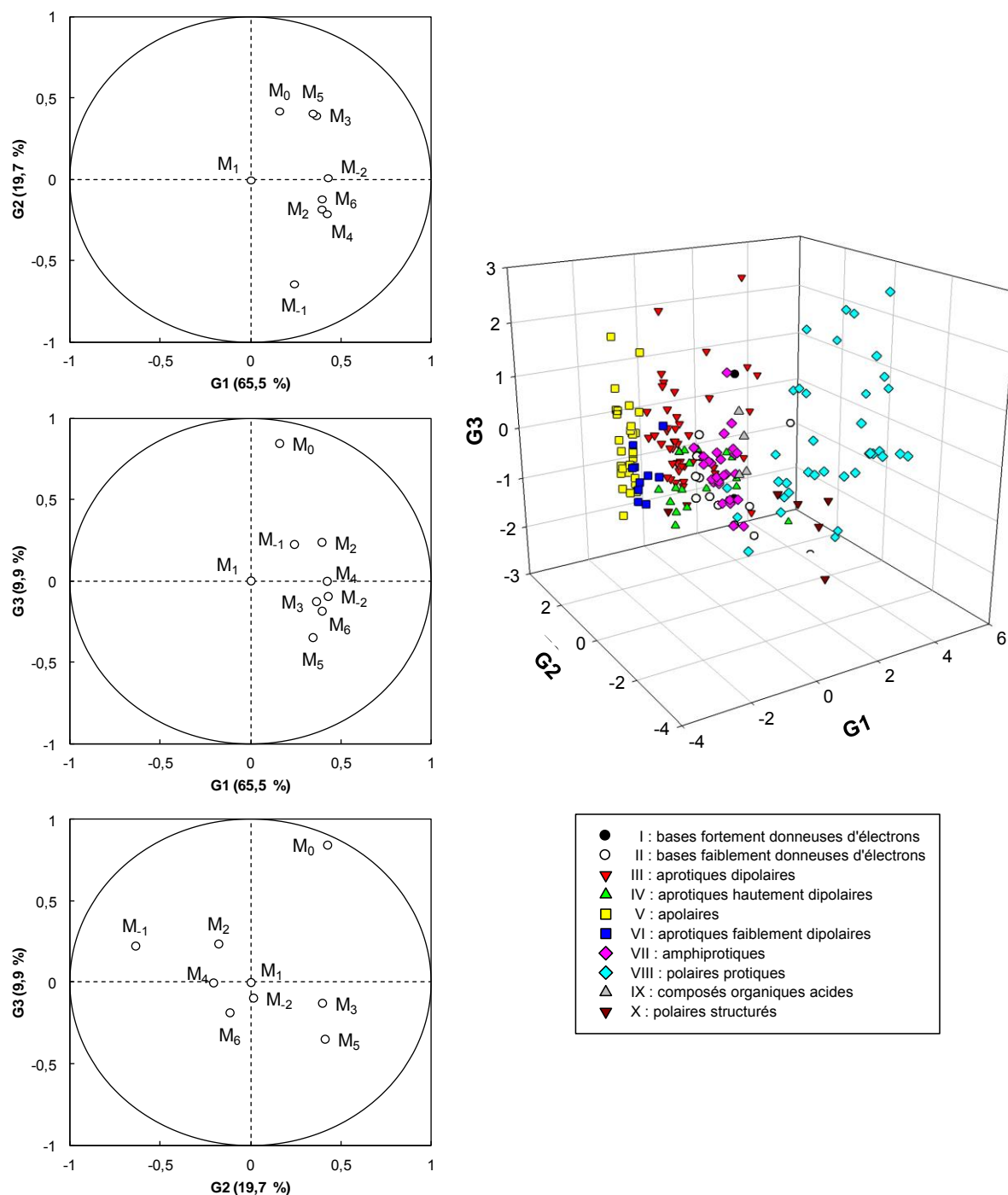


Figure 26. Cercles de corrélation donnant les variables σ -moments en fonction des trois premières composantes principales sélectionnées (gauche) et représentation tridimensionnelle des scores correspondants (droite).

Les projections des graphiques des scores relatifs sont représentés Figure 27. Les 153 solvants y sont représentés par des couleurs associées aux 10 clusters définis par Moity *et al.*⁸⁹. La projection dans le plan (G1 ; G2) permet de conserver les clusters, validant ainsi la méthode. La localisation des clusters selon l'axe G2 est cohérente. On retrouve pour des valeurs presque nulles de G2, le cluster des solvants apolaires (V) et celui des composés halogénés asymétriques (VI). Les valeurs négatives de G2 correspondent aux solvants donneurs d'hydrogène et sont

effectivement associées aux clusters VII (amphiprotiques), VIII (polaires protiques), IX (acides organiques) et X (polaires structurés). Les valeurs positives de G2 sont liées aux solvants les moins susceptibles d'engager un proton dans une liaison hydrogène : clusters I (bases fortement donneuses d'électrons), II (bases faiblement donneuses d'électrons), III (aprotiques dipolaires) et IV (aprotiques fortement dipolaires). De même, les positionnements selon l'axe G3 sont effectivement corrélés avec le volume molaire. On retrouve par exemple G3 = 0,46 pour le n-hexane et G3 = 2,41 pour l'éther dibenzyle. Cependant, les valeurs négatives sont plus difficilement intelligibles.

Après un examen détaillé des différents clusters, il s'avère que la structure est globalement très similaire à la classification de Moity⁸⁹. Cela permet donc de valider l'usage des σ -moments comme descripteurs des solvants. Toutefois, 24 solvants sont classés dans des familles différentes de celles proposées par Moity. L'ensemble des différences est listé dans le Tableau 17. En particulier, le cluster des bases fortement donneuses d'électrons se voit essentiellement basculé dans le cluster des bases faiblement donneuses d'électrons en raison de la spécificité de la triéthylamine et de la tributylamine pour qui le σ -profil s'étend au-delà de 3 e.nm⁻². En dehors de cette modification de structure de la classification, l'ensemble des changements proposés semble cohérent avec les structures des molécules. Seul le benzonitrile aurait pu avantageusement rester dans le cluster des solvants aprotiques faiblement dipolaires.

Tableau 17. Liste des solvants appartenant à des clusters différents selon qu'ils soient classés en fonction de leurs σ -potentiels (approche de Moity) ou par leurs σ -moments (approche développée dans cette thèse).

| Solvant | Cluster proposé par Moity | Cluster attribué ici |
|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| n-Butylamine | Base fortement donneuse d'électrons | Base faiblement donneuse d'électrons |
| Diéthylamine | Base fortement donneuse d'électrons | Base faiblement donneuse d'électrons |
| n-Propylamine | Base fortement donneuse d'électrons | Base faiblement donneuse d'électrons |
| Pipéridine | Base fortement donneuse d'électrons | Base faiblement donneuse d'électrons |
| Pyrrolidine | Base fortement donneuse d'électrons | Base faiblement donneuse d'électrons |
| Acétone | Base faiblement donneuse d'électrons | Aprotique fortement dipolaire |
| Quinoline | Base faiblement donneuse d'électrons | Aprotique dipolaire |
| Tétrahydrofurane | Base faiblement donneuse d'électrons | Aprotique dipolaire |
| Triéthylène glycol | Base faiblement donneuse d'électrons | Polaire protique |
| 1,4-Dioxane | Aprotique dipolaire | Aprotique fortement dipolaire |
| Formiate d'éthyle | Aprotique dipolaire | Aprotique fortement dipolaire |
| Acétate de méthyle | Aprotique dipolaire | Aprotique fortement dipolaire |
| N-Méthylacétamide | Aprotique fortement dipolaire | Aprotique dipolaire |
| N-Méthylformamide | Aprotique fortement dipolaire | Aprotique dipolaire |
| Bromoéthane | Apolaire | Aprotique faiblement dipolaire |
| Fluorobenzène | Apolaire | Aprotique faiblement dipolaire |
| Phénétol | Apolaire | Aprotique dipolaire |
| Trichloroéthylène | Apolaire | Aprotique faiblement dipolaire |
| Anisole | Aprotique faiblement dipolaire | Aprotique dipolaire |
| Benzonitrile | Aprotique faiblement dipolaire | Aprotique dipolaire |
| Nitrobenzène | Aprotique faiblement dipolaire | Aprotique dipolaire |
| Nitroéthane | Aprotique faiblement dipolaire | Aprotique fortement dipolaire |
| Nitrométhane | Aprotique faiblement dipolaire | Aprotique fortement dipolaire |
| Tétraéthylène glycol | Amphiprotique | Polaire protique |

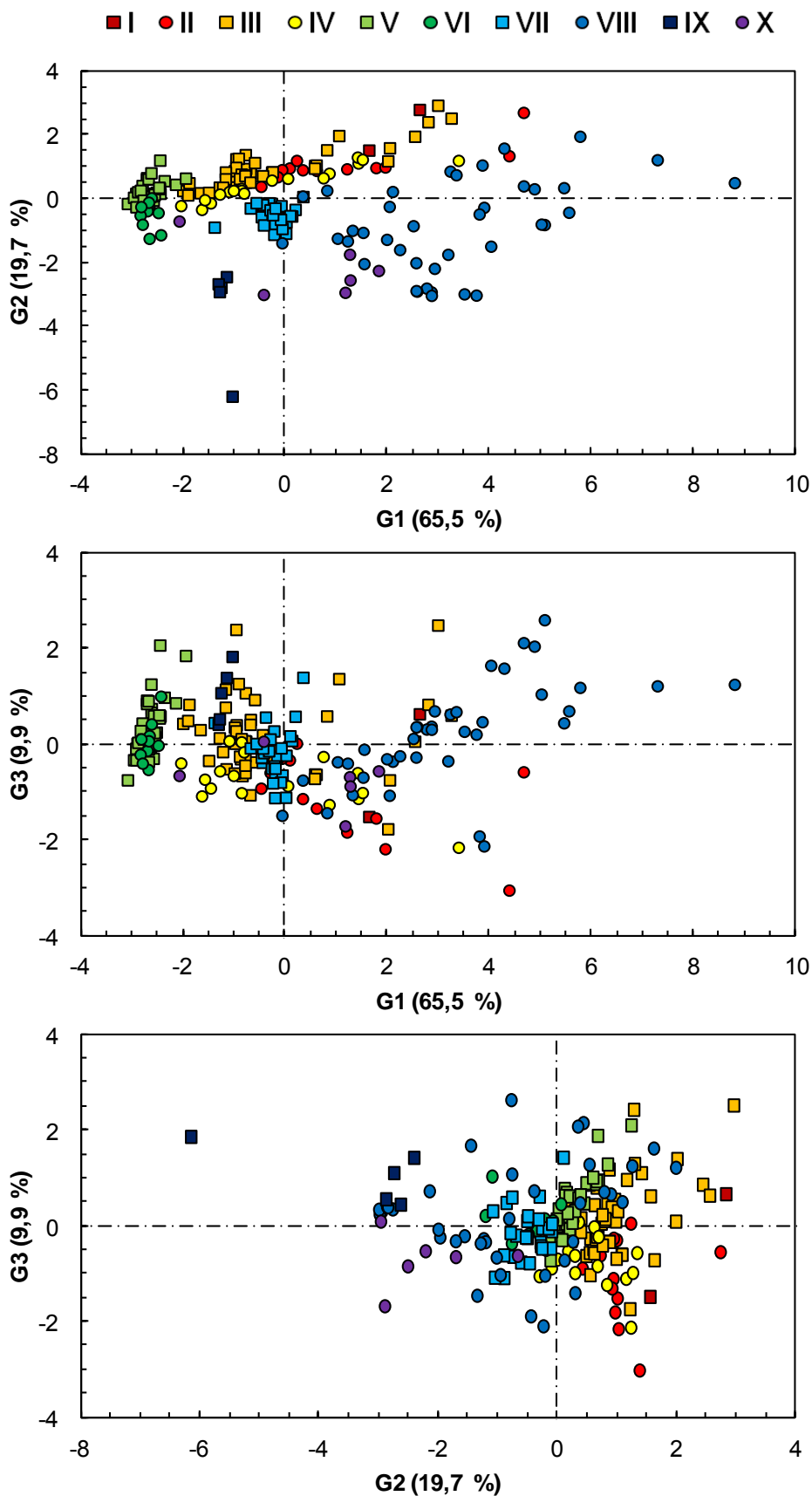


Figure 27. Graphique des scores de l'ACP sur les σ -moments, les solvants étant identifiés par leur cluster d'appartenance attribué par Durand. I = bases fortement donneuses de paires d'électrons, II = bases faiblement donneuses de paires d'électrons, III = aprotiques dipolaires, IV = aprotiques hautement dipolaires, V = apolaires, VI = aprotiques faiblement dipolaires, VII = amphiprotiques, VIII = polaires protiques, IX = composés organiques acides, X = polaires structurés.

2.3) Classement des solvants selon leur pouvoir solubilisant

Les solutions non idéales sont généralement étudiées au travers de leur différence par rapport aux solutions idéales. Cet écart à l'idéalité est associé au coefficient d'activité γ , paramètre incontournable du monde du génie chimique⁹⁴. Cette section vise à expliciter le calcul du coefficient d'activité réalisé à l'aide de COSMO-RS et son utilisation pour le calcul de la solubilité. Une brève comparaison quantitative avec l'approche de Hansen est ensuite proposée.

2.3.1) Coefficients d'activité et solubilité avec COSMO-RS

Le potentiel chimique du soluté X dans le solvant S , μ_S^X , est obtenu selon l'Équation 44 par intégration du produit du σ -potentiel du solvant, $\mu_S(\sigma)$, avec le σ -profil du soluté, $p^X(\sigma)$ ⁸⁵. Le terme combinatoire $\mu_{comb,S}^X$ permet de prendre en compte les effets de taille et de forme du soluté et du solvant⁹⁵. Ce terme est généralement faible par rapport à l'intégrale⁹⁶ et n'est valable que dans le cas où la différence de taille entre le soluté et le solvant n'excède pas un facteur dix⁸⁶.

$$\mu_S^X = \int_{-\infty}^{+\infty} p^X(\sigma)\mu_S(\sigma)d\sigma + \mu_{comb,S}^X$$

Équation 44.

Plus le potentiel chimique du soluté dans le solvant est faible, meilleure devrait être la solubilisation (cf. Équation 46). Afin d'illustrer la mise en œuvre de l'Équation 44 et son interprétation, le cas de la solubilisation cyclosérine (détaillé dans la section suivante) dans le méthanol et le chloroforme a été choisi. La Figure 28 donne le σ -profil du soluté dont la forme indique l'importante polarité de la cyclosérine ainsi qu'une acidité et une basicité de Lewis marquées. Les deux solvants choisis sont représentés par leur σ -potentiel. Les deux branches négatives de la courbe $\mu_S(\sigma)$ du méthanol indiquent une très forte affinité pour les acides et les bases tandis que le chloroforme présente une allure très différente et caractéristique d'une faible acidité. En négligeant le terme combinatoire, les deux courbes du bas de la Figure 28 donnent le produit du σ -profil du soluté avec le σ -potentiel du solvant. L'aire sous la courbe permet alors de remonter au potentiel chimique, sachant que les zones vertes (négatives) traduisent une contribution favorable à la solubilisation alors les surfaces rouges s'y opposent. La solubilisation de la cyclosérine par le méthanol apparaît donc comme très favorable puisque le potentiel chimique calculé sera très faible. A l'inverse, l'absence d'affinité du chloroforme pour les acides est responsable de sa moins bonne interaction avec la cyclosérine (manifestée par la

surface rouge sur la Figure 28). Le potentiel chimique calculé est donc plus élevé que celui du méthanol. Effectivement, les valeurs de solubilité du Tableau 18 confirment cette analyse.

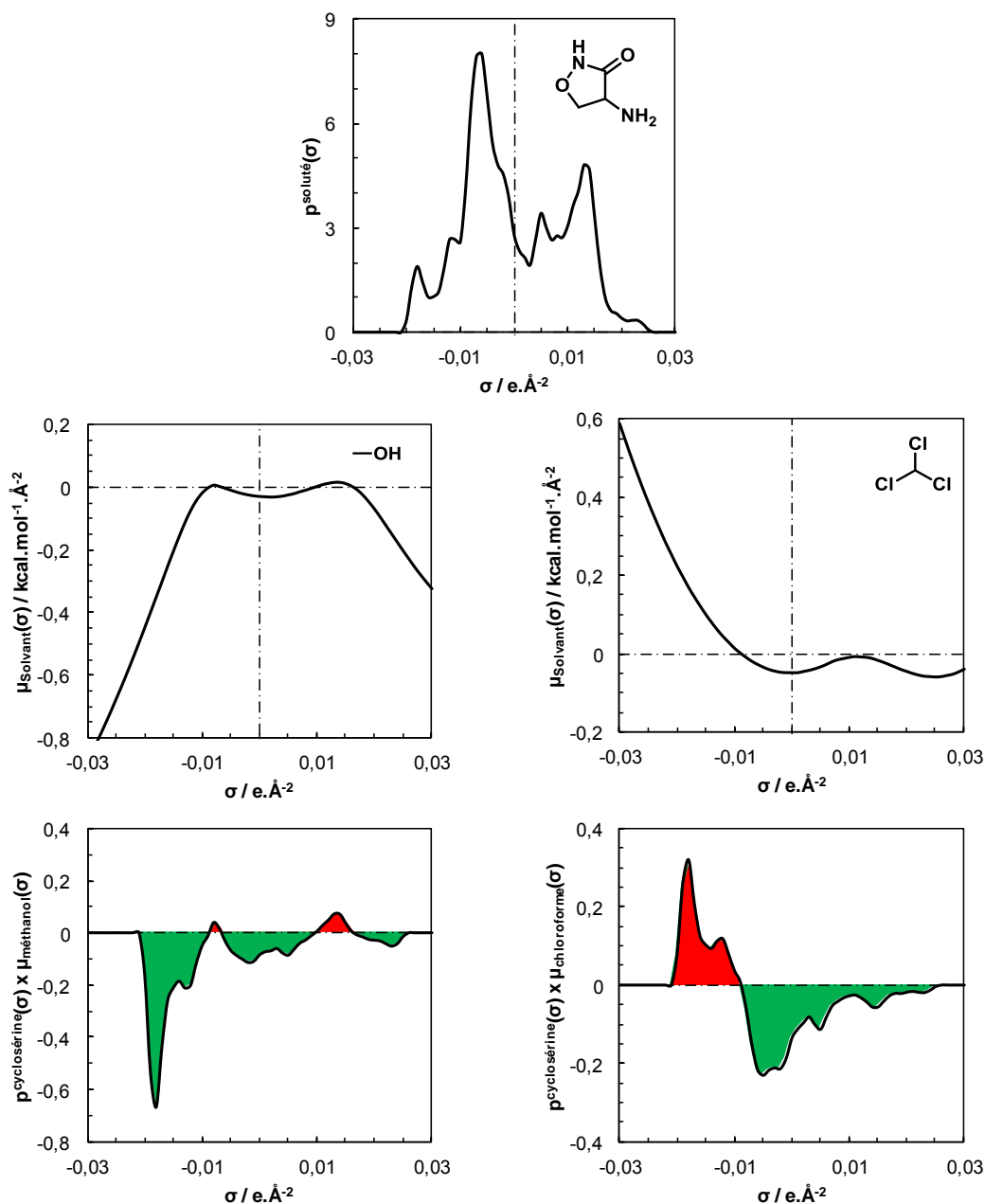


Figure 28. σ -profil de la cyclosérine (haut) et σ -potentiels du méthanol (milieu-gauche) et du chloroforme (milieu-droite). L'interaction soluté-solvant est représentée par le produit des courbes précédentes (bas), les surfaces vertes contribuant à la solubilisation, à l'inverse des surfaces rouges.

Le coefficient d'activité du soluté X, γ_X , est calculé à l'aide de l'Équation 45 à partir de la différence entre le potentiel chimique du soluté X dans la phase liquide L, μ_L^X , et du potentiel du composé X pur, μ_X^X . Cette grandeur est essentielle aux calculs de la solubilité.

$$\ln(\gamma_X) = \frac{\mu_L^X - \mu_X^X}{RT}$$

Équation 45.

La fraction molaire d'un soluté X dans un solvant S, x_S^X , est définie comme le rapport du nombre de moles de soluté dans le solvant avec le nombre de moles total (soluté + solvant). Dans le cadre de l'approche COSMO-RS, la solubilité est calculée selon l'Équation 46 où $\Delta G_{fus,X}$ représente l'enthalpie libre de fusion de X⁹⁷. Cette valeur peut être déterminée expérimentalement par méthodes calorimétriques pour les solides, et est nulle dans le cas des liquides. Dans le cas où la valeur $\Delta G_{fus,X}$ n'est pas connue, une estimation reposant sur un modèle QSPR est possible à l'aide du logiciel COSMOtherm mais donne généralement des résultats de qualité médiocre en raison de la difficulté des méthodes actuelles à appréhender l'état solide.

$$\ln(x_S^X) = \frac{\mu_X^X - \mu_L^X - \max(0, \Delta G_{fus,X})}{RT}$$

Équation 46.

Dans le cas où le composé X peut être considéré comme infiniment dilué dans le solvant S ($x_S^X \ll 1$), alors la phase liquide L peut raisonnablement être assimilée au solvant S : $\mu_L^X = \mu_S^X$. Il est alors possible d'utiliser directement l'Équation 46 en prenant le potentiel chimique du soluté issu de COSMO-RS (Équation 44). Cette hypothèse n'est plus vérifiée dès lors que la quantité de soluté devient significative ($x_S^X \gtrsim 0,01$). En effet, la phase liquide ne doit alors plus être considérée comme étant le solvant pur mais plutôt comme un mélange de solvant et de soluté (à la concentration x_S^X). La fraction molaire est alors obtenue en cherchant la solution d'équilibre de l'Équation 46 par calcul itératif.

Il est possible d'utiliser COSMO-RS pour un calcul direct de solubilité. La qualité des valeurs obtenues dépend directement de la complexité de la structure du soluté. De fait, on compare plus généralement le potentiel chimique du soluté X dans le solvant S. En effet, plus celui-ci est faible, plus l'interaction est forte avec le solvant et donc meilleure devrait être la solubilité. Pour examiner de vastes sets de molécules, l'outil *solvent screening* de COSMOtherm calcule les potentiels chimiques relatifs de X dans les solvants, les uns par rapport aux autres, offrant ainsi un rapide classement des solvants en fonction de leur pouvoir solubilisant respectif.

2.3.2) Comparaison avec les coefficients d'activité issus de l'approche de Hansen

Il est possible de calculer le coefficient d'activité d'un soluté X dans un solvant S à partir du paramètre de Hildebrand⁹⁴, et par extension à partir des paramètres de Hansen (Équation 47). De fait, les paramètres de Hansen peuvent aussi être utilisés pour les calculs de solubilité.

$$\ln(\gamma_X) = \frac{V_X}{RT} \left(4(\delta_{d_S} - \delta_{d_X})^2 + (\delta_{p_S} - \delta_{p_X})^2 + (\delta_{h_S} - \delta_{h_X})^2 \right)$$

Équation 47.

Pour illustrer cette approche, l'exemple de la cyclosérine (Figure 29), antibiotique utilisé pour le traitement de la tuberculose, a été choisi parmi les cas déjà traités dans la littérature. Les données de solubilité sont reportées dans le Tableau 18, face aux calculs réalisés par Frank *et al.*⁹⁸ à l'aide de l'approche de Hansen et ceux d'Eckert et Klamt avec COSMO-RS⁹⁷.

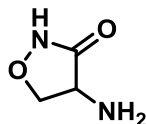


Figure 29. Structure chimique de la cyclosérine.

Les deux méthodes permettent un calcul correct de la solubilité. Les erreurs les plus importantes commises par COSMO-RS apparaissent pour les solvants apolaires : benzène, toluène et cyclohexane. Dans le cas des calculs réalisés à l'aide de l'approche de Hansen, les solubilités de la cyclosérine dans l'eau, le formamide ou encore l'acétate d'isoamyle sont mal décrites. Bien qu'en apparence correcte, la pertinence d'une telle approche quantitative peut être mise en doute. En effet, les paramètres de Hansen du soluté sont déterminés à partir de tests de solubilité sur un ensemble de solvants et contiennent donc intrinsèquement la réponse au problème du calcul de la solubilité, d'où une bonne corrélation. A l'inverse COSMO-RS réalise une prédiction sans aucune donnée de solubilité préalable et offre donc une prédiction plus convaincante.

Tableau 18. Solubilité de la cyclosérine dans 17 solvants à 23 °C.

| Solvant | $-\log(x)^a$ | | |
|--------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------|
| | Expérimental ^b | Hansen ^b | COSMO-RS ^c |
| Eau | 2,45 | 1,37 | 2,60 |
| Alcool benzylique | 2,99 | 2,63 | 3,11 |
| Méthanol | 3,11 | 2,76 | 2,62 |
| Ethylène glycol | 3,08 | 2,91 | 2,66 |
| Pyridine | 3,15 | 2,57 | 2,58 |
| Formamide | 3,20 | 1,49 | 2,49 |
| Acétone | 3,21 | 3,17 | 2,84 |
| Ether diéthylique | 3,33 | 4,84 | 3,59 |
| Butan-2-one | 3,40 | 3,40 | 3,08 |
| Acétate d'éthyle | 3,47 | 3,81 | 3,54 |
| Alcool isoamylique | 3,48 | 3,59 | 3,36 |
| Ethanol | 3,59 | 2,96 | 2,87 |
| Acétate d'isoamyle | 3,99 | 4,35 | 4,07 |
| Chloroforme | 4,28 | 3,73 | 4,90 |
| Benzène | 4,38 | 4,72 | 5,19 |
| Toluène | 4,50 | 4,50 | 5,23 |
| Cyclohexane | 4,54 | 5,38 | 5,33 |

a) x est exprimé en fraction molaire. **b)** Valeurs tirées de Frank *et al.*⁹⁸. **c)** Valeurs proposées par Eckert et Klamt⁹⁷.

3) Exemples applicatifs des approches de Hansen et COSMO-RS pour la caractérisation des solvants

Les approches de Hansen et COSMO-RS permettent de caractériser les solvants par la description des interactions moléculaires qu'ils sont susceptibles d'établir en solution. Cette section vise à illustrer la capacité de ces modèles à résoudre quelques problématiques industrielles liées à l'émergence des solvants verts et à leur besoin d'être valorisés. Pour cela, trois études de cas sont présentées. La première s'attache à caractériser un nouvel agro-solvant, le 1,2,3-triméthoxypropane, par les deux approches. La seconde étude de cas vise à mettre en œuvre le modèle COSMO-RS afin de proposer une application potentielle du solketal, cétal de glycérol récemment passé du statut d'intermédiaire de synthèse à celui de produit de commodité. Enfin, le troisième exemple met principalement en avant l'approche de Hansen pour présenter un cas de substitution de solvant pour l'extraction.

3.1) Caractérisation d'un nouveau biosolvant : le 1,2,3-triméthoxypropane

Le 1,2,3-triméthoxypropane est un nouveau solvant agro-sourcé du portefeuille de Novance⁹⁹, synthétisé par l'équipe du Pr. Lemaire (laboratoire Catalyse Synthèse et Environnement – Université de Lyon). Le 1,2,3-triméthoxypropane est préparé à température ambiante (RT) en une seule étape à partir du glycérol en prenant le sulfate de diméthyle (DMS) comme agent méthylant, la potasse alcoolique (KOH) pour base et l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium (TBAHS) comme catalyseur de transfert de phase¹⁰⁰ (Figure 30). Cette synthèse peut être considérée comme respectueuse de l'environnement puisqu'elle valorise un agro-synthone et n'utilise pas de solvant grâce à la catalyse par transfert de phase. Les paragraphes suivants détaillent les propriétés de ce nouvel agro-solvant en commençant par récapituler les propriétés bionotox et physico-chimiques disponibles dans la littérature avant de s'intéresser aux propriétés solubilisantes de la molécule au travers des approches de Hansen et COSMO-RS.

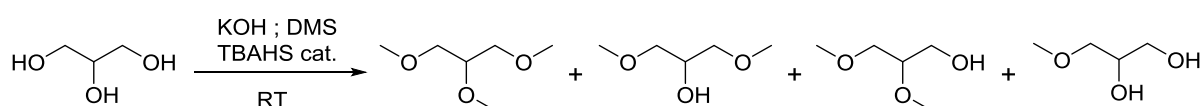


Figure 30. Synthèse du 1,2,3-triméthoxypropane à partir du glycérol par catalyse de transfert de phase. Les dérivés diméthylés du glycérol constituent les sous-produits de cette synthèse ; leur quantité étant très faible lorsque les conditions opératoires sont optimisées.

3.1.1) Synthèse des propriétés bionotox et physico-chimiques du 1,2,3-triméthoxypropane

Un solvant est souvent reconnu comme « vert » dès lors que la preuve est faite de son innocuité pour l'homme et pour l'environnement⁸⁹. De nombreux tests proposés par les normes permettent d'évaluer la toxicité pour l'homme, l'éco-toxicité ou encore la biodégradabilité d'une molécule. Le 1,2,3-triméthoxypropane a ainsi été étudié par Novance selon les lignes directrices de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economique) pour les essais de produits chimiques. Les résultats sont repris des travaux de Marc Sutter¹⁰¹ et synthétisés dans le Tableau 19. Ils permettent de constater que le 1,2,3-triméthoxypropane n'est pas toxique, ne déclenche pas de mutation ni d'effet allergisant. En dépit d'une faible biodégradabilité (6,4% en 28 jours), aucune toxicité n'est détectée sur les organismes aquatiques, qu'il s'agisse d'algues, d'invertébrés ou de poissons. Ces propriétés légitiment l'appellation de solvant vert pour le 1,2,3-triméthoxypropane puisqu'outre sa synthèse à partir d'un agro-synthon, il n'est nocif ni pour l'homme ni pour l'environnement.

Tableau 19. Synthèse des propriétés toxicologiques et écotoxicologiques du 1,2,3-triméthoxypropane.

| | Test | N° Essai OCDE | Résultat | Commentaire |
|-------------------------------------|---|---------------|--|-------------------------|
| Effets sur la santé | Toxicité orale aiguë | 423 | DL ₅₀ (rats) > 2000 mg.kg ⁻¹ | Non toxique |
| | Toxicité cutanée aiguë | 402 | DL ₅₀ (rats) > 2000 mg.kg ⁻¹ | Non toxique |
| | Effet irritant/corrosif aigu sur la peau | 404 | Lapin : pas d'irritation cutanée | |
| | Effet irritant/corrosif aigu sur les yeux | 405 | Lapin : irritation oculaire | |
| | Sensibilisation cutanée | 429 | Négatif | Non allergisant |
| | Mutation réverse sur des bactéries | 471 | Négatif | Non mutagène |
| Effets sur les systèmes biologiques | Algues d'eau douce et cyanobactéries, essai d'inhibition de la croissance | 201 | CE ₅₀ (72 h) > 0,104 g.L ⁻¹ | Non toxique |
| | <i>Daphnia</i> sp., essai d'immobilisation immédiate | 202 | CE ₅₀ (48 h) > 0,112 g.L ⁻¹ | Non toxique |
| | Poisson, essai de toxicité aiguë | 203 | CL ₅₀ (96 h) > 0,104 g.L ⁻¹ | Non toxique |
| Dégradation Accumulation | Biodégradabilité facile | 301 B | 6,4% | Biodégradabilité faible |

Tableau 20. Propriétés physico-chimiques usuelles du 1,2,3-triméthoxypropane.

| Propriété | Valeur pour le 1,2,3-triméthoxypropane |
|---------------------------|---|
| Point d'ébullition | 150 °C |
| Point éclair ^a | 45,5 °C |
| Enthalpie de vaporisation | 30,24 kJ.mol ⁻¹ |
| Densité | 0,943 g.cm ⁻³ |
| Indice de réfraction | 1,4032 |
| Moment dipolaire | 2,219 D |
| Constante diélectrique | 6,838 |

a) D'après les mesures de Sutter et al.¹⁰² selon la norme ISO2719.

Les principales propriétés physico-chimiques du 1,2,3-triméthoxypropane ont été mesurées par Garcia *et al.*¹⁰³ et sont reprises dans le Tableau 20. La mesure du point éclair permet notamment de définir la catégorie d'inflammabilité de la molécule selon le règlement européen CLP (Classification, Labelling, Packaging). Le point éclair est la température minimale pour laquelle la concentration des vapeurs émises est suffisante pour produire une déflagration au contact d'une flamme ou d'un point chaud dans les conditions normalisées, mais insuffisante pour produire la propagation de la combustion en l'absence de la flamme « pilote »¹⁰⁴. Ici, avec un point éclair de 45,5 °C et une température d'ébullition de 150 °C, le 1,2,3-triméthoxypropane se classe dans la catégorie d'inflammabilité 3. Le règlement CLP impose donc l'étiquetage du solvant avec le logo GHS02 représenté au centre de la Figure 31 et la phrase de risque H226. Ces propriétés sont assez similaires à celles du di(2-méthoxyéthyl)éther ($T_{\text{éb}} = 162$ °C et point éclair = 51 °C), isomère de position du 1,2,3-triméthoxypropane, qui est cependant reprotoxique¹⁰⁵.

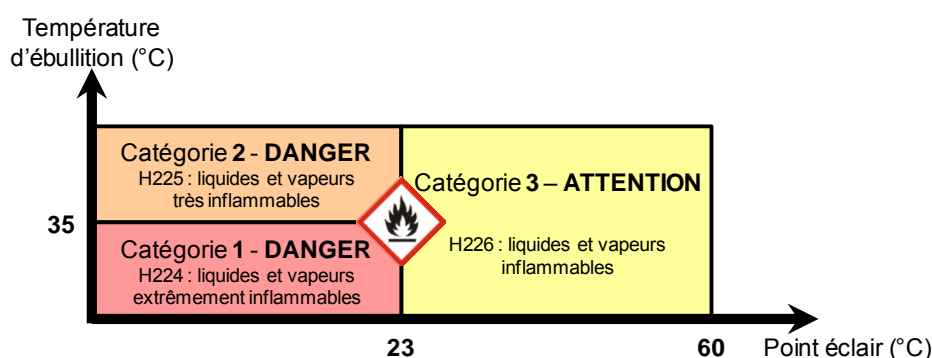


Figure 31. Catégories d'inflammabilité des produits chimiques selon le règlement CLP. Lorsque le point éclair est supérieur à 60 °C, le liquide est considéré non inflammable.

3.1.2) Paramètres de solubilité du 1,2,3-triméthoxypropane

Les paramètres de solubilité du 1,2,3-triméthoxypropane ont été calculés à l'aide des relations présentées dans la section 1.2 de ce chapitre et en utilisant les propriétés physico-chimiques du Tableau 20. On obtient ainsi un paramètre total $\delta_{\text{H}} = 14,1$ MPa^{1/2}, tandis que le

paramètre dispersif, δ_d (calculé en prenant le 3-méthylpentane pour homomorphe) vaut 16,8 MPa^{1/2} et le paramètre de polarité, δ_p , vaut 6,8 MPa^{1/2}. Cependant, le paramètre δ_h ne peut pas être calculé car l'Équation 25 donne $\delta_h^2 = -129,7$. Cette défaillance du calcul invite à utiliser les méthodes prédictives présentées dans la section 1.3 de ce chapitre. Les résultats de l'application de ces méthodes prédictives au cas du 1,2,3-triméthoxypropane sont donnés dans le Tableau 21. D'importantes variations sont constatées notamment pour la prédiction des paramètres δ_p et δ_h . Les paramètres issus de la méthode Y-MB dans sa dernière version seront retenus ici pour le 1,2,3-triméthoxypropane car nous avons démontré dans la section 1.3 de ce chapitre qu'elle apportait généralement les résultats les plus convaincants.

Tableau 21. Paramètres de Hansen prévus pour le 1,2,3-triméthoxypropane selon la méthode de calcul choisie.

| Méthode | δ_d | δ_p | δ_h | δ_H |
|---|------------|------------|----------------|------------|
| Calcul physicochimique | 16,8 | 6,8 | - ^a | 14,1 |
| Contribution de groupes de Hoy | 14,3 | 8,2 | 12,9 | 20,9 |
| Contribution de groupes de Van Krevelen | 14,8 | 3,3 | 7,8 | 17,1 |
| Contribution de groupes de Stefanis | 16,3 | 7,6 | 7,5 | 19,5 |
| Réseaux de neurones Y-MB ^b | 15,8 | 5,7 | 7,5 | 18,4 |

a) La résolution de l'équation permettant le calcul de ce paramètre est impossible ici. **b)** Méthode donnant les paramètres jugés comme étant les plus pertinents d'après l'étude réalisée dans la section 1.3.2 de ce chapitre.

3.1.3) Classification du 1,2,3-triméthoxypropane par COSMO-RS

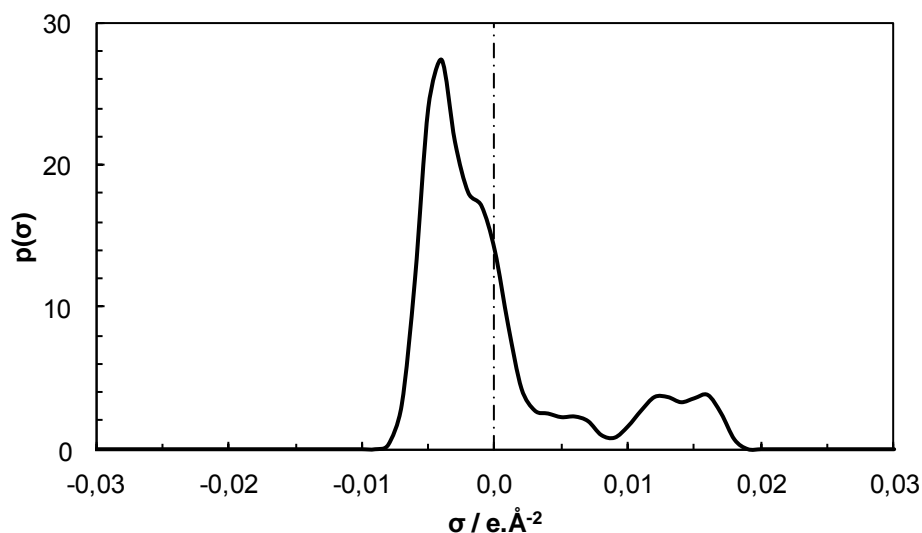


Figure 32. σ -profil du principal conformère du 1,2,3-triméthoxypropane généré par COSMO-RS.

Le 1,2,3-triméthoxypropane a été modélisé et traité par COSMO-RS (niveau BP-TZVP, paramétrisation C30_1301). 9 conformères ont été trouvés, le premier ayant une probabilité de 67%. Le σ -profil de ce conformère – similaire aux autres conformères – est présenté Figure 32.

Le σ -profil est nul pour des densités de charge inférieures à $0,01 \text{ e.Å}^{-2}$ car la molécule ne présente pas de déficit électronique notable. Le caractère donneur d'électron de la molécule est exprimé pour des densités de charges supérieures à $0,008 \text{ e.Å}^{-2}$. Ici, le σ -profil du 1,2,3-triméthoxypropane présente deux maximums locaux de 3,7 et 3,8 à des densités de charge respectives de $0,012 \text{ e.Å}^{-2}$ et $0,016 \text{ e.Å}^{-2}$ correspondant aux doublets électroniques portés par les atomes d'oxygène des éthers. Les densités de charge comprises entre $-0,01 \text{ e.Å}^{-2}$ et $0,01 \text{ e.Å}^{-2}$ révèlent de larges zones peu polaires principalement associées au squelette carboné.

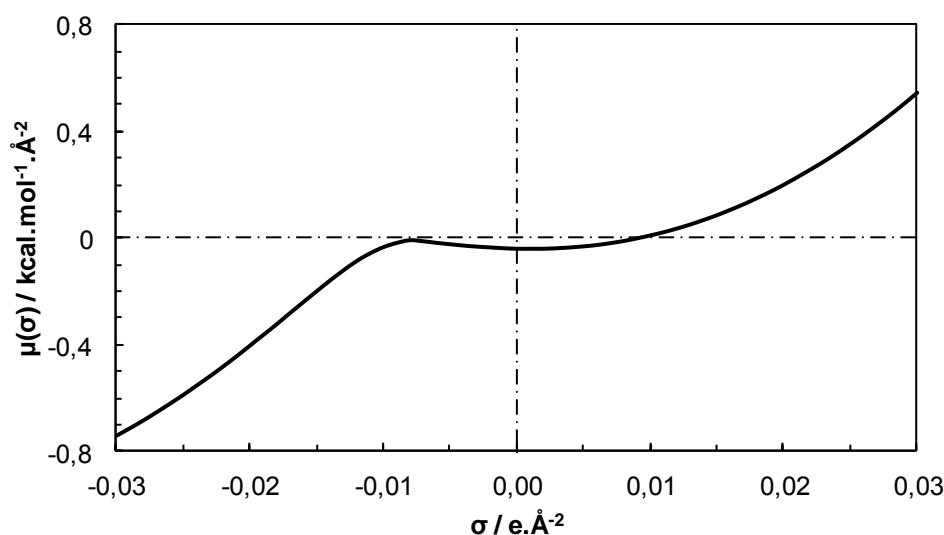


Figure 33. σ -potentiel du 1,2,3-triméthoxypropane généré par COSMO-RS.

Le σ -potentiel du 1,2,3-triméthoxypropane, Figure 33, est négatif pour les densités de charges σ négatives : la molécule possède un caractère donneur d'électron et peut donc interagir avec des donneurs d'hydrogène grâce aux atomes d'oxygène exposés de ses fonctions éthers. À l'inverse, le potentiel est positif pour les densités de charge positives ce qui correspond à l'incapacité de la molécule à se comporter en donneur d'hydrogène conformément à sa structure chimique.

Les coordonnées du 1,2,3-triméthoxypropane dans l'espace COSMO-RS ont été calculées selon la méthodologie de Durand *et al.*¹⁶ (paramétrisation C21_0111) et sont reprises dans le Tableau 23 avec les coordonnées de quelques solvants proches. On trouve $F1 = -0,1$, $F2 = -3,6$, $F3 = -0,6$ et $F4 = -1,0$. Le solvant a été positionné dans les principales projections de l'espace COSMO-RS, Figure 34, par rapport à quelques solvants classiques. En réalisant une analyse de variance sur les clusters définis par Durand *et al.*¹⁶, on assigne le 1,2,3-triméthoxypropane au cluster III, c'est-à-dire à la famille des solvants dipolaires aprotiques dans lequel on retrouve notamment l'acétate de butyle, la méthyl éthyl cétone (MEK), l'éther diéthylique ou encore le diglyme. Les projections de la Figure 34 révèlent également une certaine proximité avec des bases faiblement donneuses d'électrons (Cluster II) telles que la pyridine et le tétrahydrofurane.

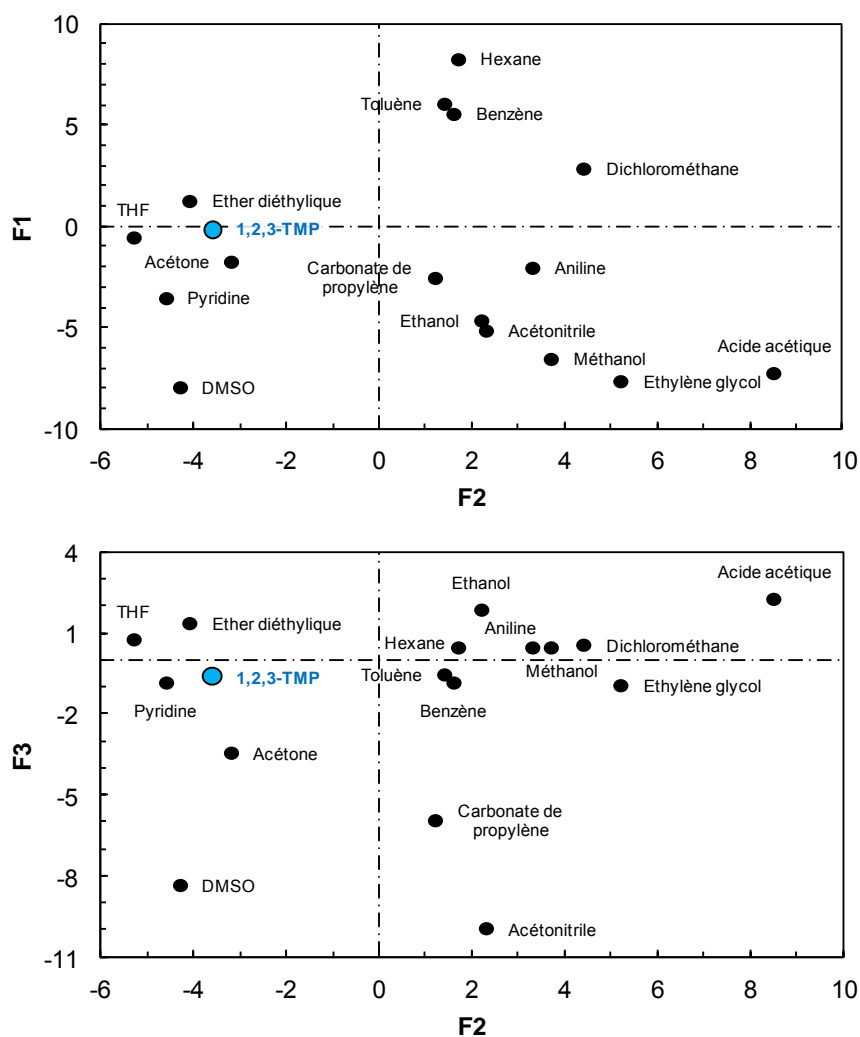


Figure 34. Positionnement du 1,2,3-triméthoxypropane (1,2,3-TMP; bleu) dans les projections de l'espace COSMO-RS.

En appliquant l'approche des σ -moments développée dans la section 2.2.2 de ce chapitre, on calcule les coordonnées suivantes : $G1 = 1,2$, $G2 = 1,6$ et $G3 = 0,4$. Le 1,2,3-triméthoxypropane se positionne donc dans la famille III des solvants aprotiques dipolaires, avec une certaine proximité avec la famille II des bases donneuses de paires d'électrons, en bon accord avec les conclusions tirées de l'analyse selon la méthodologie de Durand.

3.1.4) Exemple de valorisation du 1,2,3-triméthoxypropane en synthèse organique

Les solvants voisins du 1,2,3-triméthoxypropane dans l'espace de Hansen ont été déterminés en calculant les distances (Équation 10) entre les 153 solvants organiques usuels répertoriés par Durand *et al.*¹⁶ et le solvant à caractériser. Quelques uns des plus proches voisins sont donnés dans le Tableau 22 montrant une bonne proximité avec les éthers et esters courts.

Tableau 22. Paramètres de solubilité de Hansen du 1,2,3-triméthoxypropane et solvants proches selon le critère D (unité : MPa^½).

| Solvant | D | δ_d | δ_p | δ_h |
|-------------------------|------|------------|------------|------------|
| 1,2,3-Triméthoxypropane | - | 15,8 | 5,7 | 7,5 |
| Diglyme | 1,10 | 15,7 | 6,1 | 6,5 |
| 1,2-Diméthoxyéthane | 1,27 | 15,5 | 5,2 | 6,5 |
| Acétate de méthyle | 1,62 | 15,5 | 7,2 | 7,6 |
| Tétraglyme | 1,63 | 16,1 | 4,2 | 7,3 |
| Formiate de propyle | 1,88 | 15,5 | 7,1 | 8,6 |
| Tétrahydrofurane | 2,06 | 16,8 | 5,7 | 8,0 |
| Cyclohexanone | 5,39 | 17,8 | 8,4 | 5,1 |

On choisit de déterminer la distance D' entre deux solvants dans l'espace COSMO-RS selon l'Équation 48 où X et Y représentent respectivement le solvant à caractériser et les solvants de comparaison, F1, F2, F3 et F4 sont les composantes principales définissant l'espace COSMO-RS, chaque écart étant pondéré par un coefficient numérique correspondant à l'inertie des composantes principales calculées par Durand *et al.*¹⁶.

$$D' = \sqrt{0,395(F1_Y - F1_X)^2 + 0,344(F2_Y - F2_X)^2 + 0,123(F3_Y - F3_X)^2 + 0,102(F4_Y - F4_X)^2}$$

Équation 48.

Le calcul de distance permet, évidemment, de retrouver les solvants du cluster III à proximité du 1,2,3-triméthoxypropane, et notamment les éthers, esters et cétones identifiées par l'approche de Hansen, les plus proches étant repris dans le Tableau 23. De plus, le critère D' permet de confirmer l'observation des projections (Figure 34) en pointant la proximité avec des solvants de la famille des bases faiblement donneuses d'électrons, et plus particulièrement : le tétrahydrofurane, l'acétone ($D' = 1,49$) ou encore le triéthylène glycol ($D' = 2,06$).

Tableau 23. Coordonnées du 1,2,3-triméthoxypropane dans l'espace COSMO-RS et solvants proches selon le critère D' .

| Solvant | D' | F1 | F2 | F3 | F4 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|
| 1,2,3-Triméthoxypropane | - | -0,1 | -3,6 | -0,6 | -1,0 |
| Cyclohexanone | 0,17 | 0,2 | -3,6 | -0,6 | -1,2 |
| Tétraglyme | 0,23 | -0,1 | -3,3 | -0,4 | -0,7 |
| 1,2-Diméthoxyéthane | 0,30 | -0,4 | -3,5 | -1,1 | -1,4 |
| Pentan-2-one | 0,41 | 0,3 | -3,1 | -0,5 | -0,8 |
| Cyclopentanone | 0,51 | -0,2 | -3,0 | -1,6 | -1,5 |
| Diglyme | 0,73 | 0,8 | -2,9 | -0,3 | -0,5 |
| Tétrahydrofurane | 1,17 | -0,5 | -5,3 | 0,8 | -0,8 |

Bien que différentes, les listes déterminées à l'aide de Hansen (Tableau 22) et de COSMO-RS (Tableau 23) permettent d'établir une proximité entre les propriétés du 1,2,3-triméthoxypropane en tant que solvant avec les éthers courts. L'approche de Hansen propose également une proximité avec les esters courts tandis que l'approche COSMO-RS montre une

grande similarité avec les cétones. Dans les deux cas, le 1,2-diméthoxyétane ou encore le THF apparaissent comme des solvants proches du 1,2,3-triméthoxypropane. Ces solvants sont fréquemment utilisés en synthèse organique et on les retrouve par exemple comme solvants de la réaction de Barbier¹⁰⁶ qui permet la création de liaisons C-C par réaction organométallique en une seule étape.

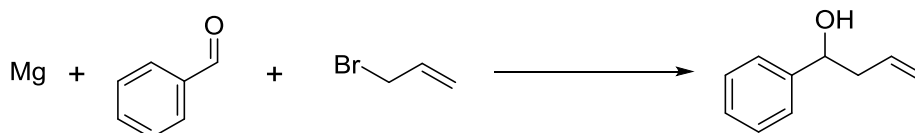


Figure 35. Réaction de Barbier du benzaldéhyde avec le bromure d'allyle en présence de magnésium.

Sutter *et al.* ont tenté de remplacer ces éthers anhydres par le 1,2,3-triméthoxypropane dans la réaction de Barbier du benzaldéhyde avec le bromure d'allyle en présence de magnésium conduisant au 1-phénylbut-3-èn-1-ol (Figure 35)¹⁰⁰. En réalisant cette synthèse à 60 °C sous argon pendant 3 heures, l'alcool est isolé avec un rendement de 70%, montrant les bonnes performances de solvant. Les calculs de proximité réalisés précédemment sont donc validés expérimentalement par cet exemple.

3.2) Recherche du potentiel applicatif d'un agro-solvant, le solketal

La pression des réglementations et la prise de conscience des industriels et des consommateurs des enjeux du développement durable modifient en profondeur les formulations dans tous les domaines d'applications. Les formulations à base de solvants, en particulier, font l'objet de travaux nouveaux afin de les rendre *eco-friendly*. Dans ce contexte de nombreuses molécules alternatives bio-sourcées apparaissent sur le marché répondant aux problématiques liées à REACH, aux émissions COV ou encore à l'étiquetage GHS. Toutefois, il reste essentiel pour ces agro-solvants, aussi verts soient-ils, de trouver des applications dans lesquelles leurs propriétés constitueront un atout réel. L'étude de cas suivante s'attache à proposer une application potentielle à un nouvel agro-solvant, le solketal.

3.2.1) Caractérisation du solketal selon l'approche de Hansen et COSMO-RS

Le solketal est le cétal de glycérol le plus connu. Ce cétal peut être obtenu par réaction de l'acétone avec le glycérol (Figure 36). Cette molécule est utilisée depuis longtemps comme

intermédiaire de synthèse car elle correspond à la forme protégée du glycérol¹⁰⁷. Cependant, son utilisation en tant que solvant est beaucoup plus récente.

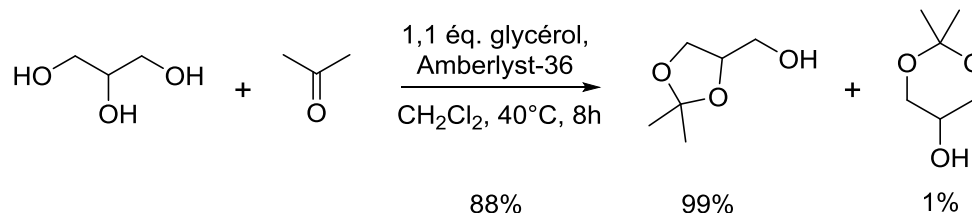


Figure 36. Synth\u00e8se du solketal \u00e0 partir du glyc\u00e9rol.

De la m\u00eame fa\u00e7on que pour le 1,2,3-trim\u00e9thoxyglyc\u00e9rol, les m\u00e9thodes pr\u00e9dictives classiques des param\u00e8tres de Hansen ne concordent pas entre elles pour donner des valeurs de param\u00e8tres de solubilit\u00e9 pour le solketal (Tableau 24). Des diff\u00e9rences consid\u00e9rables sont notamment observ\u00e9es sur le param\u00e8tre δ_h , rappelant la difficult\u00e9 du traitement des liaisons hydrog\u00e8ne dans l'approche de Hansen.

Tableau 24. Param\u00e8tres de solubilit\u00e9 du solketal (en $\text{MPa}^{1/2}$) calcul\u00e9s selon les principaux mod\u00e8les de pr\u00e9diction.

| M\u00e9thode | δ_d | δ_p | δ_h | δ_H |
|--|------------|------------|------------|------------|
| R\u00e9seaux de neurones Y-MB | 16,6 | 7,7 | 12,0 | 21,9 |
| Contribution de groupes de Stefanis-Panayiotou | 17,5 | 8,8 | 13,8 | 24,0 |
| Contribution de groupes de Van Krevelen | 15,6 | 5,9 | 14,3 | 22,0 |
| Contribution de groupes de Hoy | 13,9 | 8,9 | 17,4 | 24,0 |

La difficult\u00e9 \u00e0 caract\u00e9riser le solketal est d'autant plus grande qu'il est susceptible de former une liaison intramol\u00e9culaire dans les solvants apolaires, ce qui affaiblit de fait son caract\u00e8re donneur d'hydrog\u00e8ne. COSMO-RS permet de rendre compte de cette particularit\u00e9. Les σ -profils de deux conform\u00e8res les plus stables du solketal sont trac\u00e9s, Figure 37. Le premier (conform\u00e8re A) poss\u00e8de un relief caract\u00e9ristique pour des valeurs σ inf\u00e9rieures \u00e0 $-0,01 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$ d\u00e9notant sa capacit\u00e9 \u00e0 interagir en tant que donneur d'hydrog\u00e8ne. Cette particularit\u00e9 est absente du conform\u00e8re B car celui-ci r\u00e9alise une liaison hydrog\u00e8ne intramol\u00e9culaire (mat\u00e9rialis\u00e9e, Figure 37, par les pointill\u00e9s bleus). La pr\u00e9dominance de l'un ou l'autre des conform\u00e8res d\u00e9pend du milieu dans lequel il se trouve. Dans l'eau par exemple, le potentiel chimique nettement plus faible du conform\u00e8re A ($\mu = -5,94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) indique que celui-ci est nettement majoritaire. En effet, il peut \u00e9changer des liaisons hydrog\u00e8ne avec ce solvant. \u00c0 l'inverse, aucune liaison hydrog\u00e8ne n'est possible entre le solketal et le n-hexane. Ainsi, les ponts hydrog\u00e8nes intramol\u00e9culaires sont-ils privil\u00e9gi\u00e9s dans le cas du solketal dans le n-hexane ($\mu_{\text{conform\u00e8re B}} = -2,59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ce type de raisonnement permet d'\u00e9valuer rapidement si une mol\u00e9cule est susceptible d'\u00e9tablir des liaisons hydrog\u00e8nes intramol\u00e9culaire et peut \u00eatre utilis\u00e9 dans des cas complexes tels que ceux des mol\u00e9cules pharmaceutiques¹⁰⁸.

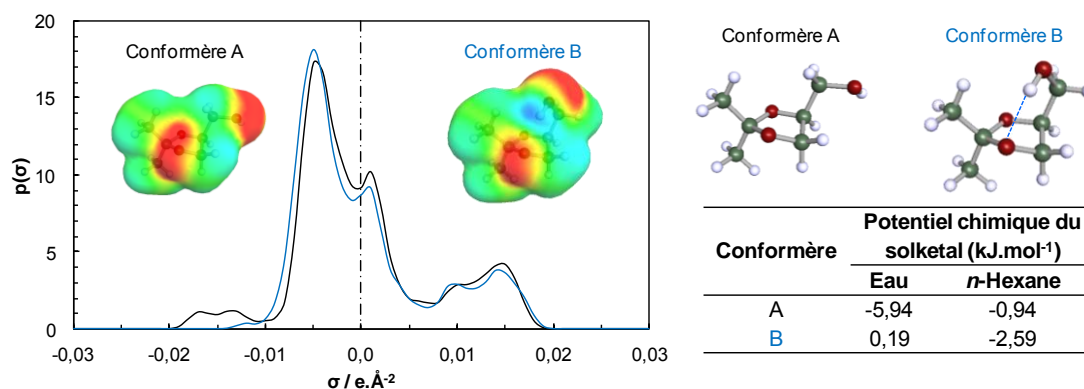


Figure 37. σ -profils de deux conformères du solketal (gauche), l'un d'eux étant capable de réaliser un pont hydrogène intramoléculaire (conformère B, bleu). Le potentiel chimique des conformères dans l'eau et le n-hexane (tableau) permet d'identifier le conformère majoritaire.

Les coordonnées du solketal⁸⁹ dans l'espace COSMO-RS défini par Durand *et al.*¹⁶ sont F1 = -3,1, F2 = 1,1, F3 = 1,1 et F4 = -0,8. Avec de tels paramètres, le solketal se classe parmi la famille des solvants amphiprotiques (cluster VII). Les distances dans cet espace séparant le solketal des 151 solvants de la liste du Durand¹⁶ ont été calculées à l'aide de l'Équation 48. Les voisins proches sont essentiellement des solvants du cluster VII (solvants amphiprotiques) et du cluster VIII (solvants polaires protiques) et plus particulièrement des alcools et des éthers de glycols. 5 d'entre eux sont donnés dans le Tableau 25. Les éthers de glycol sont des solvants généralement polyvalents ce qui justifie leur importante utilisation industrielle. Ainsi, le solketal pourrait-il trouver des applications similaires à cette famille de solvants dont plusieurs membres sont reprotoxiques. Une recherche plus systématique des proximités entre le solketal et les éthers de glycol permet de mettre à jour une similarité intéressante avec le 2-butoxyéthanol, souvent désigné sous l'appellation C₄E₁.

Tableau 25. Coordonnées du solketal dans l'espace COSMO-RS et solvants proches selon le critères de distance D'.

| Solvant | D' | F1 | F2 | F3 | F4 |
|----------------------|------|------|-----|------|------|
| Solketal | - | -3,1 | 1,1 | 1,1 | -0,8 |
| 2-méthoxyéthanol | 0,94 | -4,5 | 1,1 | 0,2 | -0,6 |
| Isopropanol | 1,04 | -3,5 | 1,7 | 2,9 | 1,2 |
| Cyclohexanol | 1,26 | -2,2 | 0,9 | 3,2 | 1,1 |
| Diéthylène glycol | 1,82 | -5,8 | 1,6 | -0,6 | -0,1 |
| Tétraéthylène glycol | 1,87 | -4,2 | 3,8 | 2,9 | 0,2 |

3.2.2) Potentiel de remplacement du 2-butoxyéthanol pour le traitement du cuir

Comme nous venons de la voir, le solketal appartient à la même famille que le 2-butoxyéthanol : les solvants amphiprotiques (cluster VII). La Figure 38 donne leurs σ -potentiels respectifs. La concordance des courbes indique un comportement en tant que solvant similaire et on peut donc raisonnablement supposer que le solketal pourra trouver des applications là où le 2-butoxyéthanol est utilisé.

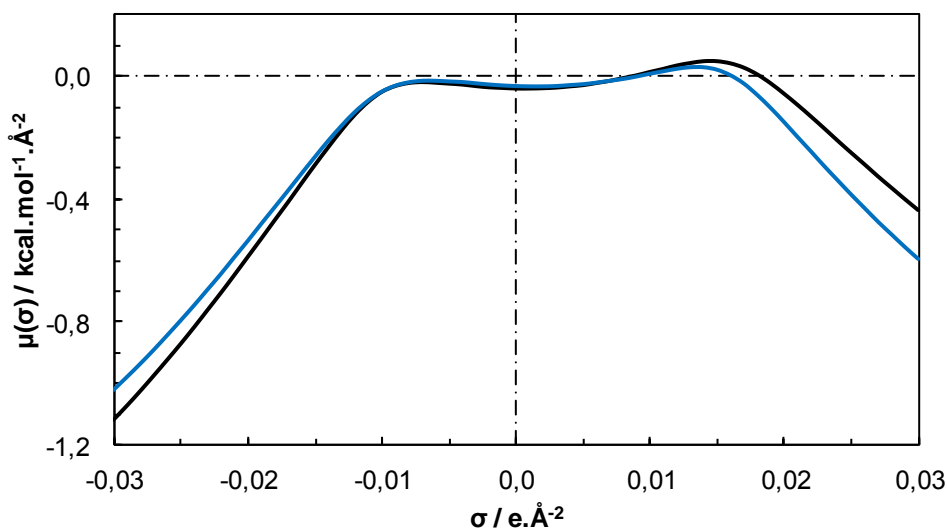


Figure 38. σ -potentiels du solketal (courbe bleue) et du 2-butoxyéthanol (courbe noire) générés à l'aide de COSMOtherm.

Le 2-butoxyéthanol est un liquide incolore, diluable dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques courants (acétone, benzène, éther diéthylique, tétrachlorométhane, *etc.*), à bon pouvoir solubilisant et possédant une vitesse d'évaporation assez faible. Ce solvant est utilisé dans la formulation des laques, encres, vernis constitués de résines alkydes, époxy, phénoliques, de nitrocelluloses ou encore de polystyrènes¹⁰⁹.

Le solketal est donc potentiellement susceptible d'être un solvant utilisable dans le domaine des revêtements. En outre, nous avons constaté sa capacité à solubiliser la nitrocellulose (*cf.* section 1.2.1 du chapitre 2). Le solketal est donc proposé pour une application en revêtement où la solubilisation de la nitrocellulose est courante : le finissage du cuir.

Le tannage est une l'opération qui consiste à transformer les peaux en cuir en leur conférant des propriétés de souplesse, de durabilité, de brillance, de texture et d'uniformité. Le finissage consiste à appliquer successivement trois couches sur le cuir. La première est un primaire d'adhérence qui permet d'accueillir les couches suivantes. La seconde, appelée *basecoat*, est une dispersion de pigments dans des polymères qui permet d'apporter l'épaisseur et la couleur de la finition. Enfin, la troisième couche, appelée *topcoat*, apporte les propriétés finales du cuir et notamment la texture ainsi que la résistance.

Le 2-butoxyéthanol est un solvant largement utilisé pour le finissage du cuir¹¹⁰. Il intervient dans la deuxième ou la troisième couche de revêtement où il joue le rôle d'agent de pénétration favorisant la coloration de la peau par le pigment et où sa faible vitesse d'évaporation permet d'assurer le nivellement et donc l'homogénéité de surface.

Avec un pouvoir solubilisant et une volatilité comparables, tout porte donc à croire que le solketal constitue un parfait remplaçant de l'éther de glycol utilisé pour l'apprêtage du cuir. Cette utilisation serait d'autant plus avantageuse que cet agro-solvant est moins inflammable, de plus faible toxicité et sans odeur particulière (Tableau 26).

Tableau 26. Comparaison de quelques propriétés physico-chimiques et HSE du 2-butoxyéthanol et du solketal.

| Propriété | Solvant | |
|--|-----------------|-----------------|
| | 2-Butoxyéthanol | Solketal |
| Point d'ébullition (°C) | 171 | 182 |
| Point éclair (°C) | 62 | 91 |
| Densité | 0,90 | 1,07 |
| Solubilité dans l'eau à 20 °C | miscible | miscible |
| DL ₅₀ (oral-souris, mg.kg ⁻¹) | 1480 | 7000 |
| Biodégradabilité | Aisément | En milieu acide |
| Odeur | Ethérée | Faible |

Récemment, l'entreprise Rhodia-Solvay a déposé un brevet relatif à l'utilisation des acétals et notamment du solketal en remplacement des éthers de glycol dans le cadre des procédés de tannage¹¹¹. Ce brevet permet de valider l'ensemble de l'approche développée dans la section 3.2 de ce chapitre.

3.3) Remplacement du n-hexane pour l'extraction

Le n-hexane est l'un des solvants incontournables utilisé pour l'extraction des produits naturels et plus particulièrement des huiles végétales à destination de l'industrie agroalimentaire. En effet, son fort pouvoir solubilisant et son faible point d'ébullition (69 °C) sont des atouts pour l'extraction des huiles et le recyclage du solvant. Toutefois, le n-hexane appartient à la liste des Composés Organiques Volatils (COV) et des polluants aériens (HAP). De plus, ce solvant est classé CMR en Europe en raison de sa reprotoxicité. Par conséquent, le remplacement du n-hexane pour l'extraction représente un véritable enjeu industriel d'actualité.

Les terpènes sont souvent proposés en tant qu'alternative au n-hexane pour la récupération des huiles naturelles¹¹². En particulier, Tanzi *et al.* ont montré l'intérêt que présentaient les terpènes pour l'extraction des triglycérides¹¹³ contenus dans l'algue *chlorella vulgaris*. Cette microalgue est un organisme monocellulaire dont l'huile ne peut actuellement être extraite qu'au moyen de solvants (généralement le n-hexane ou mélange chloroforme/méthanol). Cet exemple de substitution par un terpène sera examiné selon les approches de Hansen et COSMO-RS dans les paragraphes suivants.

3.3.1) Positionnement du n-hexane dans l'espace de Hansen

La Figure 39 représente les projections $(\delta_h; \delta_p)$ et $(\delta_h; \delta_d)$ de l'espace de Hansen. Le n-hexane à remplacer y est représenté en rouge entouré par d'autres solvants classiques (noirs) ou verts (verts) afin de les comparer. La détermination de l'emplacement de la fraction lipidique à extraire (bleu) dans l'espace de Hansen est détaillée ci-dessous.

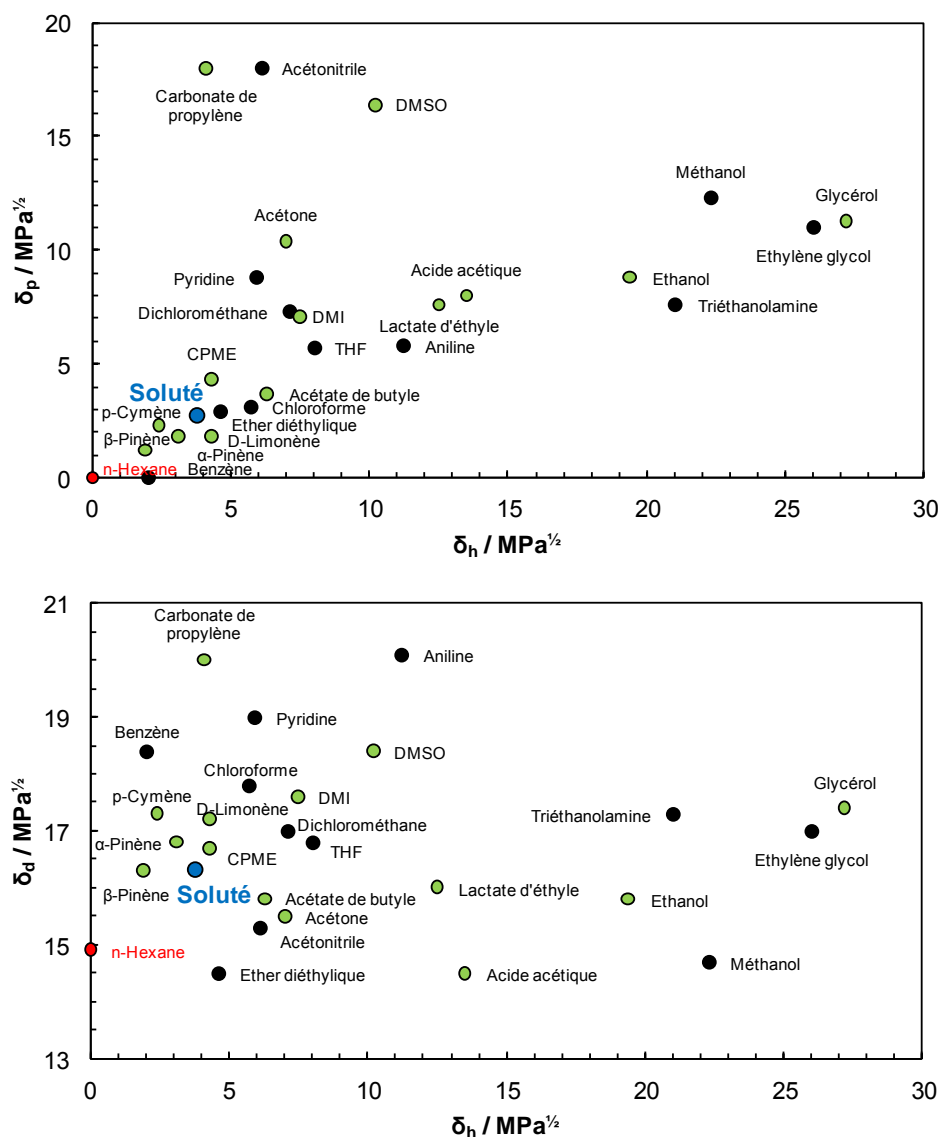


Figure 39. Positionnement du mélange d'esters méthyliques d'acides gras (soluté, bleu), du n-hexane (rouge) et de solvants candidats pour la substitution dans les projections $(\delta_h; \delta_p)$ et $(\delta_h; \delta_d)$ de l'espace de Hansen. Les solvants verts sont indiqués en verts. CPME = méthoxycyclopentane, DMI = diméthyl isosorbide, DMSO = diméthylsulfoxyde, THF = tétrahydrofurane.

D'après les résultats d'extraction obtenus par Tanzi¹¹³ en utilisant la méthode de Bligh et Dyer¹¹⁴, les trois principales chaînes grasses rencontrées dans les fractions lipidiques sont de type palmitique, linoléique et oléique. En ne tenant compte que de ces trois chaînes, les proportions relatives sont 39,2% de chaînes palmitiques, 34,6% de chaînes linoléiques et

26,2% de chaînes oléiques. La fraction lipidique à extraire (soluté) a été modélisée en prenant la moyenne pondérée des trois esters méthyliques correspondants⁴⁰. Le soluté est caractérisé par les paramètres de Hansen dont les valeurs, $\delta_d = 16,3 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p = 2,7 \text{ MPa}^{1/2}$ et $\delta_h = 3,7 \text{ MPa}^{1/2}$, déterminées par le logiciel HSPiP sont typiques des triglycérides⁴³.

La proximité du n-hexane et des terpènes dans l'espace de Hansen confirme le potentiel de substitution de l'alcane par ces agro-solvants. Tous sont situés à une faible distance du soluté et présentent donc un intérêt pour son extraction. D'autres solvants verts aux structures différentes appartenant à la famille des aprotiques dipolaires peuvent également être identifiés tels que l'acétate de butyle ou encore le méthoxycyclopentane (CPME). L'espace de Hansen donne donc un aperçu utile pour résoudre les problèmes de substitution.

3.3.2) Solvent screening

De la même façon que dans la section 3.2 de ce chapitre, chercher les solvants dont les σ -potentiels obtenus à l'aide de COSMO-RS sont les plus proches du solvant à remplacer est un bon moyen d'identifier des molécules candidates. Le n-hexane appartient au cluster V des solvants apolaires¹⁶, caractérisés par un σ -potentiel en forme de parabole convexe qui traduit une incapacité à interagir comme donneur ou accepteur de proton. Le D-limonène, le p-cymène, l' α -pinène et le β -pinène sont des solvants terpéniques courants appartenant au même cluster : leurs σ -potentiels sont de formes similaires (Figure 40) d'où des propriétés solubilisantes attendues comme proches de celles du n-hexane. La ressemblance avec le σ -potentiel du n-hexane est la plus grande dans le cas de l' α -pinène.

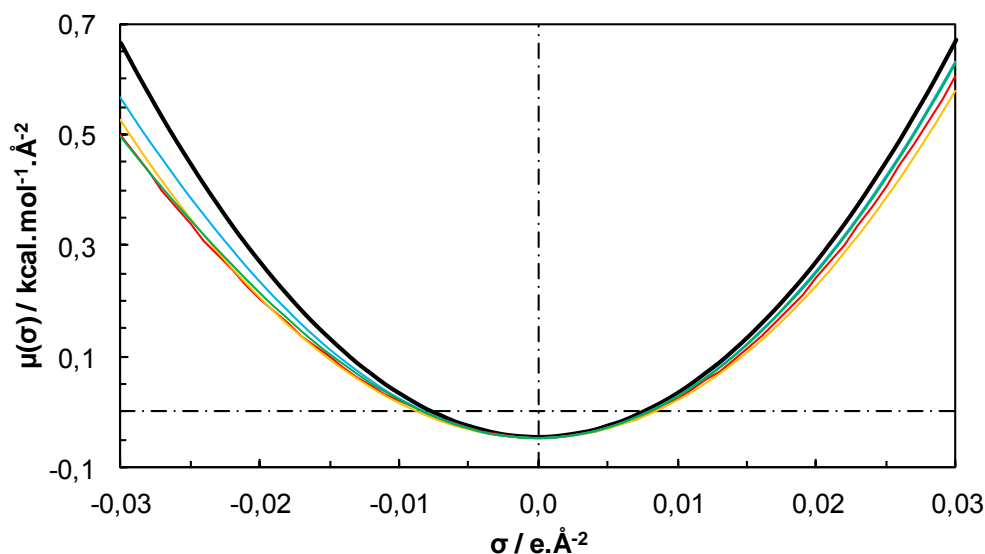


Figure 40. σ -potentiels du n-hexane (noir), D-limonène (rouge), p-cymène (jaune), α -pinène (bleu) et β -pinène (vert).

Afin de comparer le pouvoir solubilisant de ces solvants verts vis-à-vis des esters méthyliques d'acides gras, l'outil de *solvent screening* disponible dans le logiciel COSMOtherm a été utilisé. Celui-ci permet d'établir un classement relatif des solubilités à partir de la prédiction du potentiel chimique du soluté (i) dans les différents solvants ($solv$) à tester, μ_{solv}^i . Le classement des solubilités du mélange d'acides gras est donné dans la Figure 41. Le logarithme de la solubilité en fraction molaire est d'abord calculé, la plus forte valeur obtenue étant arbitrairement fixée à 0 permettant ainsi un classement relatif. Ici, le n-hexane s'avère être le meilleur solvant de la série étudiée. Les autres solvants verts candidats ne peuvent pas être distingués et sont donc fixés à $\log(x) = 0$. Les solubilités dans le glycérol et le carbonate de glycérol (solvants à faible capacité solubilisante) et dans l'eau, l'un des pires solvants, sont également données dans la Figure 41 à titre comparatif.

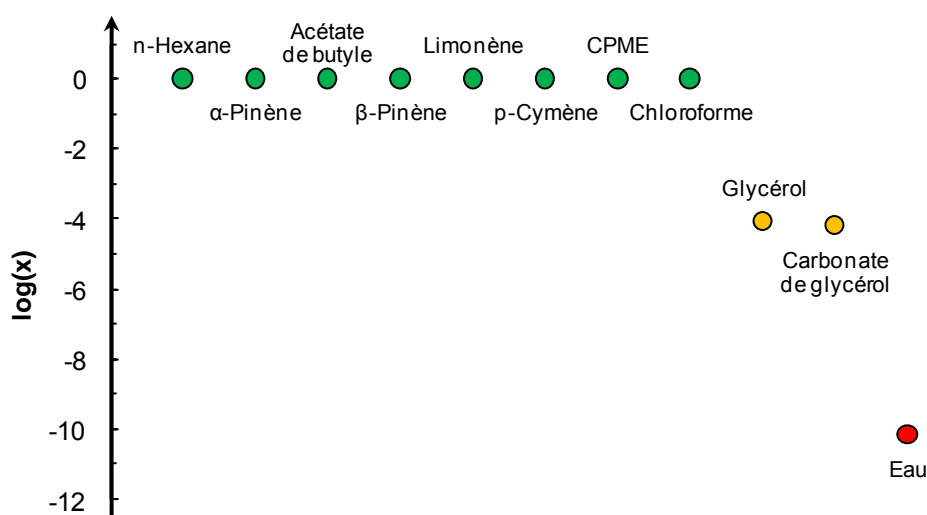


Figure 41. Solubilité relative du mélange d'esters méthyliques d'acides gras dans des bons (vert), faibles (orange) et non (rouge) solvants déterminée à l'aide de l'outil *solvent screening* de COSMOtherm. CPME = méthoxycyclopentane.

La similarité des σ -profils des terpènes avec le n-hexane permet de les envisager comme candidats potentiels à la substitution de l'alcane puisqu'ils devraient présenter un profil de solubilisation analogue. L'utilisation de l'outil *solvent screening* permet de confirmer l'intérêt des candidats en les confrontant au soluté afin d'effectuer un classement relatif des solubilités. Ainsi COSMO-RS permet-il d'aider à la résolution des problèmes de substitution.

3.3.3) Effet du mélange de solvants

D'après le principe de similarité au cœur de l'approche de Hansen, plus les paramètres de solubilité d'un solvant et d'un soluté sont proches, meilleure devrait être la solubilité³². De fait, il est possible de rapprocher un solvant d'un soluté dans l'espace de Hansen par l'ajout d'un

co-solvant bien choisi. Les paramètres de solubilité du mélange solvant/co-solvant correspondent à la moyenne pondérée des paramètres de chacun des solvants. Cette approche permet de suggérer de manière très simple des mélanges de solvants potentiellement plus efficaces que les solvants purs constitutifs.

Ici, la Figure 39 montre que l' α -pinène peut être rapproché de la position du soluté dans l'espace de Hansen par l'ajout d'un solvant ayant une composante dispersive δ_d plus faible et des paramètres δ_p et δ_h plus élevés. La Figure 42 montre l'évolution de la distance entre le mélange de triglycérides et le mélange l' α -pinène/éthanol, en fonction du taux d'éthanol. Cette distance dans l'espace de Hansen est calculée selon l'Équation 10. D'après cette représentation, l'addition d'environ 6% d'éthanol à l' α -pinène devrait permettre de réduire la distance avec le soluté et donc d'améliorer la capacité solubilisante, ce qui conduirait à un accroissement du rendement d'extraction. De la même façon, l'ajout de quelques pourcents de méthanol permet de diminuer la distance séparant le chloroforme du soluté. Cette conclusion rejoint les observations de Tanzi *et al.* qui reportent une augmentation du rendement de l'extraction des triglycérides de *chlorella vulgaris* par addition d'une petite quantité de méthanol au chloroforme¹¹³.

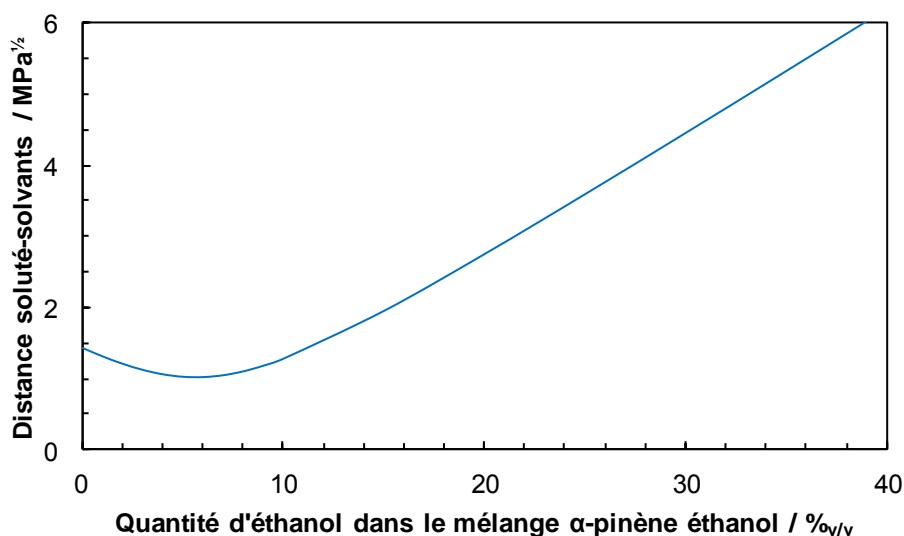


Figure 42. Evolution de la distance dans l'espace de Hansen entre le mélange de solvants (α -pinène/éthanol) et le soluté (mélange de triglycérides contenus dans *chlorella vulgaris*) en fonction de la proportion d'éthanol.

L'étude du cas de l'extraction des fractions lipidiques de la microalgue *chlorella vulgaris* démontre la puissance respective des approches de Hansen et COSMO-RS pour caractériser les solvants et ainsi proposer non seulement des pistes de substitution mais également des mélanges permettant d'accroître les rendements d'extraction.

4) Conclusions du chapitre1

Pour répondre au besoin de caractérisation des solvants, différentes méthodes sont actuellement disponibles. L'approche de Hansen constitue l'une des plus populaires d'entre elles. Elle constitue un affinement semi-empirique de la théorie de Hildebrand et repose sur la scission du paramètre de solubilité de Hildebrand en trois termes correspondant aux principales interactions moléculaires. Celle-ci s'avère utile pour résoudre des problèmes pratiques comme nous avons pu le voir avec le cas de la substitution du n-hexane pour l'extraction des triglycérides contenus dans une algue unicellulaire. Cependant, cette approche trouve l'une de ses principales limites dans le calcul des paramètres de Hansen de nouveaux solvants. L'exemple du 1,2,3-triméthoxypropane démontre l'influence considérable de la méthode de calcul sur les valeurs obtenues. De plus, l'étude du pouvoir de différents solvants par rapport à un soluté particulier, la cyclosérine, a montré que l'approche de Hansen doit être considérée comme un guide de formulation et non pas comme une méthode quantitative.

Le modèle COSMO-RS est un outil quantitatif qui combine approche quantique et thermodynamique statistique pour prédire les propriétés à l'état liquide. La séquence conceptuelle de COSMO-RS est la suivante : 1) calcul des densités de charge à la surface de la molécule, 2) transcription de la σ -surface en un histogramme caractéristique de la molécule en tant que soluté, 3) obtention du σ -potentiel, représentatif de la molécule en tant que solvant, par calcul itératif, 4) combinaison du σ -profil avec le σ -potentiel pour la détermination du potentiel chimique. Les σ -potentiels permettent une description pertinente des solvants qui a pu être utilisée pour trouver une application au solketal. Ils ont également été utilisés dans des travaux antérieurs pour établir une classification des solvants organiques. Cette classification a été revisitée dans ce chapitre en utilisant d'autres descripteurs moléculaires issus de COSMO-RS, les σ -moments. La classification ainsi établie simplifie la classification antérieure en un seul axe et le complète par deux autres dimensions, l'acidité de la molécule et son volume molaire dont l'absence dans l'approche de Hansen a été constatée en début de chapitre.

Ce chapitre a permis de faire une mise au point sur deux outils particulièrement utiles à la caractérisation des solvants. Les approches de Hansen et COSMO-RS peuvent désormais être appliquées au cas plus complexe, mais plus crucial, de la caractérisation des solutés.

CHAPITRE 2

Solubilisation des composés moléculaires et macromoléculaires

L'approche de Hansen a initialement été développée pour des applications dans le domaine des peintures⁵⁷. En effet, les solvants trouvent différents usages dans le domaine des peintures et revêtements. Ils peuvent simplement être utilisés pour solubiliser des polymères tels que la nitrocellulose présente dans les formulations de vernis à ongles. Ils sont également susceptibles de servir de diluants pour les résines polymérisables, apportant la viscosité adéquate pour une application uniforme du revêtement, avant de s'évaporer pendant la formation du feuillet de peinture (polymérisation de la résine). Possédant généralement un faible volume molaire, ils sont par ailleurs capables de migrer à l'intérieur des réseaux des polymères réticulés permettant leur gonflement, processus principal mis en jeu dans le décapage¹¹⁵. Ainsi, les paramètres de Hansen, outils pratiques de caractérisation des solvants, ont-ils apporté des solutions techniques à plusieurs problèmes industriels liés à l'application des revêtements³⁴. Cependant, cette approche ne trouve un sens et n'est efficace qu'à condition d'être également capable de caractériser correctement le soluté d'intérêt. Ce chapitre s'attache donc à mettre en œuvre, examiner de façon critique et revisiter les paramètres de Hansen à la lumière de COSMO-RS pour la caractérisation des solutés moléculaires et macromoléculaires. Dans un premier temps, quelques solutés macromoléculaires modèles ont été caractérisés expérimentalement à l'aide des paramètres de solubilité. Les résultats ont été utilisés pour tenter, par procédure inversée, d'utiliser un set de polymères définis comme descripteurs des solvants. Les approches de Hansen et COSMO-RS ont été comparées sur l'exemple d'un soluté moléculaire issu du monde de la parapharmacie, l'avobenzone. L'approche expérimentale de Hansen a été revisitée à l'aide des outils modernes de la chimio-métrie afin de diminuer la nocivité des solvants utilisés pour caractériser un soluté. Enfin, un cas particulier d'interaction solvant-polymère, la plastification, a été analysé pour l'acétate de cellulose.

1) Caractérisation de solutés macromoléculaires par l'approche de Hansen - apports de COSMO-RS

1.1) Centre et rayon des sphères de solubilité

1.1.1) Détermination expérimentale

Les paramètres de solubilité des solvants, on l'a vu dans le chapitre 1, peuvent être obtenus à partir de grandeurs physico-chimiques simples (enthalpie de vaporisation, volume

molaire ou encore moment dipolaire). L'enthalpie de vaporisation, ΔH_{vap} , constitue le paramètre clef puisqu'elle permet de calculer l'énergie de cohésion E_{coh} lorsqu'on lui soustrait RT , le travail des forces de pression (Équation 49). Il suffit donc d'un seul paramètre expérimental pour avoir accès à l'énergie des interactions moléculaires¹¹⁶. Dans le cas des composés macromoléculaires, ces mesures posent problème. En effet, la très faible volatilité et la probable dégradation des polymères lors de leur passage à l'état gazeux par élévation de température empêchent la détermination de l'enthalpie de vaporisation.

$$E_{coh} = \Delta H_{vap} - RT$$

Équation 49.

De fait, la détermination des paramètres de solubilité des macromolécules ne peut se faire que par des méthodes indirectes. Il s'agit pour cela d'étudier l'effet de plusieurs solvants bien spécifiques sur une propriété du polymère : viscosité^{117,118}, volume de rétention^{119,120}, rapport pression-volume-température^{68,121}, module d'élasticité¹²², gonflement¹²³, ou encore dissolution¹²⁴. Cette dernière propriété est au cœur de l'approche expérimentale de Hansen pour la caractérisation des solutés. Celui-ci propose, en effet, de confronter un soluté donné à un ensemble de solvants dont les paramètres de solubilité sont connus et couvrent une large gamme de valeurs. Cette démarche permet alors d'identifier les solvants capables de solubiliser une quantité donnée de soluté et ceux qui ne le sont pas. Comme indiqué dans le chapitre 1, la représentation des bons solvants dans l'espace de Hansen permet de constater qu'ils occupent généralement une même zone. Celle-ci peut-être circonscrite par un volume appelé sphère de solubilité qui permet ensuite de prédire les bons solvants (à l'intérieur) et ceux qui ne permettront pas (à l'extérieur) de solubiliser un soluté donné.

La démarche est illustrée ici avec le cas de l'acétate de cellulose. Les propriétés et applications de ce bioplastique sont détaillées dans la section 4 de ce chapitre. Ici, le polymère est caractérisé par un taux d'acétylation de 39,8%, une masse molaire moyenne en nombre d'environ 30000 g.mol⁻¹ et se présente sous la forme d'une poudre hygroscopique blanche. 77 piluliers sont préparés de manière à tester la capacité de 77 solvants à solubiliser 10 g.L⁻¹ de polymère, selon un protocole bien défini (*cf.* partie expérimentale). Bien que certains travaux préfèrent déterminer une concentration massique, nous avons choisi de suivre l'approche développée par Hansen⁵⁷. La solubilité est évaluée à l'aide des critères donnés dans le Tableau 27. Pour chaque tube une note est ainsi donnée variant de 1 (solubilité totale) à 6 (aucun effet du solvant sur le polymère) en laissant la possibilité de donner des notes intermédiaires si des comportements différents sont observés. La phase d'évaluation est généralement réalisée par deux observateurs afin de réduire la subjectivité de la notation.

Tableau 27. Critères d'évaluation de la solubilité des polymères permettant une classification du pouvoir solubilisant de « bon » (note 1) à « mauvais » (note 6).

| Note | Observation du polymère |
|------|--------------------------------------|
| 1 | Soluble |
| 2 | Presque soluble |
| 3 | Fortement gonflé, légèrement soluble |
| 4 | Gonflé |
| 5 | Faible gonflement |
| 6 | Aucun effet visible |

Les scores sont ensuite entrés à côté de chaque solvant dans le logiciel HSPiP (**Hansen Solubility Parameters in Practice**). L'application permet alors de calculer les coordonnées – centre et rayon – de la sphère de solubilité. Celles-ci sont obtenues à l'aide d'une fonction de désirabilité (Équation 50) où n est le nombre de solvants testés³² et A_i des coefficients dont la signification sera donnée ci-dessous. La valeur du FIT varie entre 0 et 1 et est maximale lorsque tous les bons solvants sont inclus dans la sphère et tous les autres sont à l'extérieur. Le fait qu'un cas idéal de ce type ne se présente jamais pour les polymères justifie le recours à une telle fonction de désirabilité.

$$FIT = \left(\prod_{i=1}^n A_i \right)^{\frac{1}{n}}$$

Équation 50.

Le logiciel démarre les calculs à partir d'un point virtuel correspondant au centre de gravité des paramètres de solubilité des bons solvants (note = 1). Un cube de côté $1 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$ est construit autour de ce point et les sommets sont testés comme autres centres hypothétiques pour la sphère. Le meilleur des résultats devient le centre pour la construction d'un nouveau cube. Ainsi par itération, la fonction FIT est progressivement améliorée. La dimension du côté du cube est ensuite réduite à $0,3 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$ puis $0,1 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$ jusqu'à ce que la valeur maximale de FIT soit atteinte¹²⁵. Pour chaque essai, on calcule la valeur A_i correspondant à chaque solvant et définie selon l'Équation 51 où R_0 est le rayon testé pour la sphère de solubilité et D la distance séparant le solvant i du centre de sphère proposé.

$$A_i = \begin{cases} 1 & \text{si un bon solvant est dans la sphère ou un mauvais est à l'extérieur} \\ e^{R_0 - D} & \text{si un bon solvant est situé à l'extérieur de la sphère de solubilité} \\ e^{D - R_0} & \text{si un mauvais solvant est situé à l'intérieur de la sphère de solubilité} \end{cases}$$

Équation 51.

Cette méthode doit être manipulée avec précaution car elle génère des résultats fortement liés à la qualité de l'expérience. Par exemple, l'eau ne doit jamais être introduite dans le set de solvants car sa position très à l'écart de l'espace des solvants organiques fausse l'ensemble des résultats si le polymère est hydrosoluble. De même, si les solvants testés ne couvrent qu'une petite partie de l'espace de Hansen, la qualité des résultats sera moindre (cf. section 3 de ce chapitre). Enfin, tout résultat devra être analysé de façon critique pour en vérifier la pertinence car la solubilité d'une macromolécule ne peut se résumer à un simple calcul mathématique de rayon de sphère.

Dans le cas de l'acétate de cellulose, sur les 77 solvants testés, 27 permettent de solubiliser les 10% de polymère tandis que 50 n'y parviennent pas. Les calculs réalisés à l'aide de HSPiP permettent de définir la sphère de solubilité de l'acétate de cellulose : $\delta_d = 17,9 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p = 11,6 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_h = 10,9 \text{ MPa}^{1/2}$ et $R = 6,1 \text{ MPa}^{1/2}$ avec une valeur de corrélation FIT = 0,877 particulièrement élevée pour un polymère. La sphère correspondante est donnée Figure 43.

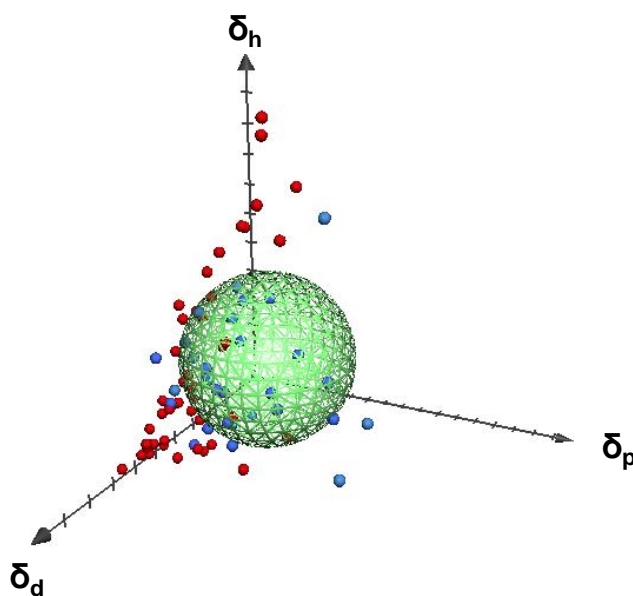


Figure 43. Représentation de la sphère de solubilité de l'acétate de cellulose obtenue à l'issue du traitement des résultats expérimentaux par HSPiP. Les bons solvants sont représentés en bleu, les autres en rouge.

Le protocole expérimental a été répété sur d'autres polymères bien définis afin d'obtenir leurs paramètres de Hansen. Ces polymères sont tous thermoplastiques, propriété souvent associée aux macromolécules non réticulées. En effet, les polymères réticulés possèdent un réseau tridimensionnel insoluble pour lequel les interactions avec les solvants se traduisent par un gonflement plus ou moins important. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le Tableau 28. Ceux-ci sont comparés aux données contenues dans la bibliothèque de HSPiP, bien que les polymères n'y soient pas rigoureusement caractérisés, d'où certaines différences.

Tableau 28. Paramètres de Hansen (en $\text{MPa}^{1/2}$) associés aux sphères de Hansen déterminées expérimentalement pour 16 polymères bien définis, classés par valeur croissante de δ_p . Les valeurs données en italiques sous chacun des polymères correspondent aux paramètres recensés dans la base de données de HSPiP.

| Polymère | Code ^a | δ_d | δ_p | δ_h | R |
|-----------------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|-------------|
| Polydiméthylsiloxane | PDMS | $18,4 \pm 0,3$ | $0,4 \pm 0,6$ | $6,6 \pm 0,5$ | 6,7 |
| | | <i>17</i> | <i>2,9</i> | <i>2,6</i> | <i>5,7</i> |
| Polypropylène | PP | $16,5 \pm 0,2$ | $2,0 \pm 0,3$ | $3,8 \pm 0,5$ | 3,0 |
| | | <i>18</i> | <i>0</i> | <i>1</i> | <i>6</i> |
| Polycarbonate | PC | $18,1 \pm 0,2$ | $4,4 \pm 0,5$ | $8,2 \pm 0,4$ | 4,5 |
| | | <i>18,1</i> | <i>5,9</i> | <i>6,9</i> | <i>5,5</i> |
| Acide polylactique | PLA | $17,6 \pm 0,2$ | $6,1 \pm 0,5$ | $5,2 \pm 0,5$ | 3,5 |
| | | <i>18,6</i> | <i>9,9</i> | <i>6,0</i> | <i>10,7</i> |
| Polyéthylène téréphtalate | PET | $18,2 \pm 0,3$ | $6,5 \pm 0,3$ | $8,1 \pm 0,4$ | 6,2 |
| | | <i>18,2</i> | <i>6,4</i> | <i>6,6</i> | <i>8</i> |
| Polystyrène | PS | $20,6 \pm 0,1$ | $7,6 \pm 0,4$ | $7,0 \pm 0,8$ | 9,8 |
| | | <i>18</i> | <i>5</i> | <i>5</i> | <i>10</i> |
| Polyvinylpyrrolidone | PVP | $17,2 \pm 1,0$ | $8,8 \pm 1,3$ | $18,3 \pm 1,0$ | 15,0 |
| | | <i>17,5</i> | <i>8</i> | <i>15</i> | <i>10</i> |
| Polyméthacrylate de méthyle | PMMA | $17,8 \pm 0,2$ | $9,3 \pm 0,4$ | $8,9 \pm 0,5$ | 8,6 |
| | | <i>16,2</i> | <i>6,8</i> | <i>5,7</i> | <i>9,1</i> |
| Polychlorure de vinyle | PVC | $18,2 \pm 0,2$ | $9,5 \pm 0,5$ | $9,5 \pm 0,3$ | 5,2 |
| | | <i>18,4</i> | <i>6,6</i> | <i>8</i> | <i>3</i> |
| Polyamide-6,6 | PA6,6 | $18,8 \pm 0,4$ | $10,0 \pm 0,9$ | $10,9 \pm 0,4$ | 5,6 |
| | | <i>17,4</i> | <i>9,9</i> | <i>14,6</i> | <i>8</i> |
| Polyacétate de vinyle | PVAc | $21,8 \pm 0,4$ | $10,2 \pm 2,5$ | $11,0 \pm 1,0$ | 7,6 |
| | | <i>20,9</i> | <i>11,3</i> | <i>9,7</i> | <i>13,7</i> |
| Acétate de cellulose | CA | $17,9 \pm 0,3$ | $11,6 \pm 0,3$ | $10,9 \pm 0,2$ | 6,1 |
| | | <i>18,2</i> | <i>12,4</i> | <i>10,8</i> | <i>7,4</i> |
| Polyéthylène glycol | PEG | $24,1 \pm 1,1$ | $12,4 \pm 1,3$ | $13,5 \pm 1,1$ | 19,2 |
| | | <i>17</i> | <i>10</i> | <i>5</i> | <i>8</i> |
| Polyacrylonitrile | PAN | $22,0 \pm 0,8$ | $12,9 \pm 0,5$ | $10,5 \pm 0,5$ | 11,0 |
| | | <i>22,4</i> | <i>14,1</i> | <i>9,1</i> | <i>8</i> |
| Nitrocellulose (A400) | NC | $15,0 \pm 0,2$ | $14,6 \pm 0,3$ | $8,5 \pm 0,4$ | 12,7 |
| | | <i>15,4</i> | <i>14,7</i> | <i>8,8</i> | <i>11,5</i> |
| Polyvinyl alcool | PVA | $17,2 \pm 0,4$ | $16,0 \pm 0,6$ | $18,5 \pm 1,0$ | 16,9 |
| | | <i>15,0</i> | <i>17,2</i> | <i>17,8</i> | <i>10,2</i> |

a) Codes proposés par la norme EN ISO 1043-1.

La Figure 44 représente les centres des sphères des 16 polymères déterminés selon nos expériences dans l'espace de Hansen. L'ordre d'évolution des paramètres de polarité semble en accord avec les structures chimiques. Ainsi, le silicone (PDMS) possède le paramètre δ_p le plus faible tandis que l'alcool polyvinylique (PVA) a celui le plus élevé. Néanmoins, la valeur du polychlorure de vinyle (PVC) semble surévaluée par rapport à l'acide polylactique (PLA) qui, lui, semble sous-évalué. Les valeurs des paramètres dispersifs font parfois l'objet de question. C'est le cas par exemple du polyéthylène glycol (PEG) dont la composante δ_d semble anormalement

élevée. Le Tableau 28 laisse apparaître des rayons de sphère de solubilité plus faibles lorsque le paramètre de polarité est plus faible. Les valeurs sont particulièrement élevées dès que δ_p est supérieur à 12 MPa^{1/2}. Ceci résulte du traitement des données. En effet, lorsque la coordonnée du centre δ_p est élevée, aucun solvant ne vient donner de limite haute à δ_p et la fonction de désirabilité peut donc choisir un rayon élevé de manière à augmenter le FIT.

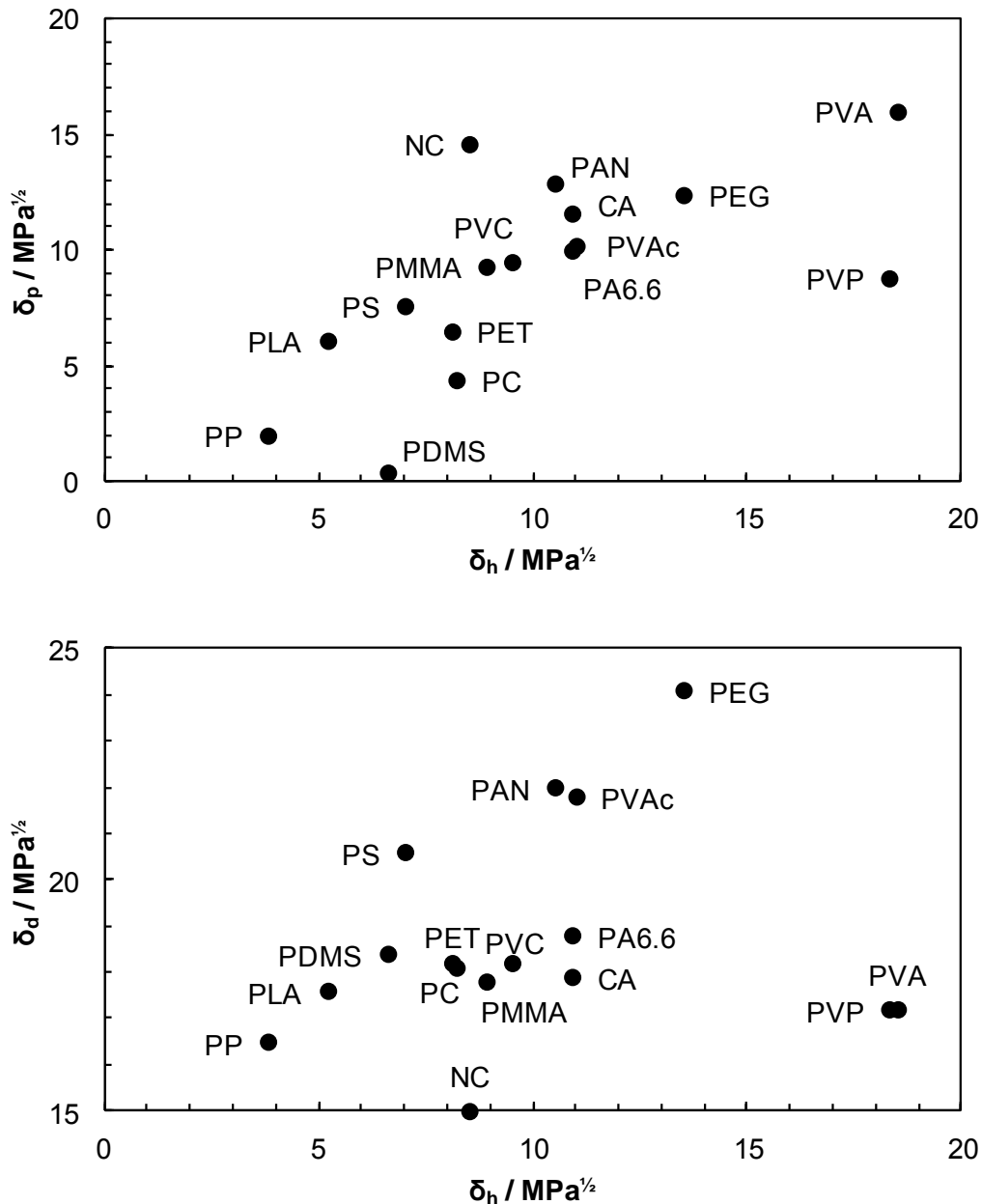


Figure 44. Représentation des centres des sphères des 16 polymères caractérisés expérimentalement dans les projections de l'espace de Hansen.

1.1.2) Effet de la concentration sur la sphère de solubilité et évaluation d'un protocole expérimental alternatif : cas de l'acétate de cellulose

Les sphères de solubilité proposées dans la section 1.1.1 ont été déterminées en suivant le protocole expérimental publié par Hansen. Dans les paragraphes suivants, l'effet de la concentration en soluté sur les paramètres de la sphère de solubilité sera discuté. L'effet du poids moléculaire du soluté est quant à lui analysé dans la section 1.2.1 de ce chapitre. Par ailleurs, la pertinence d'un protocole expérimental alternatif¹²⁶ plus économique proposé en 2012 est évaluée sur l'acétate de cellulose (Figure 45).

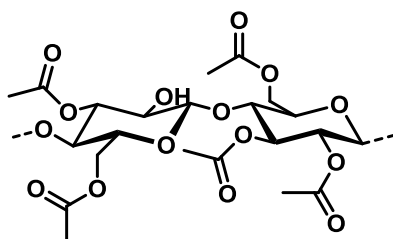


Figure 45. Formule chimique d'une unité de répétition « moyenne » d'acétate de cellulose (taux d'acétylation 39,8%).

Les sphères de solubilité des solutés sont réalisées à une concentration de 10% en soluté. Cette valeur a été fixée empiriquement pour répondre à deux impératifs³² : 1) avoir une concentration suffisamment forte pour être discriminante, 2) refléter la réalité industrielle des peintures, domaine industriel pour lequel a été développée la méthode de Hansen. Ces deux raisons sont arbitraires. Aussi avons-nous évalué l'influence de la concentration en soluté sur la détermination de sa sphère de solubilité. Pour cela, le protocole de détermination des paramètres de solubilité de l'acétate de cellulose a été réalisé à différentes concentrations en polymère : 5, 10, 15, 20 et 25%. Au-delà d'une concentration en soluté de 25%, il ne reste plus assez de bons solvants pour permettre de tracer une sphère de solubilité de bonne qualité. Les résultats sont reportés dans le Tableau 29 et tracés Figure 46. Des variations modérées sont observées sur les paramètres de solubilité (Tableau 29). Ainsi, à mesure que la concentration augmente, les solvants les plus polaires ne parviennent plus à solubiliser l'acétate de cellulose d'où une diminution du paramètre de polarité de 12,9 MPa^{1/2} à 5% jusqu'à 10,0 MPa^{1/2} à 25%. L'évolution est similaire pour δ_h pour lequel une diminution est observée de 11,1 MPa^{1/2} à 5% jusqu'à 10,4 MPa^{1/2} à 20% avant un effondrement à 7,5 MPa^{1/2} pour une concentration de 25%. Les variations du paramètre dispersif sont plus complexes.

Tableau 29. Evolution des paramètres de la sphère de solubilité (en $\text{MPa}^{1/2}$) de l'acétate de cellulose et de la proportion de bons solvants en fonction de la concentration en acétate de cellulose.

| Teneur en acétate de cellulose (%) ^a | δ_d | δ_p | δ_h | R | Bons solvants (%) ^b | Δ^c ($\text{MPa}^{1/2}$) |
|---|----------------|----------------|----------------|-----|--------------------------------|-----------------------------------|
| 5 | $17,2 \pm 0,2$ | $12,9 \pm 0,2$ | $11,1 \pm 0,2$ | 7,5 | 35,2 | 1,98 |
| 10 | $17,9 \pm 0,3$ | $11,6 \pm 0,3$ | $10,9 \pm 0,2$ | 6,1 | 33,3 | - |
| 15 | $17,9 \pm 0,3$ | $11,6 \pm 0,2$ | $10,6 \pm 0,3$ | 6,0 | 31,5 | 0,29 |
| 20 | $18,3 \pm 0,3$ | $10,8 \pm 0,2$ | $10,4 \pm 0,3$ | 5,6 | 29,6 | 1,26 |
| 25 | $17,1 \pm 0,3$ | $10,0 \pm 0,3$ | $7,5 \pm 0,4$ | 3,0 | 18,5 | 4,03 |

a) La teneur en acétate de cellulose correspond à la masse en dg de polymère à ajouter à 1 mL de solvant. **b)** Proportion de solvants ayant reçu la note 1 ou 2. **c)** Distance dans l'espace de Hansen entre le centre de la sphère de solubilité et celui de la sphère de solubilité classique à 10%.

En toute rigueur, la concentration en soluté ne devrait pas modifier son profil de solubilité, propriété intrinsèque, mais conduire à une diminution du rayon de la sphère de solubilité. Les expériences rejoignent partiellement ces considérations théoriques. En effet, la Figure 46-a montre que le rayon de la sphère de solubilité diminue lorsque la concentration augmente. Cet effet reflète la diminution du nombre de solvants capables de solubiliser l'acétate de cellulose à plus forte concentration (Figure 46-b, points noirs). Le rayon de la sphère de solubilité passe ainsi de $7,5 \text{ MPa}^{1/2}$ pour une concentration d'acétate de cellulose de 5% à $3,0 \text{ MPa}^{1/2}$ à 25%. De façon plus surprenante, les coordonnées du centre de la sphère varient avec la concentration (Tableau 29). Le déplacement Δ du centre aux différentes concentrations a été calculé en quantifiant la distance dans l'espace de Hansen entre le centre calculé et celui de la sphère de solubilité classique à 10%, et est matérialisé par les points blancs de la Figure 46-b. La variation reste modérée pour des concentrations comprises entre 5% et 20% : elle est au maximum de $1,98 \text{ MPa}^{1/2}$, valeur tolérable pour ce type de méthode expérimentale. Toutefois, pour la sphère à 25%, la faible quantité de solvants solubilisant l'acétate de cellulose (18,5%) ne permet plus de tracer une sphère suffisamment précise, ce qui conduit à un déplacement important du centre de la sphère de solubilité ($4,03 \text{ MPa}^{1/2}$) comme le montre la Figure 46-b.

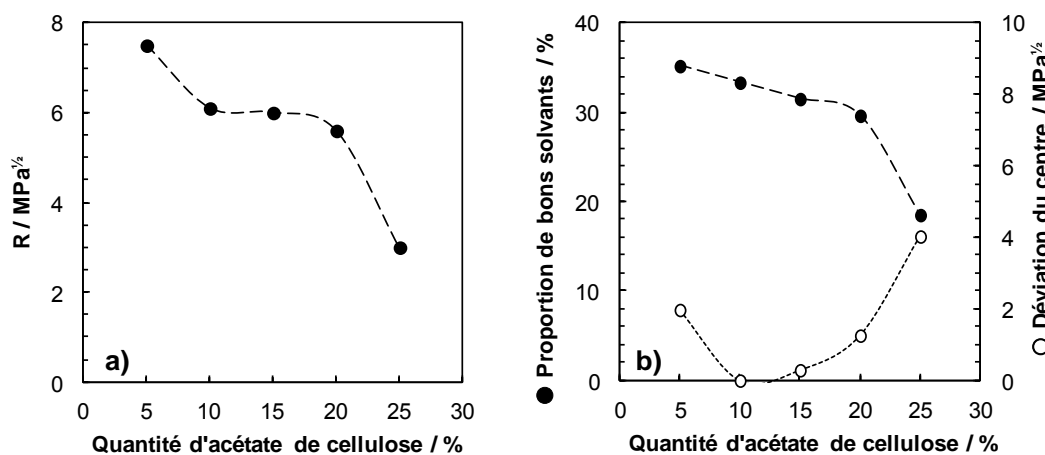


Figure 46. Evolution du rayon (a) et du centre (b-points blancs) de la sphère de solubilité de l'acétate de cellulose en fonction de la teneur en polymère choisie dans le protocole de Hansen, et diminution de la quantité de solvants solubilisants (b-points noirs).

Un protocole alternatif de détermination des sphères de solubilité a récemment été proposé par Machui *et al.* et exemplifié sur un dérivé de fullerène¹²⁶. Cette méthode, baptisée « méthode des gradients » se veut plus rapide à mettre en œuvre et se décline en quatre étapes :

- Sélection d'un bon solvant du soluté et de trois non-solvants.
- Réalisation de mélanges bon solvant/non-solvant à différentes proportions.
- Ajout du soluté (10%) et agitation pendant 24 h avant observation.
- Résolution matricielle pour la détermination des coordonnées de la sphère.

Ce protocole a été testé dans le cas de l'acétate de cellulose pour évaluer s'il constituait une bonne alternative expérimentale ou non. Afin de réaliser cette méthode, il faut pouvoir pressentir un bon solvant ainsi que plusieurs non-solvants situés dans des positions différentes de l'espace de Hansen. Ici, le bon solvant choisi est la N,N-diméthylformamide (DMF) et les mauvais solvants sont le tétrahydronaphtalène, l'acétonitrile et le butan-1-ol. Les non-solvants sont tous miscibles avec le DMF. Des mélanges non-solvant/DMF en proportions 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 et 0/100 sont préparés avant un ajout de 10% d'acétate de cellulose. Après agitation, la solubilité est évaluée visuellement par une note : 1 pour une solubilisation totale, 0 dans tous les autres cas. Le centre et le rayon de la sphère sont alors déterminés soit par résolution analytique du problème de Napoléon¹²⁷, soit par utilisation de l'algorithme de calcul de HSPiP. La Figure 47 présente les résultats obtenus à l'issue de la procédure menée avec HSPiP.

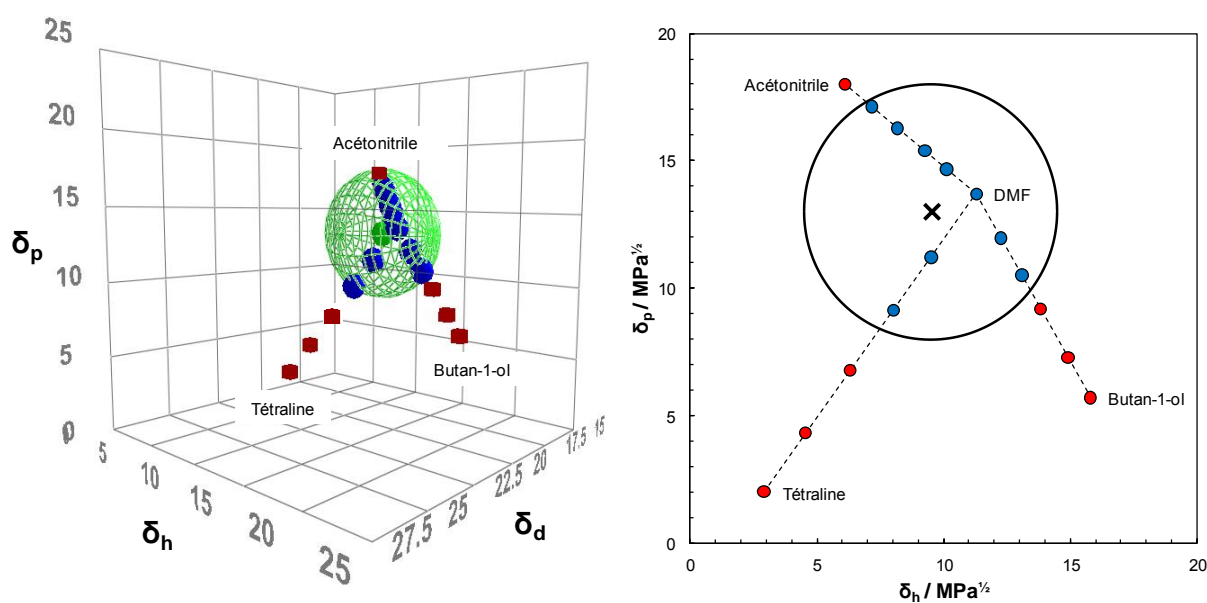


Figure 47. Vue tridimensionnelle (gauche) et projection (droite) dans le plan (δ_h ; δ_p) de la sphère de solubilité de l'acétate de cellulose à 10% déterminée par la méthode des gradients. DMF = N,N-diméthylformamide. Les points bleus correspondent aux mélanges capables de solubiliser le polymère et les points rouges à ceux qui ne le sont pas.

La méthode des gradients donne ici les paramètres de solubilité suivants pour l'acétate de cellulose : $\delta_d = 16,9 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p = 13,0 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_h = 9,5 \text{ MPa}^{1/2}$ et $R = 5 \text{ MPa}^{1/2}$ (Tableau 30). Le même protocole a été suivi en remplaçant simplement la N,N-diméthylformamide par un autre bon solvant, le tétrahydrofurane. Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus à l'aide du protocole expérimental classique à 10% (Tableau 29). Ils sont sensiblement différents, puisqu'on peut calculer une distance de $2,8 \text{ MPa}^{1/2}$ entre le centre de la sphère déterminé classiquement et celui issu de la méthode des gradients dans le cas du N,N-diméthylformamide et de $4,1 \text{ MPa}^{1/2}$ dans le cas du tétrahydrofurane.

Tableau 30. Paramètres de la sphère de solubilité de l'acétate de cellulose (en $\text{MPa}^{1/2}$) déterminés par la méthode des gradients et comparaison à ceux obtenus à l'aide du protocole classique.

| Bon solvant de référence | δ_d | δ_p | δ_h | R | $\Delta^b (\text{MPa}^{1/2})$ |
|----------------------------------|------------|------------|------------|-----|-------------------------------|
| N,N-Diméthylformamide | 16,9 | 13,0 | 9,5 | 5,0 | 2,8 |
| Tétrahydrofurane | 19,0 | 8,4 | 9,7 | 6,1 | 4,1 |
| Protocole classique ^a | 17,9 | 11,6 | 10,9 | 6,1 | - |

a) Résultats tirés du Tableau 29. **b)** Distance dans l'espace de Hansen entre le centre de la sphère de solubilité obtenu par la méthode des gradients (non-solvants : acétonitrile, butan-1-ol et tétrahydronaphtalène) et celui de la sphère de solubilité classique à 10%.

Des variations considérables des paramètres sont obtenues selon le bon solvant de référence choisi (Tableau 30). Ces écarts mettent en doute la pertinence de la méthode des gradients et justifient la préférence accordée au protocole classique. Ces différences permettent de rappeler les hypothèses fortes sur lesquelles repose la méthode des gradients :

- les bons solvants sont dans le domaine de solubilité et les mauvais à l'extérieur,
- le domaine de solubilité est sphérique.

Ici, la proximité du tétrahydrofurane et du N,N-diméthylformamide avec le centre du volume de solubilité de l'acétate de cellulose laisse penser que la première approximation est vraie. De fait, les résultats présentés dans le Tableau 30 invalident plutôt la seconde hypothèse. L'expérience des gradients apporte donc un argument supplémentaire aux débats scientifiques anciens^{20,128} remettant en cause la sphéricité du domaine de solubilité. En effet, si le volume de solubilité était parfaitement sphérique alors le choix du bon solvant de référence ne devrait avoir aucun effet sur la position du centre. Ce « défaut de sphéricité » permet de rappeler que le volume de solubilité n'a aucune raison d'avoir cette forme qui a été choisie arbitrairement par Hansen pour former un outil pratique. Le protocole classique présenté dans la section 1.1.1 de ce chapitre sera donc conservé pour les expériences ultérieures. Nous allons d'ailleurs en conserver le principe pour l'utiliser non plus pour la caractérisation d'un polymère à partir de la confrontation aux solvants mais, cette fois-ci, pour une tentative de caractérisation de solvant à partir de la confrontation aux polymères.

1.1.3) Utilisation des polymères définis comme « sondes » pour le positionnement de nouveaux solvants en suivant une approche inversée

La variété des paramètres de solubilité des polymères testés (Tableau 28) permet d'envisager de les utiliser à leur tour comme sonde comme le propose Hansen dans les perspectives de son ouvrage³². L'idée est d'inverser l'approche afin de pouvoir caractériser un solvant. Ainsi le 1,2,3-triméthoxypropane dont les paramètres de solubilité ne sont pas connus (cf. section 3.1 du chapitre 1) a-t-il été confronté aux polymères du Tableau 28 à raison de 100 mg de polymère pour 1 mL de 1,2,3-triméthoxypropane. Son excellent pouvoir solvant est ainsi relevé pour le polystyrène, le polychlorure de vinyle ou encore la nitrocellulose. A l'inverse, aucun effet n'est observé sur le polypropylène ou encore le nylon. Les données sont traitées sous HSPiP en symbolisant les polymères par des points dont les coordonnées sont les centres des sphères. Le logiciel construit alors la « sphère du solvant » et propose : $\delta_d = 19,9 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p = 15,7 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_h = 10,3 \text{ MPa}^{1/2}$ et $R = 9,8 \text{ MPa}^{1/2}$. Ces valeurs n'ont rien en commun avec toutes les prédictions proposées dans la section 3.1.2 du chapitre 1 ($\delta_d = 15,8 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p = 5,7 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_h = 7,5 \text{ MPa}^{1/2}$ d'après la méthode Y-MB) soulignant la difficulté que pose la réduction de la sphère de solubilité d'un polymère à un seul et unique point.

La comparaison des données prédites par Y-MB et de celles issues de l'expérience ne permet pas aisément de faire le choix des paramètres les plus représentatifs du solvant. En effet, le paramètre dispersif prédit ($\delta_d = 15,8 \text{ MPa}^{1/2}$) semble pertinent pour cette petite molécule tandis que la valeur expérimentale trouvée pour le paramètre de polarité, bien qu'élevée, paraît plus en accord avec la structure des éthers ($\delta_p = 15,7 \text{ MPa}^{1/2}$).

Malgré les difficultés rencontrées avec le cas du 1,2,3-triméthoxypropane, cette approche est séduisante car elle est fondée sur des données expérimentales. Celle-ci nécessiterait d'être affinée notamment en utilisant plus de polymères-sondes dont les structures seraient elles-mêmes plus variées (ajout d'une polysulfone, d'un polyéthylèneimine ou encore d'un polymère fluoré par exemple). D'autre part, la solubilité pourrait être exploitée plus finement par l'intermédiaire de méthodes analytiques quantitatives.

1.2) Paramètres de solubilité de Hansen pour la recherche de bons solvants : application à la nitrocellulose et à un pré-polymère de silicone

Les solutés pourraient être utilisés, on vient de le voir, comme sonde afin de résoudre les difficultés de détermination expérimentale des paramètres de solubilité des solvants. Néanmoins, l'approche de Hansen est plus généralement utilisée pour la caractérisation des solutés eux-mêmes – la méthode a d'ailleurs été développée pour la recherche de solvants de polymères et résines utilisés dans le domaine des peintures et revêtements⁵⁸. Cet aspect est étudié ici au travers de deux études de cas. Le premier exemple, étudié dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Gareil (Chimie ParisTech), s'attache à mettre en œuvre l'approche de Hansen ainsi que COSMO-RS afin de décrire la solubilité de différents grades de nitrocellulose, point de départ de l'histoire industrielle des polymères en France¹²⁹. La seconde étude de cas vise à la substitution d'un solvant de synthèse, le cyclohexane, utilisé dans la mise en œuvre de revêtements macromoléculaires siliconés à destination de l'industrie agro-alimentaire.

1.2.1) Solubilisation de différents grades de nitrocelluloses

Synthétisée par Schönbein¹³⁰ en 1846, la nitrocellulose est le premier polymère « artificiel » dérivé de la cellulose. Son unité de répétition est donnée plus loin, Figure 52. Ce polymère est obtenu par nitration des fonctions hydroxyles de la cellulose à l'aide d'un mélange sulfonitrique¹³¹. Le degré de substitution de la nitrocellulose conditionne ses propriétés et ses applications¹³², des revêtements (celluloïd¹¹⁶, finition automobile, préparation des cuirs – cf. chapitre 1 – ou encore vernis à ongle¹³³) pour les moins nitrées, aux compositions explosives (poudre sans fumée, gomme dynamite) pour les nitrocelluloses dont le taux de nitration dépasse 12,5%. Le **Degré de Substitution (DS)** de la nitrocellulose, qui correspond au nombre de groupes nitro remplaçant les hydroxyles par unité glucopyranosique de la chaîne, est calculé à partir de son taux de nitration (N) selon l'Équation 52. En théorie, il peut varier entre 0 ($N = 0\%$, il s'agit alors de cellulose) et 3 ($N = 14,14\%$) mais dans la pratique, il est presque impossible de dépasser un degré de substitution de 2,8 en raison de la forte instabilité de la macromolécule¹³⁴.

$$DS = \frac{3,6 \cdot N}{31,13 - N}$$

Équation 52.

Six échantillons de nitrocellulose se différenciant par leur taux de nitration et leur masse molaire ont été testés (Tableau 31). Chaque échantillon se présente sous la forme d'une poudre

blanche d'aspect cotonneux. Les principales caractéristiques de chacun sont reprises dans les quatre premières colonnes du Tableau 31. Les paramètres de solubilité de Hansen ont été déterminés pour chacune des nitrocelluloses en suivant la démarche présentée dans la section 1.1.1 de ce chapitre. Le traitement des résultats des tests de solubilité par HSPiP permet d'obtenir une sphère pour chacune des nitrocelluloses. Les coordonnées des sphères sont synthétisées dans les quatre dernières colonnes du Tableau 31. Les valeurs obtenues par Hansen lui-même³² sur un échantillon de nitrocellulose dont le taux de nitration est probablement voisin de 12% (H23, Hagedorn – cette référence commerciale n'existe plus et n'a pas été définie par ailleurs) sont données à titre indicatif.

Tableau 31. Identification des échantillons de nitrocellulose testés selon leur masse molaire moyenne (M), leur taux de nitration (N), leur degré de substitution correspondant (DS) et leurs paramètres de Hansen en $MPa^{1/2}$ déterminés expérimentalement, et comparaison avec les données publiées par Hansen.

| Nom | M (g.mol ⁻¹) | N (%) | DS | δ_d | δ_p | δ_h | R |
|-----------------------------|----------------------------|--------------------|------------------|------------|------------|------------|------|
| A400 | 35400 | 11,2 | 2,0 | 15,0 ± 0,1 | 14,6 ± 0,2 | 8,5 ± 0,3 | 12,7 |
| A700 | 137600 | 11,2 | 2,0 | 16,0 ± 0,3 | 17,0 ± 0,2 | 9,3 ± 0,4 | 11,5 |
| E330 | 28700 | 12,2 | 2,3 | 15,4 ± 0,9 | 18,6 ± 0,4 | 6,5 ± 0,9 | 13,8 |
| E950 | 312000 | 12,0 | 2,3 | 16,5 ± 0,5 | 14,9 ± 0,4 | 9,2 ± 1,0 | 10,3 |
| NCA | 69000 | 13,42 | 2,7 | 18,4 ± 0,2 | 14,4 ± 0,3 | 11,0 ± 0,3 | 8,5 |
| NCB | 110000 | 13,42 | 2,7 | 18,1 ± 0,1 | 13,9 ± 0,2 | 10,5 ± 0,3 | 8,3 |
| 1/2-sec NC H23 ^a | – ^b | 11,83 ^c | 2,2 ^d | 15,4 | 14,7 | 8,8 | 11,5 |

a) Dénomination donnée par Hansen pour un polymère commercialisé par Hagedorn. **b)** La référence n'étant plus commercialisée, la masse molaire est inconnue. **c)** Valeur avancée par Zeng et al.¹³⁵. **d)** Degré de substitution calculé à l'aide de l'Équation 52 en supposant correcte la donnée $N = 11,83\%$.

Les valeurs expérimentales sont cohérentes avec les valeurs de Hansen. Les sphères de solubilité ainsi décrites couvrent une partie spécifique de l'espace de Hansen caractérisée essentiellement par la présence de solvants ayant une composante polaire élevée. Pour en rendre compte, les nitrocelluloses ont été placées dans les projections classiques de l'espace de Hansen, Figure 48. Les solvants aprotiques hautement dipolaires sont donc les plus susceptibles de convenir pour la solubilisation des nitrocelluloses. Dans cette famille de solvants, on retrouve le sulfolane, le DMSO, l'anhydride acétique, le formiate de méthyle ou encore la γ -valérolactone. Par ailleurs, une partie des solvants dits « aprotiques faiblement dipolaires » (nitroéthane, nitrobenzène, anisole,...), des solvants faiblement donneurs de paires d'électrons (acétone, THF, DMF, pyridine,...) et des solvants dipolaires aprotiques (cyclohexanone, acétate d'éthyle, benzaldéhyde, butan-2-one,...) sont de bons solvants potentiels pour la solubilisation de la nitrocellulose. Les solvants chlorés, pourtant situés à l'intérieur des sphères de solubilité, ne semblent pas permettre la solubilisation du polymère. Cette anomalie est liée au principe de construction de la sphère de solubilité qui peut englober de mauvais solvants lorsque ceux-ci se trouvent dans une zone de l'espace de Hansen qui est également peuplée par de bons solvants.

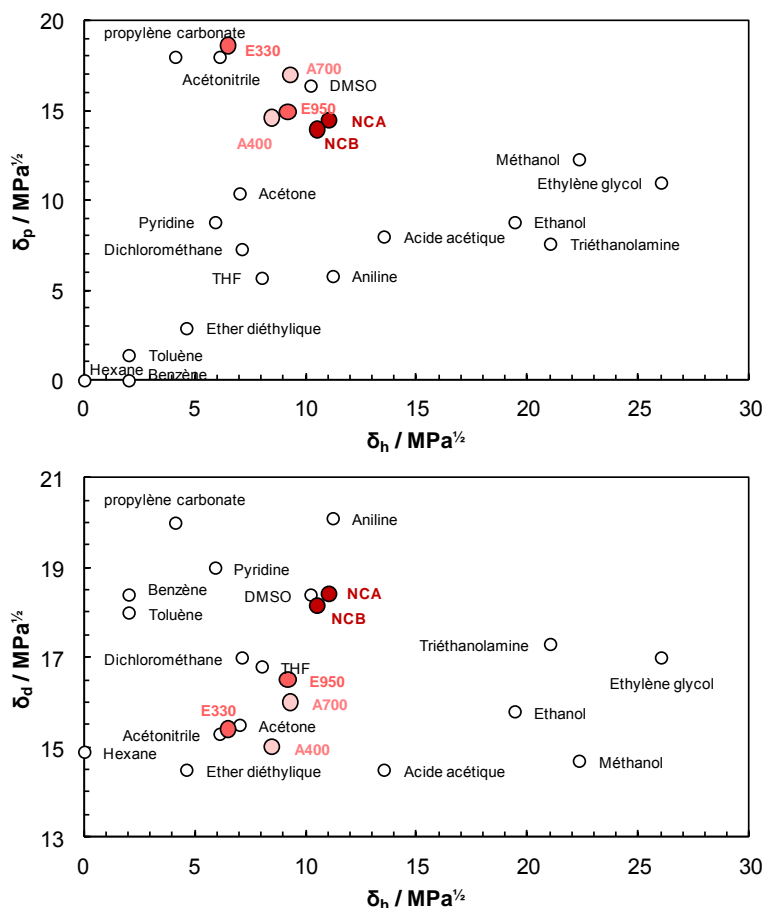


Figure 48. Représentation des centres des sphères de solubilité des 6 échantillons de nitrocellulose dans les plans $(\delta_h; \delta_p)$ et $(\delta_h; \delta_d)$ de l'espace de Hansen. L'intensité de la couleur rouge augmente avec la valeur du taux de nitration.

Les effets du taux de nitration et de la masse molaire sur les paramètres de solubilité de Hansen de la nitrocellulose sont illustrés par des surfaces de réponse, Figure 49, construites à partir des résultats du Tableau 31 et résumés de manière schématique dans le Tableau 32. L'augmentation de la masse molaire accroît la difficulté à solubiliser le polymère, d'où la diminution du rayon de la sphère. Ce rétrécissement est encore plus marqué lorsque le taux de nitration augmente, soulignant la difficulté à solubiliser le groupe nitro comme le reportent d'autres travaux¹³⁴. La composante dispersive tend à augmenter avec la masse molaire, comme c'est classiquement le cas pour les polymères²⁰. Elle augmente de façon importante avec le taux de nitration, confirmant l'importance des forces dispersives du groupe nitro dues à la conjugaison entre les doublets d'électrons π et la vacance électronique. Bien que les effets de polarité soient complexes dans ce cas, il apparaît qu'une diminution du degré de substitution s'accompagne d'une augmentation de l'hydrophilie du polymère qui peut être reflétée par la variation de δ_h .

Tableau 32. Effet de l'augmentation du taux de nitration et de la masse molaire sur les paramètres de Hansen des nitrocelluloses (+ = augmentation, - = diminution, symboles présents plusieurs fois = effet important, \pm = effet complexe).

| Facteur | δ_d | δ_p | δ_h | R |
|---------------------|------------|------------|------------|-----|
| ↗ Taux de nitration | +++ | ±- | + | --- |
| ↗ Masse molaire | + | ± | + | -- |

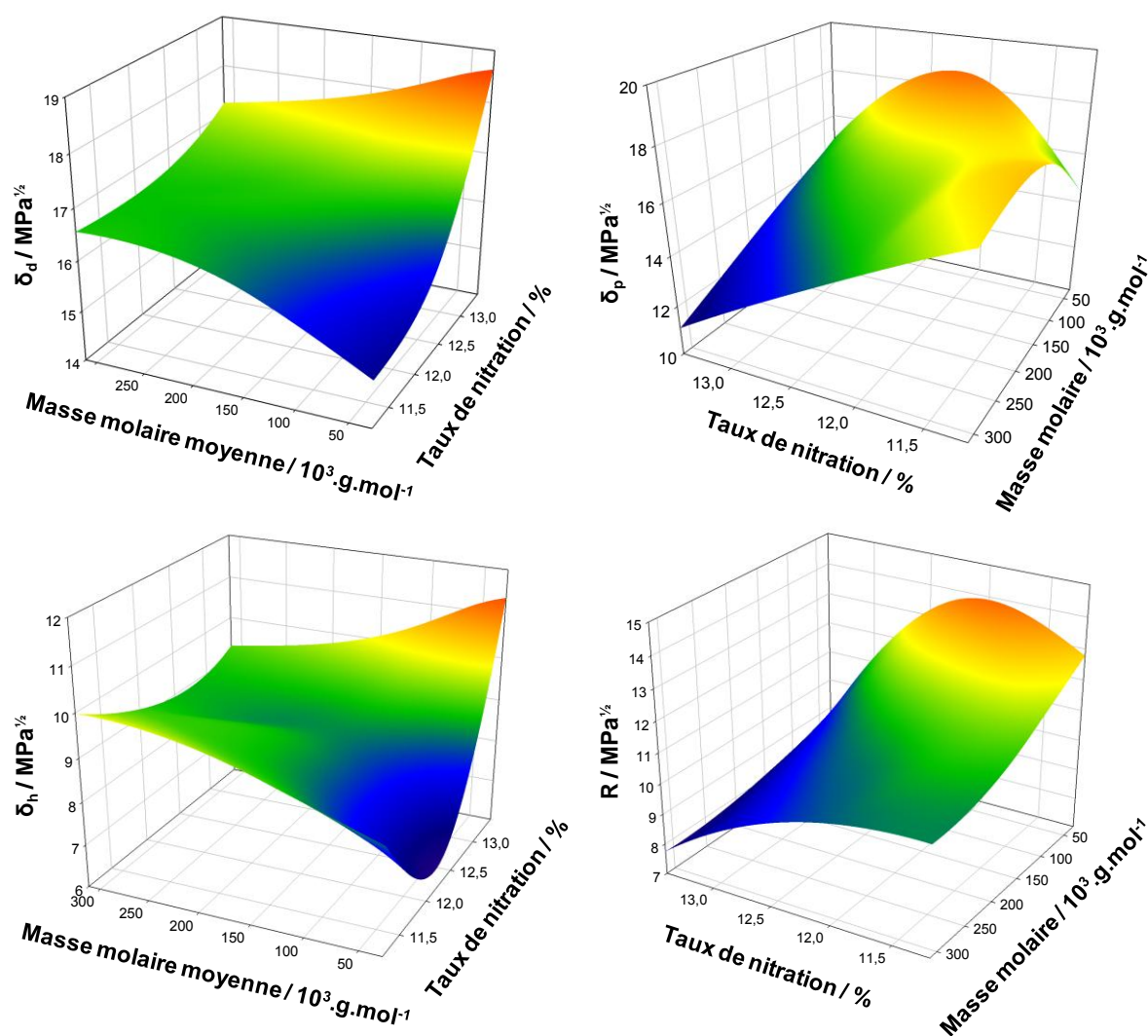


Figure 49. Représentation de l'influence de la masse molaire et du taux de nitration sur les paramètres de solubilité de la nitrocellulose par surfaces de réponses. La couleur de la surface est directement liée à la valeur du paramètre étudiée (δ_d , δ_p , δ_h ou R) et varie du bleu pour les valeurs les plus faibles ou rouge pour les valeurs les plus élevées.

La solubilité de la nitrocellulose ne peut pas être rationalisée simplement comme le montrent les évolutions des paramètres de solubilité, Figure 49. Dans le cas des mélanges binaires de solvants, le phénomène est plus complexe encore. Moore a par exemple identifié un phénomène de solubilisation de la nitrocellulose par un mélange de deux non-solvants, l'éthanol et l'éther diéthylique¹³⁶. Ses mesures de solubilités sont reprises dans la Figure 50. Alors que l'éthanol et l'éther diéthylique ne peuvent solubiliser respectivement plus de 4,25% et 3% de nitrocellulose, le mélange des deux solvants dissout plus de 10% du polymère : il s'agit d'un cas de solubilisation par synergie aussi appelé *cosolvency* en anglais. Pour expliquer ce phénomène, une démarche analogue à celle utilisée dans la section 3.3.3 du chapitre 1 pour améliorer le rendement d'extraction des triglycérides d'une microalgue⁴⁰ est utilisée. Il s'agit de calculer la

distance séparant le centre de la sphère de solubilité de la nitrocellulose du mélange de solvants en fonction de la composition du mélange. Cette distance est divisée par le rayon de la sphère de solubilité afin d'obtenir la différence d'énergie relative (RED) comme indiqué dans la section 1.1.2 du chapitre 1. Les résultats du calcul sont matérialisés par la courbe bleue dans la Figure 50. La RED est inférieure à 1 pour des mélanges éthanol-éther dont les proportions varient entre 35/65 et 60/40. Cela signifie que toutes les compositions comprises dans cette gamme sont à l'intérieur de la sphère de solubilité et devraient donc, en théorie, être capables de solubiliser au moins 10% de nitrocellulose. Les données de solubilités mesurées par Moore sont en accord avec la prédiction et une solubilité de plus de 10% est observée pour des mélanges éthanol-éther dont les proportions varient approximativement entre 35/65 et 55/45.

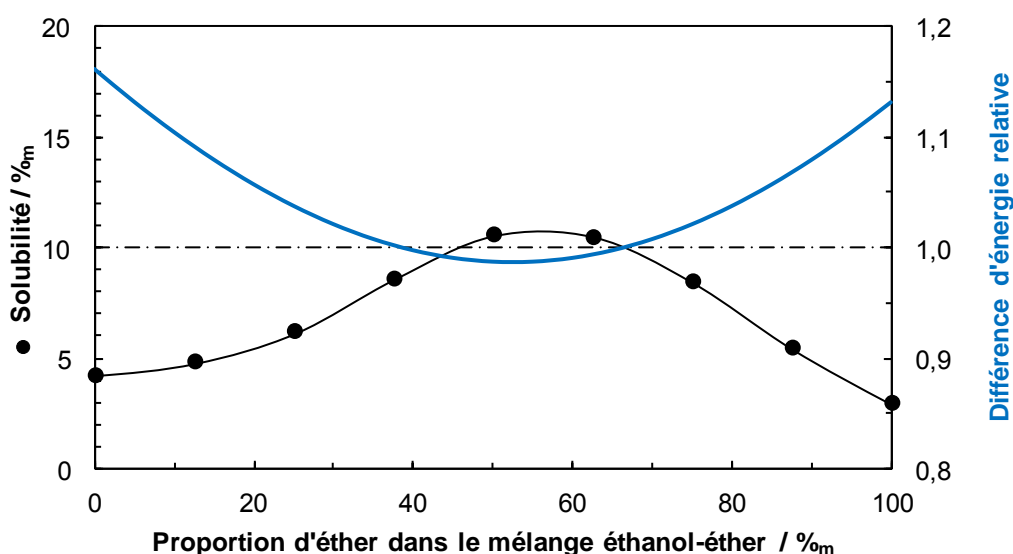


Figure 50. Solubilité synergique d'une nitrocellulose nitrée à 13,2% dans le mélange de non-solvants éthanol/éther diéthylique en fonction la quantité d'éther (courbe noire) et différence d'énergie relative - RED - correspondante (courbe bleue). La droite discontinue correspond aux 10% du test de solubilité classique de Hansen et à la limite de la sphère de solubilité correspondante en termes de différence d'énergie relative.

En s'appuyant sur cette démarche de rationalisation des synergies de non-solvants, des mélanges binaires ont été cherchés pour solubiliser la nitrocellulose NCB, à savoir celle qui est la plus nitrée ($N = 13,42\%$) et de forte masse molaire ($M = 110000 \text{ g.mol}^{-1}$). Deux mélanges de solvants relativement transparents en spectroscopie UV sont ainsi proposés : acétonitrile/propanol et acétonitrile/THF. La transparence est en effet une propriété recherchée par l'équipe du Pr. Gareil afin de pouvoir analyser le polymère seul et déterminer son taux de nitration. D'après les courbes tracées en Figure 51, il paraît possible de solubiliser au moins 10% de nitrocellulose à l'aide de ces mélanges. Les échantillons correspondants ont donc été réalisés expérimentalement après s'être assuré que ni l'acétonitrile, ni le propan-1-ol, ni le tétrahydrofurane ne pouvaient solubiliser 10% de NCB.

Le mélange 50/50 acétonitrile-THF et le mélange 60/40 acétonitrile/propanol conduisent effectivement à la solubilisation de la nitrocellulose. Celle-ci est rapide dans le premier cas, plus lente dans le second. Cet effet synergique prédit par Hansen ne doit cependant pas être généralisé. En effet, d'autres mélanges prédits comme bons ne parviennent pas à solubiliser la nitrocellulose. C'est le cas par exemple du mélange acétonitrile/dichlorométhane pour lequel une valeur minimale de RED de 0,68 est prédite pour le mélange 50/50 alors qu'aucun effet solubilisant n'est observé expérimentalement.

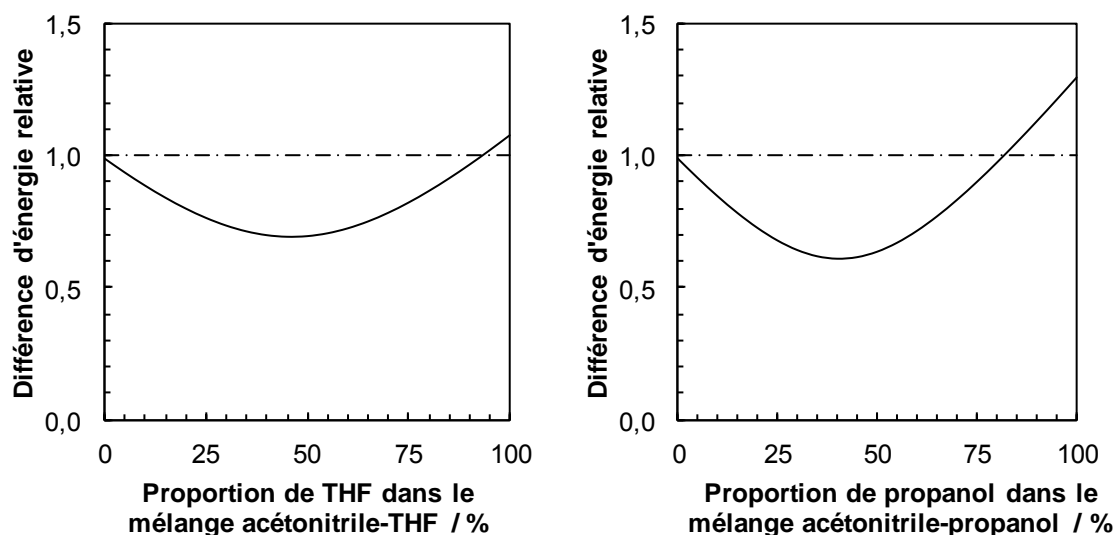


Figure 51. Calcul de la différence d'énergie relative entre la nitrocellulose NCB ($N = 13,42\%$, $M = 110000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et le mélange acétonitrile-THF (gauche), et acétonitrile-propanol (droite).

Par ailleurs, l'approche COSMO-RS a également été testée dans le cas des nitrocelluloses. Pour des raisons de puissance opérationnelle et de temps, il est impossible à ce jour de réaliser des calculs de chimie quantique pour des molécules très grandes telles que les polymères. Deux stratégies sont donc possibles :

- Modéliser un oligomère constitué de quelques unités de répétition.
- Isoler une seule unité monomère représentative du polymère.

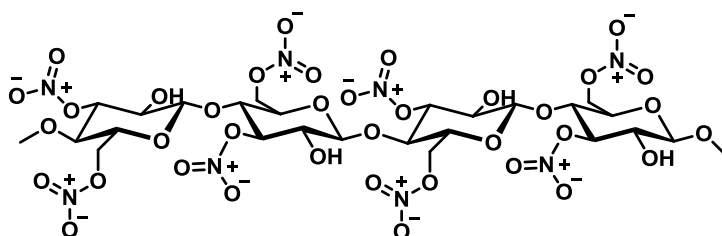


Figure 52. Structure du tétramère utilisé pour symboliser une nitrocellulose de degré de substitution 2.

Dans le premier cas, un tétramère a été modélisé. Des groupes méthoxy ont été placés aux extrémités de la chaîne et un degré de substitution de 2 a été choisi. Pour cela, toutes les positions ont été nitrées à l'exception de la position n°2, qui, ainsi que la position n°3, est la

moins facile à nitrer¹³⁴. L'oligomère ainsi établi est représenté dans la Figure 52. La modélisation d'un tel oligomère sous COSMOconf est coûteuse en temps – 5 semaines dans notre cas – car la durée du traitement de la molécule varie en N^3 (où N est le nombre d'atomes constitutifs de la molécule). Plusieurs conformères sont obtenus, l'un d'eux étant représenté, ainsi que sa σ -surface, son σ -profil et son σ -potentiel dans la Figure 53.

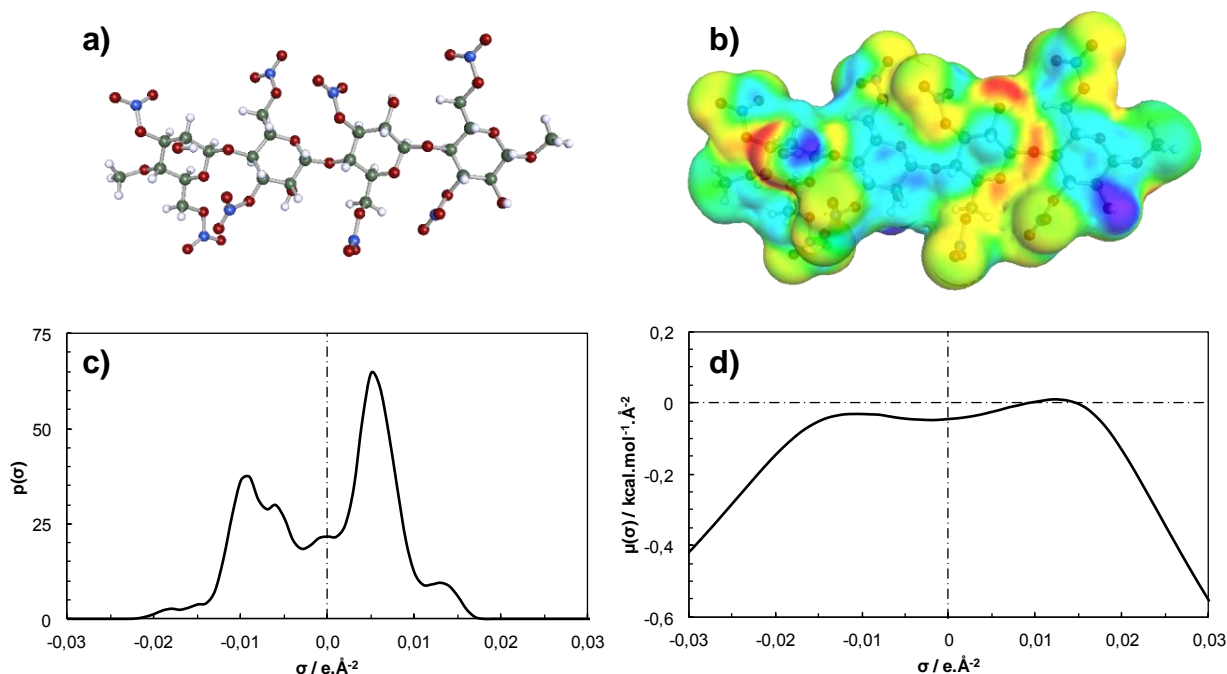


Figure 53. Modélisation d'un tétramère de nitrocellulose de degré de substitution 2 (a) et calcul de sa σ -surface (b), de son σ -profil (c) et de son σ -potentiel (d) à l'aide de COSMOtherm.

Bien que cette simplification en oligomère rende la modélisation du polymère possible, les temps de calcul restent considérables. De plus les conformations aux extrémités des chaînes du tétramère ne reflètent pas correctement la véritable chaîne macromoléculaire. Une voie alternative consiste alors à simplement isoler un fragment macromoléculaire sur lequel seront réalisés les calculs. Le fragment est choisi au centre de la molécule de sorte à ce que son environnement corresponde à celui de la molécule non tronquée. Cette opération a été réalisée sur le tétramère de nitrocellulose, bien qu'un trimère aurait pu suffire¹³⁷. Le choix de l'unité est arbitraire et semble modifier peu les résultats à condition de s'assurer que l'environnement de la partie choisie ne soit pas une extrémité de la chaîne¹³⁸. Ici, nous avons choisi d'isoler l'un des motifs du centre (Figure 54). La partie « inutilisée » de la molécule est artificiellement éliminée du calcul en assignant à chacun des atomes un poids nul¹³⁹ symbolisé visuellement par les atomes noirs ou les surfaces grises.

Afin de comparer la performance des deux approches, un *solvent screening* sur 37 solvants a été réalisé selon la procédure présentée dans la section 2 du chapitre 1. Dans le cas de l'unité isolée, le terme combinatoire ordinairement utilisé dans le calcul du potentiel chimique a

été écarté car les effets de taille et de volume sont évidemment faussés par ce type de représentation tronquée¹³⁸. Les résultats sont donnés dans le Tableau 33 où est indiqué le potentiel chimique calculé dans chacun des cas, ainsi que l'observation expérimentale de solubilité ou non sur la nitrocellulose A400 (cf. Tableau 31). Afin de faciliter l'analyse des données, le classement des données par potentiel chimique décroissant est représenté graphiquement dans la Figure 55.

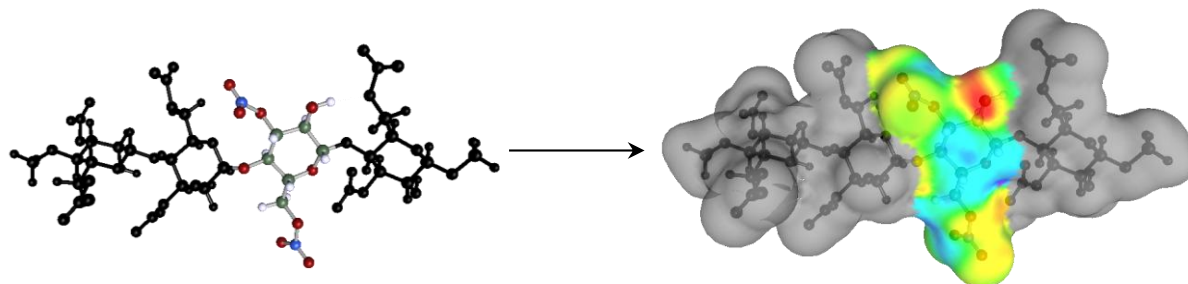


Figure 54. Isolement d'une unité de nitrocellulose de degré de substitution 2 par traitement des mcosfiles.

L'allure des résultats, Figure 55, montre que les deux méthodes sont valables. Dans chaque cas, on retrouve les bons solvants pour des valeurs de potentiels chimiques négatives. Les valeurs sont cependant très différentes, notamment en raison de la taille des fragments. Ces écarts montrent qu'il n'est pas possible à ce jour d'effectuer des calculs quantitatifs de solubilité des polymères avec COSMO-RS. Néanmoins, le classement des solubilités relatives apparaît pertinent. Le carbonate de glycérol et le nitroéthane sont prédits comme n'étant pas de bons solvants, en contradiction avec l'observation expérimentale. Alors que pour le nitroéthane, il s'agit manifestement d'un défaut de prédiction, le cas du carbonate de glycérol est plus intéressant car il est également mal pris en compte par l'approche de Hansen puisqu'il est l'un des solvants solubilisants situé à l'extérieur de la sphère de solubilité.

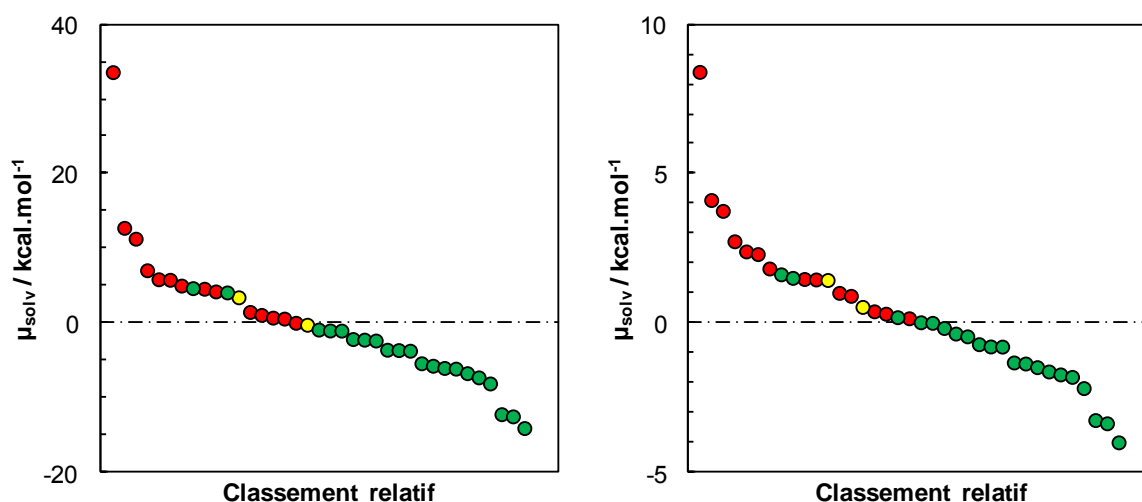


Figure 55. Classement relatif des potentiels chimiques de la nitrocellulose de degré de substitution 2 dans 37 solvants, par potentiels chimiques décroissants, selon que le polymère soit modélisé par un tétramère (gauche) ou par une unité isolée au milieu du polymère (droite). Les résultats expérimentaux sont matérialisés par des couleurs : vert pour la solubilité, rouge pour l'incapacité à solubiliser 10% de la nitrocellulose A400 et jaune dans le cas intermédiaire.

Tableau 33. Potentiel chimique de la nitrocellulose de degré de substitution 2 dans 37 solvants organiques selon la modélisation choisie, tétramère ou unité isolée, et observation expérimentale associée (nitrocellulose A400).

| Solvant | Potentiel chimique du tétramère (kcal.mol ⁻¹) | Potentiel chimique de l'unité isolée (kcal.mol ⁻¹) | Observation expérimentale |
|--------------------------------|---|--|------------------------------|
| Eau | 33,49 | 8,38 | non soluble |
| Sulfure de carbone | 12,62 | 4,09 | non soluble |
| Cyclohexane | 11,16 | 3,72 | non soluble |
| Terpinolène | 6,93 | 2,7 | non soluble |
| 1-Bromopentane | 5,72 | 2,36 | non soluble |
| Glycérol | 5,65 | 1,42 | non soluble |
| m-Xylène | 4,88 | 2,27 | non soluble |
| Carbonate de glycérol | 4,53 | 1,48 | soluble |
| Formamide | 4,45 | 0,88 | non soluble |
| Ethylène glycol | 4,09 | 0,98 | non soluble |
| Nitroéthane | 3,96 | 1,6 | soluble |
| 2-Nitropropane | 3,31 | 1,41 | partiellement soluble |
| Chloroforme | 1,34 | 1,79 | non soluble |
| Butan-1-ol | 0,94 | 0,36 | non soluble |
| Ethanol | 0,58 | 0,12 | non soluble |
| Dichlorométhane | 0,45 | 1,44 | non soluble |
| Géranol | -0,11 | 0,28 | non soluble |
| Alcool benzylique | -0,37 | 0,5 | partiellement soluble |
| Phtalate de diméthyle | -1,02 | 0,16 | soluble |
| 2-Méthylglutarate de diméthyle | -1,15 | -0,01 | soluble |
| Carbonate de propylène | -1,16 | -0,03 | soluble |
| Solketal | -2,29 | -0,48 | soluble |
| Triacétate de glycérol | -2,37 | -0,39 | soluble |
| Benzaldéhyde | -2,49 | -0,2 | soluble |
| Acétonitrile | -3,73 | -0,74 | soluble |
| 4-Méthylpentan-2-one | -3,77 | -0,83 | soluble |
| Acétate d'éthyle | -3,86 | -0,82 | soluble |
| Méthylal | -5,54 | -1,36 | soluble |
| γ-Butyrolactone | -5,87 | -1,39 | soluble |
| Diacétone-alcool | -6,17 | -1,66 | soluble |
| Butan-2-one | -6,26 | -1,52 | soluble |
| 1,4-Dioxane | -6,87 | -1,76 | soluble |
| Acétone | -7,43 | -1,84 | soluble |
| Tétrahydrofurane | -8,25 | -2,22 | soluble |
| N,N-Diméthylformamide | -12,37 | -3,29 | soluble |
| N-Méthyl-2-pyrrolidone | -12,66 | -3,4 | soluble |
| Diméthylsulfoxyde | -14,22 | -4,03 | soluble |

1.2.2) Application à la substitution de solvant : cas d'un pré-polymère de silicone

L'approche de Hansen permet pour un soluté donné de construire une sphère qui contient les solvants efficaces. Cette représentation peut donc être utilisée comme guide de formulation pour proposer des solvants de substitution dans le cas où le solvant de référence serait devenu indésirable. Une telle situation a été rencontrée sur le cas de matériaux siliconés pour la boulangerie dans le cadre du projet Delta 3 et est traitée dans les paragraphes suivants.

En 2012, en France, 1 travailleur sur 4 atteint d'allergie respiratoire professionnelle est un boulanger (soit environ 100000 boulangers)¹⁴⁰. Ce phénomène, reconnu en tant que maladie professionnelle sous le nom « asthme du boulanger » est provoqué par la sensibilisation liée à l'inhalation des poussières de levure et de farine¹⁴¹. L'une des pistes suggérées par l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) pour diminuer les risques d'allergie¹⁴², consiste à remplacer la farine utilisée comme anti-adhérent par des revêtements adaptés. Le marché des revêtements anti-adhérents pour la boulangerie est dominé par deux classes de produits : les fluoropolymères (polytétrafluoroéthylène, perfluoroalkoxy ou encore perfluoro éthylène propylène) et les silicones. Les revêtements en silicone, dont quelques exemples sont donnés Figure 56, présentent l'avantage d'être moins coûteux que les macromolécules fluorées et ont une bonne durabilité équivalant généralement à un peu plus de 2000 opérations de cuisson.



Figure 56. Exemples de substrats revêtus de silicone anti-adhérent : moule à briochettes, toile boulangère et support de cuisson pour baguettes (de gauche à droite).

Les silicones anti-adhérents peuvent être utilisés pour revêtir des filets, des toiles, des moules, des plaques ainsi que des grilles pour la boulangerie artisanale et industrielle. Les substrats sont en aluminium, inox ou encore fibres de verre et le polymère est appliqué par pulvérisation, enduction ou trempage. De fait, le polymère est formé *in situ* par réticulation d'oligomères dilués. La formulation étudiée ici est présentée dans le Tableau 34.

Tableau 34. Composition typique d'un revêtement de finition pour support de cuisson.

| Constituant | Fonction | Teneur (%) |
|--|-----------------------|------------|
| Oligomère de polydiméthylsiloxane à terminaisons silanol | Huile réactive | 52 |
| Cyclohexane | Solvant | 41 |
| Triméthoxysilane | Agent de réticulation | 4 |
| Pigment | Colorant | 3 |
| Sel d'étain | Catalyseur | Traces |

Le solvant a un double rôle dans la formule : il sert d'agent rhéologique et de milieu réactionnel. La dilution de l'huile réactive de silicone dans le solvant permet, en effet, d'obtenir la viscosité appropriée au procédé d'application du polymère sur le support (fouardage ou pulvérisation). Le solvant solubilise les pré-polymères et permet ainsi leur mise en contact pour la réticulation du revêtement. Le solvant s'évapore au cours de la formation du réseau laissant un film réticulé sec à la fin de la réaction (Figure 57).

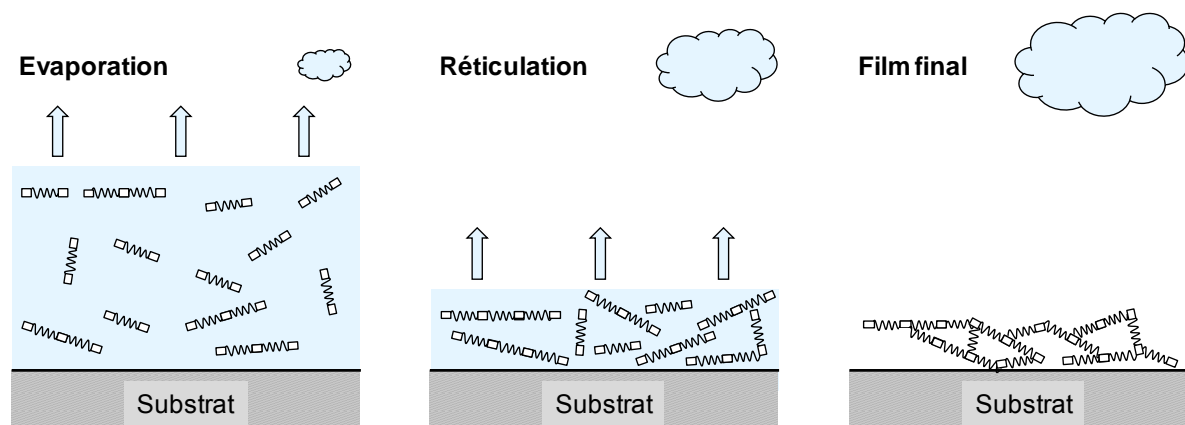


Figure 57. Principe de formation du revêtement. Le solvant est représenté en bleu (rectangle = liquide, nuage = vapeur) et les oligomères par les chaînes ondulées dont les carrés symbolisent les sites réactifs.

En plus des risques directement liés au cyclohexane utilisé ici (Tableau 36), le point de fusion à 6 °C est un inconvénient pour le stockage lors de conditions hivernales. De plus, la présence de n-hexane, connu par la neurotoxicité de sa forme métabolisée, pose problème. Ces différentes raisons motivent la recherche d'un solvant de substitution. Pour cela, les paramètres de solubilité de l'huile réactive ont été déterminés expérimentalement ainsi que ceux, à titre de comparaison, d'une huile commerciale de silicone de type polydiméthylsiloxane (Tableau 35).

Tableau 35. Paramètres expérimentaux de Hansen (en $\text{MPa}^{1/2}$) du prépolymère de silicone et d'une huile commerciale.






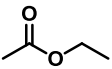


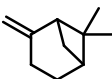


| Soluté | δ_d | δ_p | δ_h | R |
|--------------------------------|----------------|---------------|---------------|-----|
| Pré-polymère de silicone | $12,3 \pm 0,2$ | $3,2 \pm 0,5$ | $4,2 \pm 0,2$ | 9,3 |
| Huile commerciale ^a | $18,4 \pm 0,3$ | $0,4 \pm 0,6$ | $6,6 \pm 0,5$ | 6,7 |

a) Huile Rhodorsil 47v350 (Bluestar Silicones) : poids moléculaire 25000 g.mol^{-1} , densité 0,970 et viscosité 350 cSt.

Le paramètre dispersif du pré-polymère de silicone ($\delta_d = 12,3 \text{ MPa}^{1/2}$) est particulièrement bas et est caractéristique des silicones courts tels que le silicone D5 (décaméthylcyclopentasiloxane, $\delta_d = 12,9 \text{ MPa}^{1/2}$) et des solvants perfluorés tels que le perfluorohexane ($\delta_d = 12,1 \text{ MPa}^{1/2}$)³². Cette faible valeur est liée au caractère semi-organique du squelette de la chaîne et à la délocalisation électronique autour de la liaison Si-O.¹⁴³ Dans le cas de l'huile commerciale, la longueur de la chaîne du polymère, très supérieure à celle du pré-polymère, favorise les interactions de London et justifie une valeur plus élevée ($\delta_d = 18,4 \text{ MPa}^{1/2}$). Les valeurs de polarité diffèrent elles-aussi. Une fois polymérisé, le silicone est une molécule apolaire ($\delta_p = 0,4 \text{ MPa}^{1/2}$) tandis que les fonctions silanol de l'huile réactive confèrent de la polarité à la structure ($\delta_p = 3,2 \text{ MPa}^{1/2}$). Une valeur modérée de δ_h reflète les doublets d'électrons portés par les atomes d'oxygène de la chaîne principale.

La sphère de solubilité délimite un domaine à l'intérieur duquel les solvants doivent pouvoir solubiliser le soluté à hauteur de 10%_{w/v}. Deux solvants verts à l'intérieur de la sphère ont été retenus : l'acétate d'éthyle et le β -pinène (Tableau 36). Ceux-ci présentent l'avantage d'avoir un point de fusion très bas qui évite tout risque de solidification au stockage. Malgré les inévitables risques liés à leur volatilité, ces solvants ne sont pas nocifs pour l'homme ou l'environnement. On retrouve d'ailleurs l'acétate d'éthyle dans les dissolvants pour vernis à ongles et le β -pinène en parfumerie technique. Des solvants fluorés tels que le 1-méthoxy-1,1,2,2-tétrafluoroéthane pourraient également convenir¹⁴⁴ mais ont été écartés en raison de leur prix prohibitif.

Tableau 36. Etiquetage et températures caractéristiques des solvants candidats à la solubilisation de l'huile réactive.

| Nom | Formule | Etiquetage | Point de fusion (°C) | Point éclair (°C) | Point d'ébullition (°C) |
|------------------|---|---|----------------------|-------------------|-------------------------|
| Cyclohexane |  |     | 6,5 | -18 | 80,8 |
| Acétate d'éthyle |  |   | -83,6 | -3 | 77,1 |
| β -Pinène |  |   | -61,5 | 36 | 166 |

Des essais ont été réalisés pour comparer les propriétés des matériaux obtenus en utilisant les deux solvants candidats lors d'un stage applicatif au sein de l'entreprise SASA. Les solvants ont tout d'abord été évalués lors de la mise en œuvre du polymère. Pour cette étape, la viscosité est un paramètre clé qui a été mesuré avec un viscosimètre de Brookfield (*cf.* partie expérimentale). Les formulations contenant du cyclohexane et de l'acétate d'éthyle ont des viscosités analogues respectivement de 480 et 464 cP (Figure 58). Pour une formulation identique, il n'y a donc pas de modification des propriétés rhéologiques. Le comportement

diffère cependant dans le cas du β -pinène pour lequel une viscosité de 912 cP est mesurée. Il faudra donc une quantité supérieure de β -pinène pour atteindre la viscosité cible (~ 500 cP).

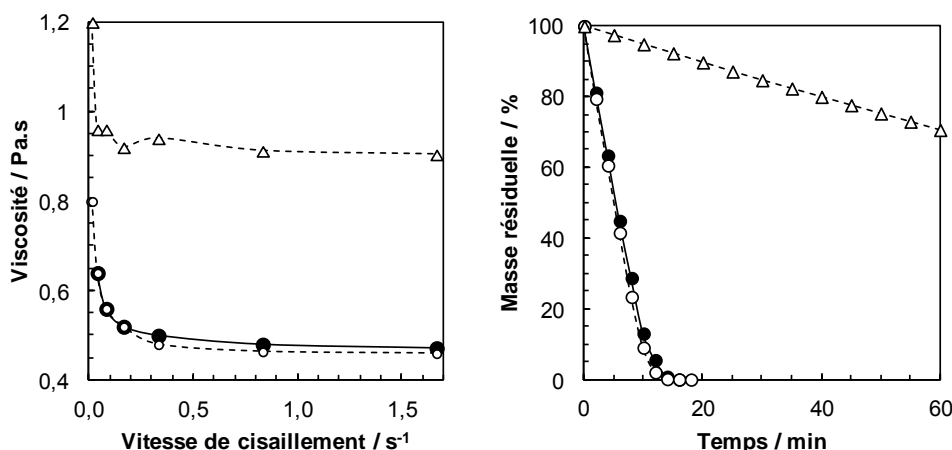


Figure 58. Influence du solvant sur la courbe d'écoulement du silicone formulé (gauche) et suivi de l'évaporation des solvants purs (droite). Le cyclohexane est représenté en noir tandis que l'acétate d'éthyle et le β -pinène sont respectivement représentés par des cercles et des triangles blancs.

Les propriétés mécaniques des revêtements finaux, selon le solvant, ont été testées au banc de traction (*cf.* partie expérimentale) (Tableau 37). Avec une contrainte à la rupture élevée (1,69 MPa), le matériau obtenu en utilisant l'acétate d'éthyle possède une bonne résistance tandis que celui obtenu avec le β -pinène est plus fragile (0,75 MPa). Les deux solvants conduisent à des échantillons plus élastiques comme en attestent les valeurs d'élongation à la rupture. Le module d'Young résultant montre une certaine similarité entre les échantillons issus du cyclohexane et de l'acétate d'éthyle et une rigidité presque divisée par deux dans le cas du β -pinène. Cette diminution de la rigidité est le signe d'une réticulation moins avancée et qui aurait pu être gênée par l'évaporation lente du solvant (Figure 58). Les conclusions sont les mêmes après le test d'abrasion où l'échantillon ayant eu le β -pinène pour solvant s'use en moyenne 1,8 fois plus vite que les deux autres. Ces différents éléments permettent de proposer l'acétate d'éthyle pour la substitution du cyclohexane dans la mise en œuvre des revêtements anti-adhérents en silicone. Ces résultats d'essais mécaniques montrent en outre qu'une analyse par l'approche de Hansen ne peut pas être utilisée seule dans le cas d'une substitution de solvant de mise en œuvre. En effet, des propriétés autres que la solubilisation (volatilité, viscosité, inertie chimique) entrent en jeu.

Tableau 37. Principales grandeurs mesurées au banc de traction pour les éprouvettes siliconées en fonction du solvant de polymérisation.

| Solvant de mise en oeuvre | Contrainte à la rupture (MPa) | Elongation à la rupture (%) | Module d'Young (MPa) |
|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| Cyclohexane | 1,09 | 368 | 0,30 |
| Acétate d'éthyle | 1,69 | 647 | 0,26 |
| β -Pinène | 0,75 | 510 | 0,15 |

2) Comparaison des approches de Hansen et COSMO-RS pour la caractérisation de solutés moléculaires

L'industrie cosmétique est l'un des principaux secteurs de la formulation et consomme 246000 tonnes de solvants chaque année en Europe¹⁴⁵. Les solvants et « huiles » ont un rôle essentiel en cosmétique en raison de leur capacité à solubiliser des huiles essentielles dans les parfums, à transporter les agents anti-bactériens dans les gels de rasage, à éliminer les traces de maquillage, à apporter la texture des rouges à lèvres, à conférer la brillance des fards à paupière, à adoucir la peau dans les crèmes hydratantes, *etc.* Afin de comparer l'approche de Hansen avec COSMO-RS, le 4-*tert*-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane aussi appelé avobenzone a été choisi comme soluté de référence (Figure 59). Cette molécule est, en effet, un filtre organique UV incontournable du marché en pleine expansion des produits de protection solaire.

L'avobenzone est photostable dans les solvants polaires¹⁴⁶ et est généralement mélangée avec d'autres filtres organiques ou inorganiques pour offrir une fenêtre spectrale de protection plus grande¹⁴⁷. L'utilisation intensive de cette molécule par les industries cosmétiques et pharmaceutiques s'explique par la capacité de l'avobenzone à absorber la majeure partie du spectre des UV-A (315-400 nm) qui sont responsables du bronzage mais également des érythèmes actiniques et d'autres dommages de la peau¹⁴⁸. L'avobenzone possède deux fonctions carbonyles associées à des cycles aromatiques para-substitués donneurs d'électrons. Cette structure favorise la délocalisation électronique sous l'effet des radiations. L'hybride de résonance résultant absorbe l'énergie électromagnétique, passant ainsi de l'état fondamental à l'état excité. Le retour des électrons à leur état d'origine a lieu par une transition chimique de type tautomérique. L'avobenzone existe ainsi en solution sous la forme d'un équilibre céto-énolique dont la forme prédominante dépend du solvant (Figure 59)¹⁴⁹.

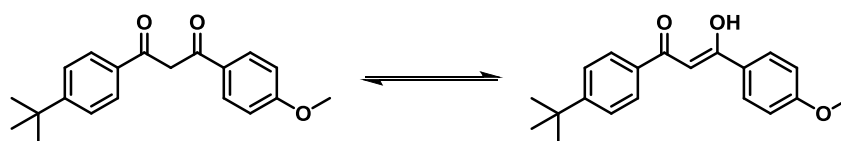


Figure 59. Equilibre de tautomérie céto-énolique du 4-*tert*-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane (avobenzone).

Dans les paragraphes suivants, l'avobenzone sera caractérisée à la fois par l'approche de Hansen et le modèle COSMO-RS. Chaque méthode a également été utilisée pour la description des solvants de l'avobenzone, et le diméthyl isosorbide (DMI, Figure 62), solvant cosmétique issu de la filière amidon, a été choisi comme exemple de solvant émergent à caractériser. Ce solvant est déjà utilisé de manière sporadique dans les formulations cosmétiques¹⁵⁰, vétérinaires¹⁵¹ et pharmaceutiques¹⁵² en raison de sa très bonne compatibilité avec la peau¹⁵³. Notre laboratoire a

récemment montré le potentiel du DMI pour des applications en détergence¹⁵⁴, formulation des bitumes¹⁵⁵ et peintures hydrodiluables¹⁵⁶. Après une description du soluté et des solvants, les approches de Hansen et COSMO-RS seront comparées et confrontées à des données expérimentales pour la caractérisation de l'interaction soluté-solvant. Les conclusions tirées de cette étude seront mises à profit pour prédire la sphère de solubilité d'un autre soluté moléculaire, le benzotriazole.

2.1) Etude de la solubilité de l'avobenzone selon l'approche de Hansen

2.1.1) Construction de la sphère de solubilité de l'avobenzone

La sphère de solubilité de l'avobenzone a été déterminée en confrontant la molécule à un set composé de 76 solvants aux structures variées. Un nombre élevé de solvants est requis pour obtenir une précision satisfaisante¹⁵⁷. La solubilité a été évaluée visuellement en attribuant à chaque couple soluté-solvant une note de 0 (non-solvant) ou 1 (solvant) et en s'interdisant de donner des scores intermédiaires qui pourrait empêcher la délimitation claire du volume de solubilité¹⁵⁸. Dans les conditions usuelles³², le mélange est réalisé à 10%_{w/v}, c'est-à-dire en préparant 100 mg de soluté dans 1,0 mL de solvant. En appliquant ces conditions, 57 molécules sont de bons solvants tandis que 19 ne parviennent pas à solubiliser l'avobenzone dans sa totalité. Le ratio bon/mauvais solvant est d'environ 3:1 et ne permet donc pas un classement suffisamment discriminant des solvants.

Par conséquent, le test a été répété à une concentration de 20%_{w/v}, c'est-à-dire en confrontant 200 mg d'avobenzone à 1,0 mL de solvant. Dans ces conditions, 41 solvants se voient attribuer la note de 1, les 35 autres étant considérés comme des non-solvants. Cette meilleure répartition entre bons et mauvais solvants permet un meilleur traitement des résultats et une analyse d'autant plus pertinente que la concentration choisie reflète la pratique industrielle pour la formulation des crèmes solaires. En effet, en Europe¹⁵⁹, la concentration maximale d'avobenzone dans les produits prêts à l'emploi est fixée à 5% ce qui requiert une solubilité à hauteur de 20% au minimum dans les solvants organiques qui, eux, représentent 20 à 30% de la composition totale¹⁶⁰. Les solvants, leurs paramètres de solubilité ainsi que les scores expérimentaux sont donnés dans le Tableau 38.

Tableau 38. Solvants utilisés pour la sphère de solubilité classés selon la classification de Moity et par valeur de contribution polaire (δ_p). Les paramètres de Hansen des solvants sont donnés en MPa^{1/2} et sont issus de la littérature ou prédits par la méthode de Yamamoto (Y-MB). La dernière colonne indique les scores donnés pour le test de solubilité à 20%_{w/v} : 0 pour la non-solubilité, 1 pour la solubilité. Les anomalies sont signalées par des étoiles (*) et correspondent aux solvants ayant un comportement contraire à leur position dans l'espace de Hansen.

| Solvant | δ_d | δ_p | δ_h | Score | Solvant | δ_d | δ_p | δ_h | Score | Solvant | δ_d | δ_p | δ_h | Score |
|--|------------|------------|------------|-------|---|------------|------------|------------|-------|---|------------|------------|------------|-------|
| Aprotiques fortement dipolaires | | | | | Aprotiques faiblement dipolaires | | | | | Amphiprotiques | | | | |
| Anhydride acétique | 16,0 | 11,7 | 10,2 | 1* | Chloroforme | 17,8 | 3,1 | 5,7 | 1 | 2-Ethyl-1-hexanol | 15,9 | 3,3 | 11,8 | 0 |
| Diméthylsulfoxyde | 18,4 | 16,4 | 10,2 | 1 | Anisole | 17,8 | 4,4 | 6,9 | 1 | Géraniol | 16,4 | 3,7 | 10,0 | 0* |
| γ -Butyrolactone | 18,0 | 16,6 | 7,4 | 1 | Dichlorométhane | 17,0 | 7,3 | 7,1 | 1 | Menthanol | 16,9 | 4,1 | 9,1 | 0* |
| Acétonitrile | 15,3 | 18,0 | 6,1 | 0 | 1,2-Dichloroéthane | 18,0 | 7,4 | 4,1 | 1 | Dihydromyrcénol | 16,1 | 4,6 | 10,0 | 0 |
| Carbonate de propylène | 20,0 | 18,0 | 4,1 | 0* | 2-Nitropropane | 16,2 | 12,1 | 4,1 | 1 | Cycladémol | 16,5 | 5,0 | 10,0 | 0* |
| Aprotiques dipolaires | | | | | Apolaires | | | | | Bases fortement donneuses d'électrons | | | | |
| 1,4-Dioxane | 17,5 | 1,8 | 9,0 | 1* | n-Octane | 15,5 | 0,0 | 0,0 | 0 | Alcool benzylique | 18,4 | 6,3 | 13,7 | 0 |
| Méthylal | 15,0 | 1,8 | 8,6 | 1* | Cyclohexane | 16,8 | 0,0 | 0,2 | 0 | Solkétal | 16,0 | 7,2 | 19,0 | 0 |
| Myristate d'isopropyle | 16,0 | 2,1 | 2,7 | 0 | Sulfure de carbone | 20,2 | 0,0 | 0,6 | 1 | Lactate d'éthyle | 16,0 | 7,6 | 12,5 | 0 |
| Ether diéthylique | 14,5 | 2,9 | 4,6 | 0 | p-Xylène | 17,8 | 1,0 | 3,1 | 1 | Diacétone-alcool | 15,8 | 8,2 | 10,8 | 0 |
| Sébaçate d'isopropyle | 16,0 | 3,0 | 3,8 | 1* | β -Pinène | 16,3 | 1,2 | 1,9 | 0 | Ethanol | 15,8 | 8,8 | 19,4 | 0 |
| Acétate de géranyle | 16,3 | 3,2 | 6,1 | 1 | Silicone D5 | 12,9 | 1,3 | 1,0 | 0 | Tetraéthylène glycol | 16,4 | 9,6 | 15,3 | 0 |
| Laurate de 2-éthylhexyle | 16,1 | 3,3 | 5,4 | 0* | Toluène | 18,0 | 1,4 | 2,0 | 1 | Bases faiblement donneuses d'électrons | | | | |
| Oléate de méthyle | 16,2 | 3,8 | 4,5 | 0* | Tétrahydronaphtalène | 19,6 | 2,0 | 2,9 | 1 | Dipropylamine | 15,3 | 1,4 | 4,1 | 0 |
| Palmitate d'isopropyle | 16,2 | 3,9 | 3,7 | 0* | Huile de paraffine | 16,1 | 2,3 | 6,2 | 0 | Bases fortement donneuses d'électrons | | | | |
| Acétate de menthanyle | 16,6 | 4,0 | 4,3 | 1 | Bromopentane | 16,6 | 4,0 | 3,8 | 1 | Morpholine | 18,0 | 4,9 | 11,0 | 1 |
| Méthoxycyclopentane | 16,7 | 4,3 | 4,3 | 1 | 1.1.1-Trichloroéthane | 16,8 | 4,3 | 2,0 | 1 | Tétrahydrofurane | 16,8 | 5,7 | 8,0 | 1 |
| Triacétate de glycérol | 16,5 | 4,5 | 9,1 | 0* | 1-Chlorobutane | 16,2 | 5,5 | 2,0 | 1 | N,N-Diméthyl-décanamide | 16,6 | 7,4 | 8,7 | 1 |
| Laurate d'isopropyle | 16,0 | 4,8 | 4,5 | 0 | Polaires protiques | | | | | Pyridine | 19,0 | 8,8 | 5,9 | 1 |
| 2-Méthyltétrahydrofurane | 16,9 | 5,0 | 4,3 | 1 | Propylène glycol | 16,8 | 10,4 | 21,3 | 0 | Acétone | 15,5 | 10,4 | 7,0 | 1 |
| Acétate d'éthyle | 15,8 | 5,3 | 7,2 | 1 | Ethylène glycol | 17,0 | 11,0 | 26,0 | 0 | Méthyl 5-(diméthylamino)-2-méthyl-5-oxopentanoate | 15,8 | 11,0 | 9,2 | 1 |
| Méthylisobutylcétone | 15,3 | 6,1 | 4,1 | 1 | Glycérol | 17,4 | 11,3 | 27,2 | 0 | N-Méthyl-2-pyrrolidone | 18,0 | 12,3 | 7,2 | 1 |
| 1,3-Dioxolane | 18,1 | 6,6 | 9,3 | 1 | Diéthylène glycol | 16,6 | 12,0 | 19,0 | 0 | N,N-Diméthylformamide | 17,4 | 13,7 | 11,3 | 1 |
| Diméthyl isosorbide | 16,8 | 7,0 | 5,8 | 1 | Méthanol | 14,7 | 12,3 | 22,3 | 0 | Polaires structurés | | | | |
| Acétate de méthyle | 15,5 | 7,2 | 7,6 | 1 | Carbonate de glycérol | 17,9 | 25,5 | 17,4 | 0 | Eau | 15,5 | 16,0 | 42,3 | 0 |
| Glutarate de diméthyle | 16,1 | 7,7 | 8,3 | 1 | Acides organiques | | | | | | | | | |
| Isophorone | 17,0 | 8,0 | 5,0 | 1 | m-Crésol | 18,5 | 6,5 | 13,7 | 1* | | | | | |
| 2-Méthylglutarate de diméthyle | 16,6 | 8,7 | 5,0 | 1 | Acide acétique | 14,5 | 8,0 | 13,5 | 0 | | | | | |
| Diméthyl phthalate | 18,6 | 10,8 | 4,9 | 1 | | | | | | | | | | |

Les résultats des tests de solubilité (Tableau 38) ont été traités à l'aide du logiciel HSPiP afin de calculer les paramètres de Hansen de l'avobenzène, considérée comme un mélange des tautomères de la Figure 59, et le rayon de la sphère de solubilité. Les coordonnées du centre du volume de solubilité sont $\delta_d = 20,1 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p = 9,5 \text{ MPa}^{1/2}$, et $\delta_h = 4,4 \text{ MPa}^{1/2}$, le rayon étant $R = 10,3 \text{ MPa}^{1/2}$. Ces résultats peuvent être exprimés sous formes de paramètres fractionnaires en utilisant le formalisme de Teas¹⁶¹ qui permet de mettre en évidence la contribution relative de chaque paramètre. Pour cela, il suffit d'utiliser l'Équation 53 en remplaçant i par d , p ou h .

$$f_i = \frac{\delta_i}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}$$

Équation 53.

A partir de nos résultats expérimentaux, les paramètres obtenus sont $f_d = 0,59$, $f_p = 0,28$ et $f_h = 0,13$ en très bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature ($f_d = 0,57$, $f_p = 0,26$ et $f_h = 0,17$)¹⁶². Les résultats sont représentés dans un diagramme de Teas, Figure 60, comprenant quelques solvants classiques pour comparaison. Ce type de représentation présente l'avantage de contenir les 3 dimensions de l'espace de Hansen dans un seul diagramme bidimensionnel. Toutefois, une telle réduction de dimension s'accompagne nécessairement d'une perte d'information : ici, les contributions relatives ne contiennent plus la valeur du paramètre de solubilité total, δ_H et ne sont donc plus interprétables en termes énergétiques.

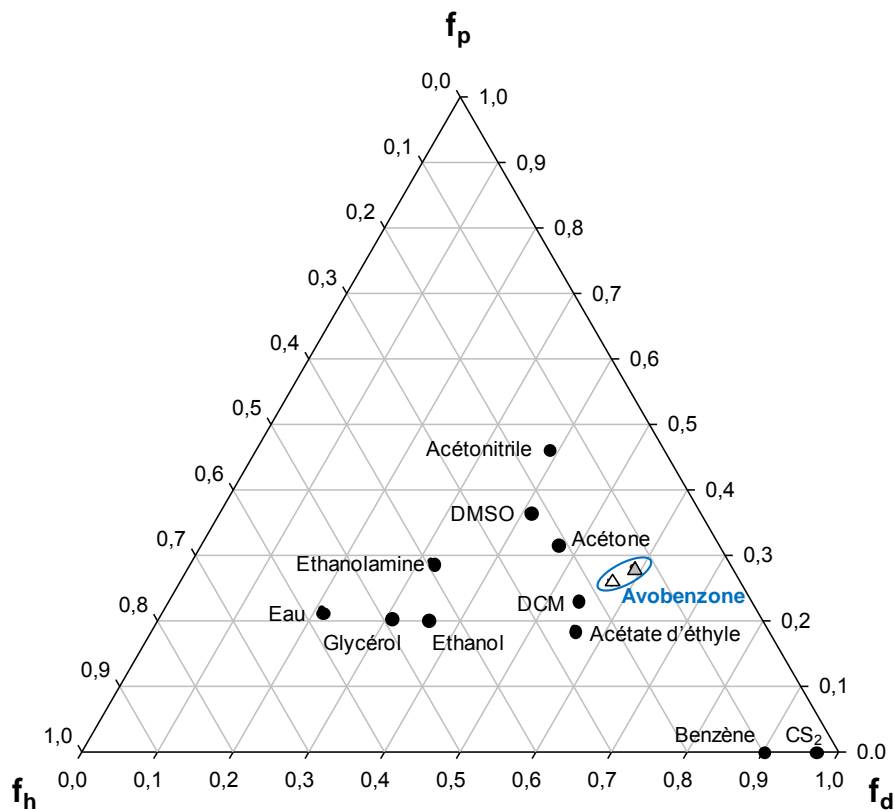


Figure 60. Positionnement de l'avobenzène (triangles) selon nos expériences (gris) et les prévisions de Mattei et al.¹⁶² (blanc) dans le diagramme de Teas. Les abréviations suivantes ont été utilisées : DMSO = diméthylsulfoxyde, DCM = dichlorométhane et CS₂ = sulfure de carbone.

La contribution importante du paramètre dispersif de l'avobenzone s'explique par la forte densité électronique autour des noyaux aromatiques. Les valeurs ont été retranscrites sous formes graphiques pour bâtir la sphère de solubilité de l'avobenzone dans l'espace de Hansen, présentée Figure 61.

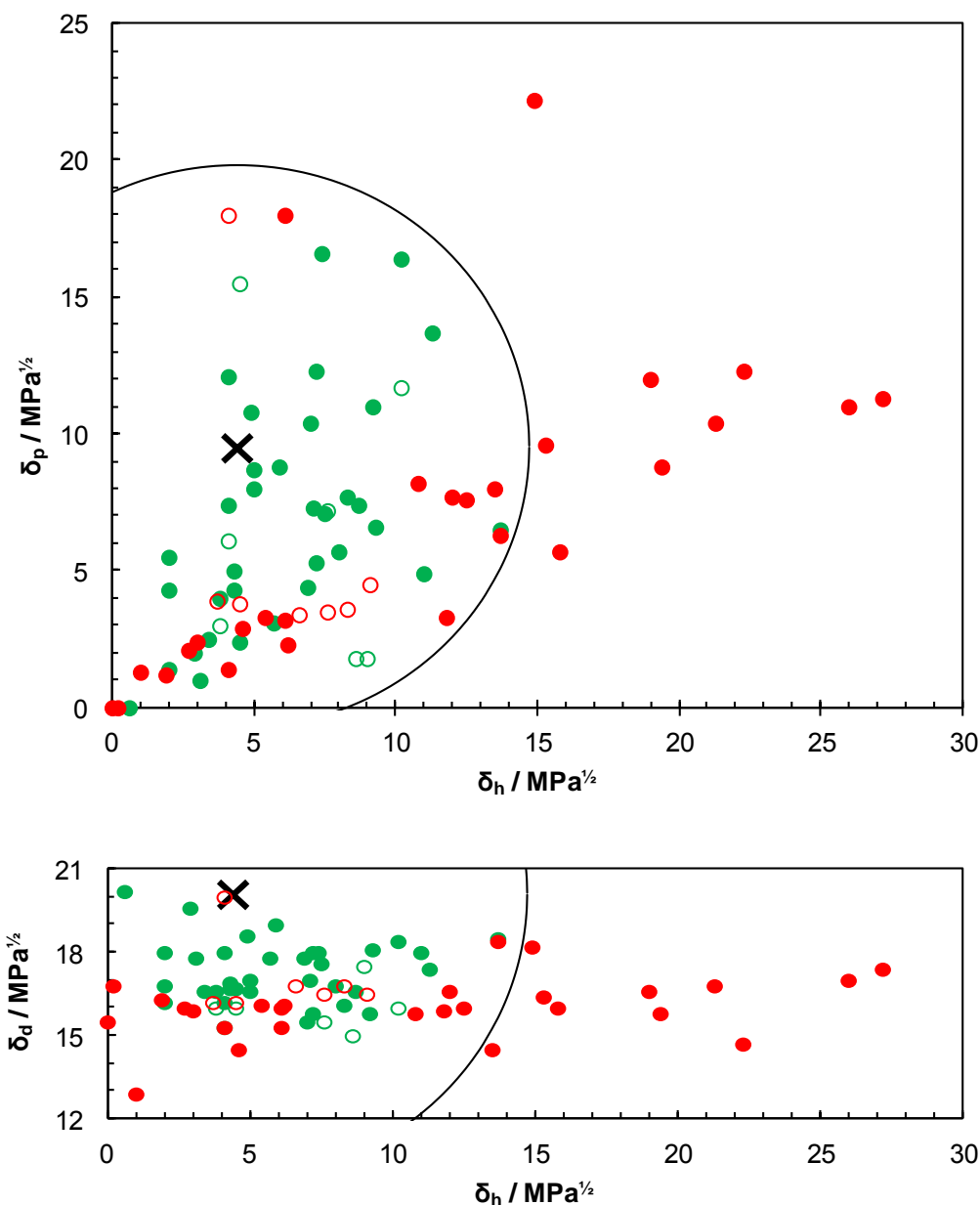


Figure 61. Projection dans les plans $(\delta_h; \delta_p)$ et $(\delta_h; \delta_d)$ de la sphère de solubilité de l'avobenzone à 20%_{w/v} (cercle noir avec la croix pour centre). Les bons solvants et les mauvais solvants sont respectivement représentés par des symboles verts et rouges. Les symboles pleins correspondent aux solvants bien positionnés tandis que les symboles vides indiquent que les solvants sont du mauvais côté de la limite du volume de solubilité.

Certains solvants sont indiqués comme étant aberrants car ils sont positionnés du mauvais côté de la limite de la sphère de solubilité : 8 non-solvants sont à l'intérieur de la sphère de solubilité et 5 bons solvants sont à l'extérieur. Ces anomalies sont signalées par une étoile

dans le Tableau 38 et par des symboles vides dans la Figure 61. Ces « erreurs » découlent de la méthode mathématique de traitement des données qui suppose sphérique le volume de solubilité. Néanmoins, la sphère est un modèle simple et pratique pour déterminer très rapidement, à une concentration donnée, si un solvant devrait être bon ou non. Ici, la représentation est assez bonne car le facteur de corrélation est de 79,6%. Les bases faiblement donneuses d'électrons (acétone, pyridine,...) et les solvants aprotiques légèrement dipolaires (anisole, chloroforme, nitroéthane,...) semblent conduire à une solubilisation immédiate d'au moins 20% d'avobenzène. A l'inverse, aucun solvant amphiprotique (éthanol, lactate d'éthyle,...) ou polaire protique (glycérol, propylène glycol,...) n'est capable de dissoudre l'avobenzène.

2.1.2) Calcul des paramètres de solubilité d'un solvant acceptable de l'avobenzène, le diméthyl isosorbide (DMI)

Les paramètres de solubilité de Hansen des solvants sont issus de la connaissance de certaines propriétés physico-chimiques. Le calcul classique, on l'a vu dans le chapitre 1, consiste à déterminer le paramètre de solubilité total (ou paramètre de Hildebrand, δ_H) grâce à la racine carrée de la densité d'énergie de cohésion qui est déterminée à partir de l'enthalpie de vaporisation du solvant. Ensuite, la contribution dispersive (δ_d) est obtenue en utilisant l'enthalpie de vaporisation de l'homomorphe dans le calcul de la densité d'énergie de cohésion³². Ici, l'homomorphe du DMI n'est pas, à notre connaissance, une molécule disponible sur le marché ou facilement synthétisable (Figure 62).

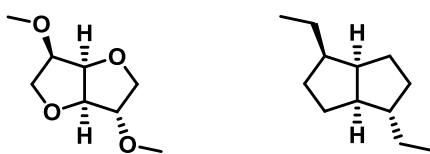


Figure 62. Structure chimique du diméthyl isosorbide (gauche) et de son homomorphe (droite).

La contribution polaire (δ_p) dépend du moment dipolaire selon la corrélation proposée par Hansen et Beerbower⁵⁶. Dans le cas du DMI, le moment dipolaire n'a jamais été publié et ne peut donc pas être trouvé dans la littérature. La valeur du δ_H peut être obtenue à partir de l'Équation 54 et couvre toutes les contributions énergétiques qui ne sont pas contenues dans les deux paramètres que l'on vient de décrire²⁰.

$$\delta_h = \sqrt{\delta_H^2 - \delta_d^2 - \delta_p^2}$$

Équation 54.

De nombreux modèles de prédiction ont été construits pour faire face au problème de la détermination des paramètres de Hansen à partir de données expérimentales. Ici, les paramètres de solubilité de Hansen du DMI ont été calculés avec les méthodes de contribution de groupes de Van Krevelen et Hoftyzer⁶³, Hoy⁶⁵, Stefanis et Panayiotou⁶⁷ et les réseaux neuronaux Y-MB⁶². Les résultats sont tracés dans la Figure 63 et sont radicalement différents. Les méthodes de Van Krevelen et de Hoy ne parviennent pas à rendre compte de l'arrangement complexe de ce diéther bicyclique car elles ne possèdent pas suffisamment de fragments moléculaires. Nous avons opté pour la méthode Y-MB afin de décrire les interactions du DMI car elle est fondée sur le modèle prédictif le plus élaboré et est celle qui traite le mieux la question de l'arrangement topologique des fragments moléculaires (*cf.* section 1.3 du chapitre 1).

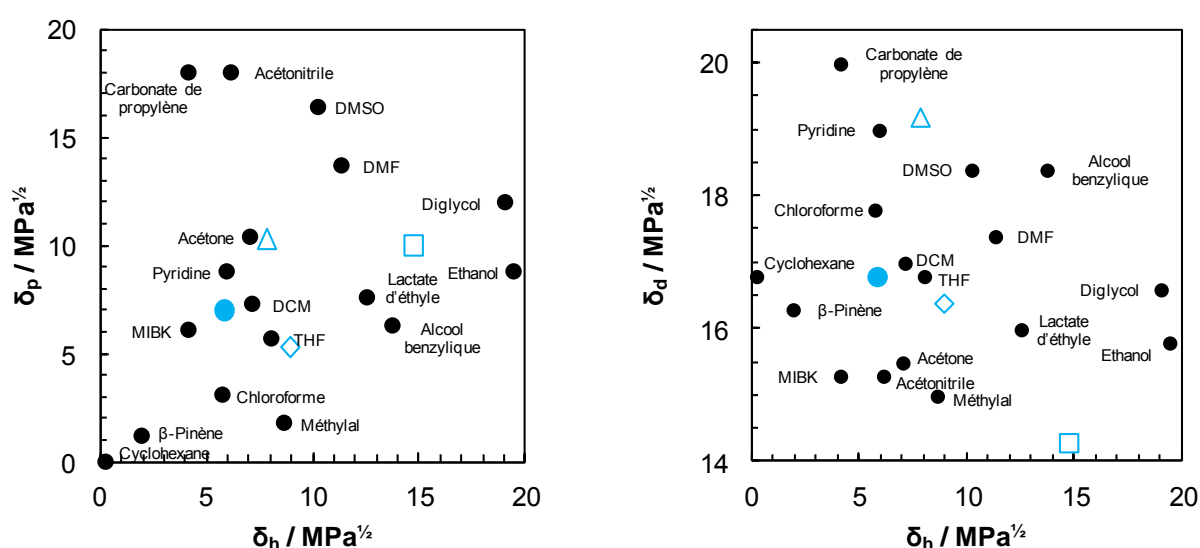


Figure 63. Positionnement du DMI dans les plans $(\delta_h; \delta_p)$ et $(\delta_h; \delta_d)$ de l'espace de Hansen selon la méthode de calcul choisie : Hoy (carré vide bleu), Van Krevelen (losange vide bleu), Stefanis-Panayiotou (triangle vide bleu) et Y-MB (cercle plein bleu). Les solvants usuels sont représentés par des points noirs, avec les abréviations suivantes : Diglycol (diéthylène glycol), DMF (N,N-diméthylformamide), DMSO (diméthylsulfoxyde), DCM (dichlorométhane), MIBK (4-méthylpentan-2-one), THF (tétrahydrofurane).

2.1.3) Etude de la solubilité de l'avobenzène dans les huiles cosmétiques selon Hansen

Afin de tester le pouvoir prédictif de l'approche de Hansen, le paragraphe qui suit est dédié aux interactions soluté-solvant. Les valeurs de solubilité de l'avobenzène dans 28 huiles cosmétiques déterminées par Rassat¹⁶³ ainsi que par nos soins (*cf.* partie expérimentale) sont compilées dans la dernière colonne du Tableau 39.

Tableau 39. Solubilité de l'avobenzène dans 28 solvants cosmétiques. Les solvants sont caractérisés par leur numéro CAS, les paramètres de solubilité de Hansen en MPa^{1/2}, la distance D les séparant de l'avobenzène dans l'espace de Hansen, le potentiel chimique calculé avec COSMO-RS et la valeur de solubilité issue de Rassat¹⁶³ (caractères maigres) ou de nos expériences (caractères gras).

| Solvant | CAS | δ_d^a | δ_p^a | δ_h^a | D (MPa ^{1/2}) | μ_{solv}^b | Solubilité (% _{w/w}) |
|--|------------|--------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Glycérol | 56-81-5 | 17,4 | 11,3 | 27,2 | 23,5 | -3,90 | 0,1 |
| Propylène glycol | 57-55-6 | 16,8 | 10,4 | 21,3 | 18,2 | -5,17 | 0,2 |
| n-Hexadécane | 544-76-3 | 16,3 | 0 | 0 | 12,9 | -5,44 | 1 |
| Ethanol | 64-17-5 | 15,8 | 8,8 | 19,4 | 17,3 | -5,68 | 2 |
| Dihydroterpinéol^c | 498-81-7 | 16,9 | 4,1 | 9,1 | 9,6 | -5,98 | 4,4 |
| Ether de dicaprylyle | 629-82-3 | 15,9 | 2,1 | 2,1 | 11,4 | -6,12 | 5 |
| β-Pinène^c | 127-91-3 | 16,3 | 1,2 | 1,9 | 11,5 | -6,18 | 7,7 |
| Palmitate de 2-éthylhexyle | 29806-73-3 | 16 | 1,6 | 2,2 | 11,6 | -6,18 | 9 |
| Laurate d'hexyle | 34316-64-8 | 16,0 | 2,4 | 3,1 | 10,9 | -6,32 | 10 |
| Isononanoate d'isononyle | 42131-25-9 | 15,7 | 1,6 | 2,4 | 12,0 | -6,35 | 10 |
| Pivalate d'isodécyle | 60209-82-7 | 15,4 | 1,8 | 2,5 | 12,3 | -6,37 | 10 |
| Diheptanoate de néopentylène glycol | 27841-04-9 | 16,1 | 2,9 | 3,8 | 10,4 | -6,64 | 10 |
| Myristate d'isopropyle | 110-27-0 | 16,0 | 2,1 | 2,7 | 11,2 | -6,37 | 10 |
| Palmitate d'isopropyle | 142-91-6 | 16,2 | 3,9 | 3,7 | 9,6 | -6,30 | 10,5 |
| Carbonate de propylène^c | 108-32-7 | 20,0 | 18,0 | 4,1 | 8,6 | -6,16 | 10,7 |
| Adipate de di(2-éthylhexyle) | 103-23-1 | 16,2 | 2,3 | 3,3 | 10,7 | -6,72 | 12 |
| Salicylate de tridécyle | 19666-16-1 | 16,9 | 4,7 | 5 | 8,0 | -6,40 | 14 |
| Solkétal^c | 100-79-8 | 16,6 | 7,7 | 12 | 10,5 | -6,49 | 14,4 |
| 2-Ethylhexanoate de 2-éthylhexyle | 7425-14-1 | 16,0 | 1,8 | 2,7 | 11,4 | -6,39 | 15 |
| Malate de di(2-éthylhexyle) | 56235-92-8 | 16,3 | 3,9 | 5,8 | 9,6 | -6,74 | 16 |
| Homosalate | 118-56-9 | 17,7 | 5,4 | 5,3 | 6,4 | -6,65 | 19 |
| Adipate de dibutyle | 105-99-7 | 16,3 | 3,9 | 5,0 | 9,5 | -6,96 | 19 |
| Adipate de diisopropyle | 6938-94-9 | 16,0 | 3,8 | 4,7 | 10,0 | -7,04 | 19 |
| Sébaçate de diisopropyle | 7491-02-3 | 16,0 | 3,0 | 3,8 | 10,5 | -6,90 | 20 |
| Salicylate de 2-éthylhexyle | 118-60-5 | 17,4 | 5,6 | 6,1 | 6,9 | -6,69 | 21 |
| 4-Méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle | 5466-77-3 | 17,7 | 3,3 | 4,5 | 7,8 | -6,91 | 25 |
| Diméthyl isosorbide^c | 5306-85-4 | 16,8 | 7,0 | 5,8 | 7,2 | -7,07 | 38,2 |
| Méthylal^c | 109-87-5 | 15,0 | 1,8 | 8,6 | 13,5 | -7,62 | 73,0 |

a) Les paramètres de solubilité sont ceux trouvés dans la littérature³² ou, à défaut, prédits à l'aide de la méthode des réseaux neuronaux Y-MB. **b)** Potentiel chimique de l'avobenzène dans le solvant en kcal.mol⁻¹ calculé avec COSMOtherm au niveau BP-TZVP (paramétrage C30_1301) **c)** La solubilité de l'avobenzène dans ces solvants a été mesurée expérimentalement par nos soins par RMN ¹H.

Selon l'approche de Hansen, plus les paramètres de solubilité d'un soluté et d'un solvant sont proches, meilleure est la solubilité. Par conséquent, une faible distance entre un solvant et le centre de la sphère de solubilité du soluté impliquerait une forte valeur de solubilité. Le calcul de la distance est rappelé ci-dessous (Équation 55).

$$D = \sqrt{4 \cdot (\delta_{d_{\text{solvant}}} - \delta_{d_{\text{soluté}}})^2 + (\delta_{p_{\text{solvant}}} - \delta_{p_{\text{soluté}}})^2 + (\delta_{h_{\text{solvant}}} - \delta_{h_{\text{soluté}}})^2}$$

Équation 55.

La solubilité de l'avobenzone dans la série des huiles cosmétiques du Tableau 39 en fonction de la distance soluté-solvant, D , a été tracée dans la Figure 64. Une courbe de corrélation de type exponentielle ($R^2 = 0,68$) peut être tracée pour représenter l'évolution de la quantité du filtre UV solubilisée en fonction de la distance le séparant de chaque solvant dans l'espace de Hansen.

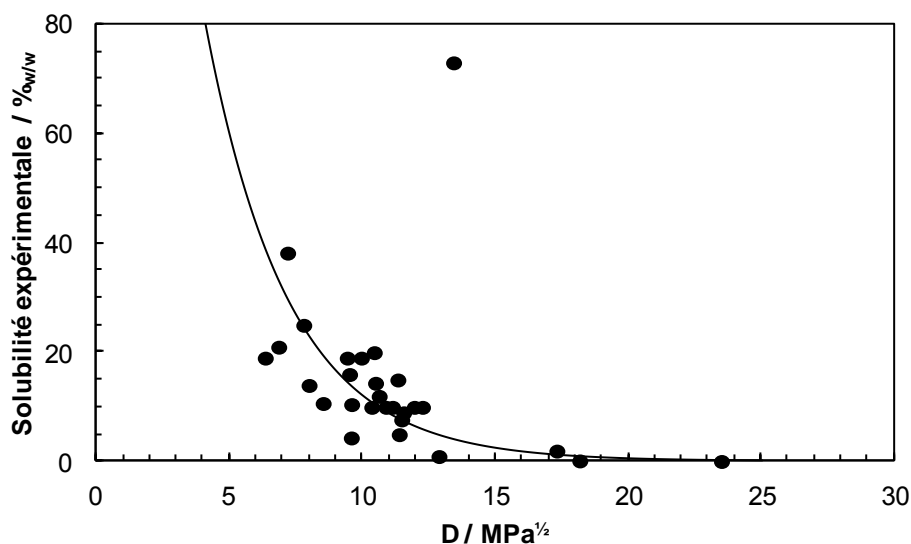


Figure 64. Solubilité expérimentale de l'avobenzone en fonction de la distance soluté-solvant dans l'espace de Hansen.

Au fur et à mesure que la distance D augmente, le pouvoir solubilisant des solvants diminue. Ces résultats vérifient le principe de similarité – *similia similibus solvuntur* (pour dissoudre, il faut être semblable) – qui est au cœur de l'approche développée par Hansen mais également par Hildebrand. Par exemple, le DMI est proche du soluté dans l'espace de Hansen ($D = 7,2 \text{ MPa}^{1/2}$) et présente effectivement un bon pouvoir solubilisant vis-à-vis de l'avobenzone attesté par une solubilité de $38,2\%_{w/w}$ mesurée expérimentalement. Cependant, malgré cette bonne tendance générale, des variations considérables peuvent être observées. Certains solvants équidistants de l'avobenzone tels que l'éther de dicaprylyle et le 2-éthylhexanoate de 2-éthylhexyle, Figure 65, avec $D = 11,4 \text{ MPa}^{1/2}$, ont une solubilité qui varie du simple au triple ($5\%_{w/w}$ et $15\%_{w/w}$ respectivement). En outre, certains points aberrants bouleversent la corrélation. C'est le cas du méthylal (Figure 65) dont la position à l'extérieur de la sphère de solubilité de l'avobenzone suggère qu'il s'agit d'un mauvais solvant et dont on pourrait attendre une solubilité inférieure à $4\%_{w/w}$ en s'appuyant sur la courbe de corrélation de la Figure 64. Cette molécule du monde de la parfumerie couramment employée dans les sprays cosmétiques tels que les laques pour cheveux est en réalité un excellent solvant de l'avobenzone avec une solubilité mesurée expérimentalement supérieure à $70\%_{w/w}$. La valeur du paramètre δ_p du méthylal, étonnamment basse pour un acétal, peut ici être incriminée pour expliquer partiellement cette aberration. Le même cas de figure se présente pour le dihydroterpinéol,

solvant aux notes herbacées de la parfumerie, dont la solubilité est nettement plus basse que ne le laisse présager sa position par rapport à l'avobenzone dans l'espace de Hansen. Ce type de comportement souligne les limites des méthodes fondées sur 3 paramètres uniquement pour donner une description physico-chimique fine de l'interaction soluté-solvant. Même si les performances de l'approche semi-empirique de Hansen sont correctes, l'existence de tels points aberrants invite à considérer des méthodes alternatives telles qu'un outil purement théorique, COSMO-RS. C'est ce qui est proposé dans le paragraphe suivant.

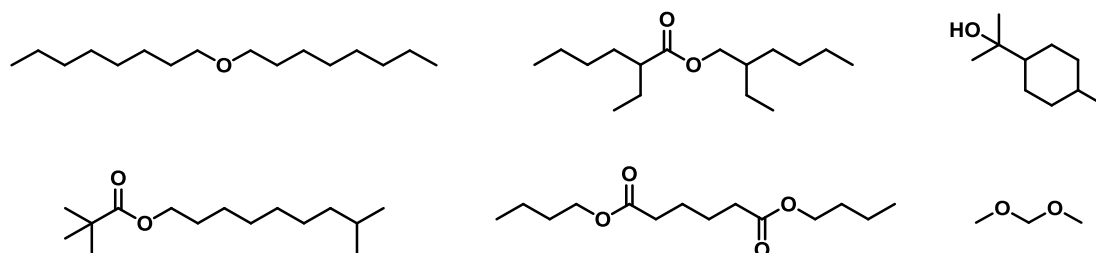


Figure 65. Structures chimiques de l'éther de dicaprylyle, du 2-éthylhexanoate de 2-éthylhexyle, du *p*-dihydroterpinol, du pivalate d'isodécyle, du dibutyl adipate et du méthylal.

2.2) Etude de la solubilité de l'avobenzone selon COSMO-RS

2.2.1) Caractérisation du soluté et des solvants par COSMO-RS

Les deux formes tautomères de l'avobenzone (Figure 59) sont traitées séparément avec COSMO-RS. Le σ -profil du conformère principal de chacune des formes de l'avobenzone est présenté Figure 66. Le σ -profil de la forme énol est caractérisé par des reliefs entre $-0,022$ et $-0,010$ e.Å⁻². Ces valeurs de densités de charge correspondent à la capacité de la fonction hydroxyle de l'énol à engager un proton dans une liaison hydrogène. Le caractère donneur d'électron de la molécule s'exprime pour les densités de charge supérieures à $0,008$ e.Å⁻². Le σ -profil de la dicétone présente un maximum local de 3,9 pour une densité de $0,009$ e.Å⁻² correspondant aux paires d'électrons de l'oxygène de la terminaison méthoxy. Un autre maximum de 7,7 à $0,012$ e.Å⁻² reflète la forte densité électronique autour des fonctions cétones. Dans le cas de la forme énol, les pics sont légèrement décalés car la densité électronique est plus faible en raison de la conjugaison sur l'ensemble de la molécule. L'intensité du pic lié à la cétone est réduite par un facteur de 2,7 en raison du groupe hydroxyle qui remplace l'une des fonctions cétones mais également à cause de la délocalisation électronique. Pour les densités de charge comprises entre $-0,01$ et $0,01$ e.Å⁻², l'avobenzone possède de larges zones de faible polarité principalement associées au substituant *tert*-butyle ainsi qu'aux cycles aromatiques.

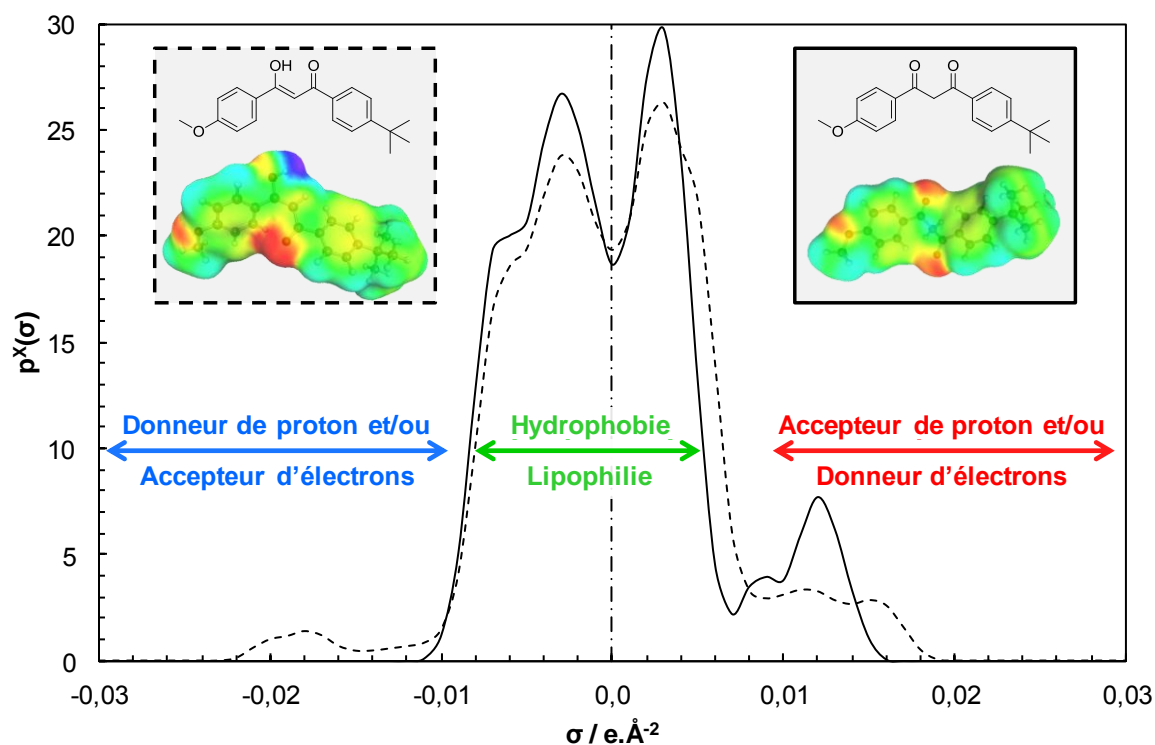


Figure 66. σ -profil de l'avobenzène sous forme cétone (trait plein) et sous forme énole (ligne en pointillés).

Bien qu'il soit difficile d'identifier précisément les bons et mauvais solvants à partir de la seule lecture du σ -profil, le principe de similarité – pour dissoudre, il faut être semblable – peut être utilisé en première approximation. Ainsi, les solvants aprotiques tels que le 4-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle et les bases donneuses d'électrons devraient-ils solubiliser l'avobenzène. La Figure 67-a représente le σ -profil du 4-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle, soulignant sa similarité avec l'avobenzène. Tous deux présentent la même forme asymétrique et ont donc des interactions similaires. De fait, la dissolution est régie par l'entropie, résultant en une forte valeur de solubilité (25%_{w/w}). Néanmoins, certains solvants aux σ -profils très différents sont capables de solubiliser l'avobenzène. C'est le cas par exemple du chloroforme, capable de dissoudre plus de 20 %_{w/v} alors que ses interactions moléculaires sont radicalement différentes de celles du soluté. L'hydrogène polaire du chloroforme, représenté Figure 67-b par un pic à -0,014 e.Å⁻², peut être considéré comme la contrepartie complémentaire du pic de la fonction cétone de l'avobenzène (0,012 e.Å⁻²). Dès lors une interaction acide-base de Lewis très favorable peut avoir lieu entre le soluté et le solvant, conduisant à une solubilisation régie à la fois par l'enthalpie et l'entropie. COSMO-RS est donc capable de suggérer le terme dominant – enthalpie ou entropie – dans l'expression de l'énergie libre de Gibbs de la solubilisation.

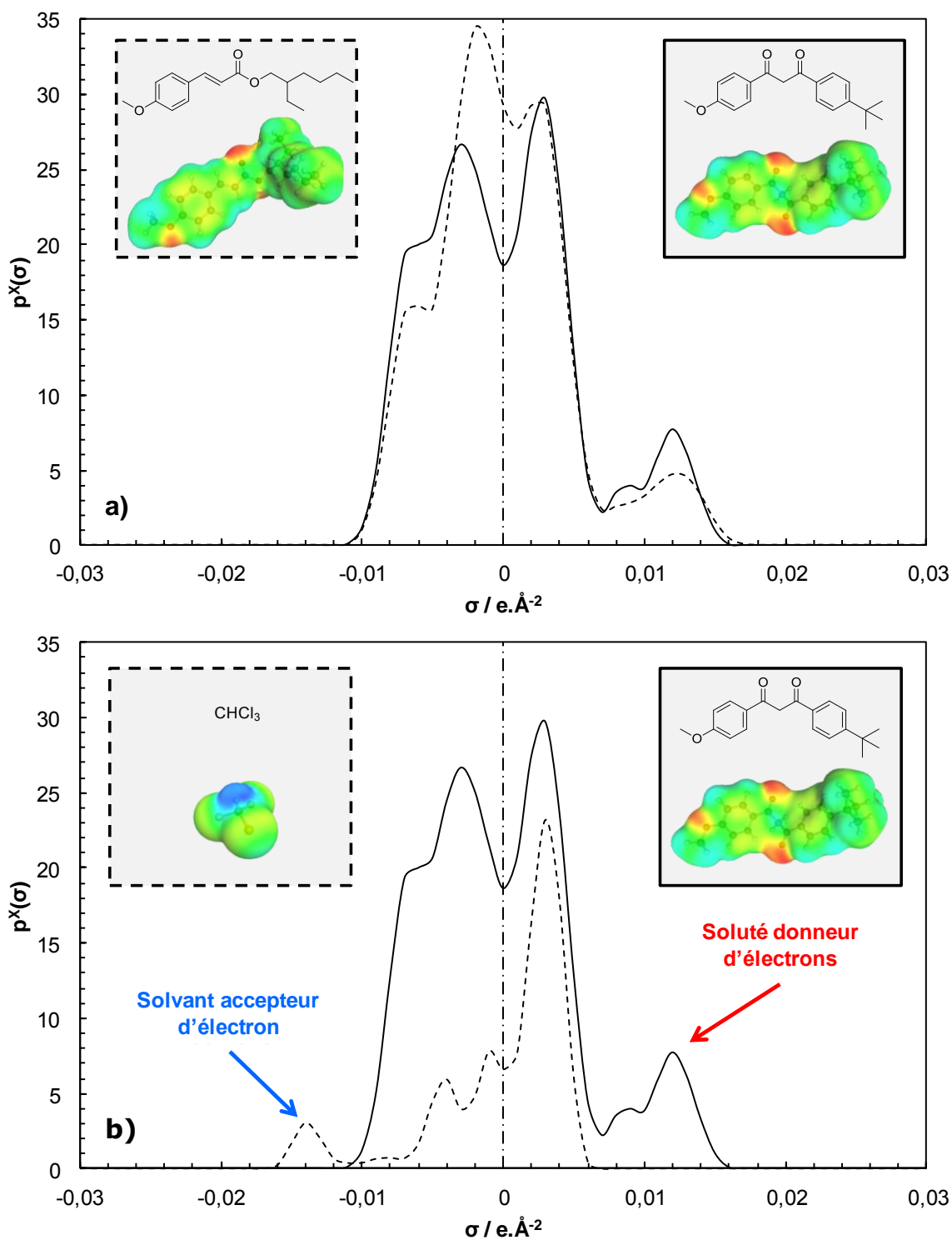


Figure 67. σ -profils de l'avobenzone sous forme cétone (trait plein) et du 4-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle (ligne en pointillés - a) ainsi que du chloroforme (ligne en pointillés - b).

Dans la dialectique de COSMO-RS¹⁶⁴, les solvants sont caractérisés par leur σ -potentiel. Nous avons montré dans le chapitre 1 que ces courbes constituent une représentation pertinente des propriétés solubilisantes des solvants, non seulement en accord avec les classifications antérieures des solvants classiques¹⁶ mais également utiles pour prédire les

propriétés de nouveaux solvants verts¹⁶⁵. Le σ -potentiel du DMI est donné Figure 68. Le potentiel très négatif associé aux valeurs de densités de charge les plus basses révèle le caractère donneur d'électrons du DMI. Ce solvant pourra donc interagir avec des donneurs d'hydrogène par l'intermédiaire des paires d'électrons portées par les atomes d'oxygène exposés. Ce comportement est courant pour les éthers cycliques. Par ailleurs, le σ -potentiel du DMI est positif pour des densités de charge supérieures à 0,01 e.Å⁻² indiquant une incapacité à céder des protons lors d'interactions intermoléculaires, en accord avec la nature de ce diéther. Ces observations du σ -potentiel permettent de classer le DMI dans la famille des solvants aprotiques dipolaires. Le panorama des solvants verts établis par nos soins⁸⁹ confirme cette classification.

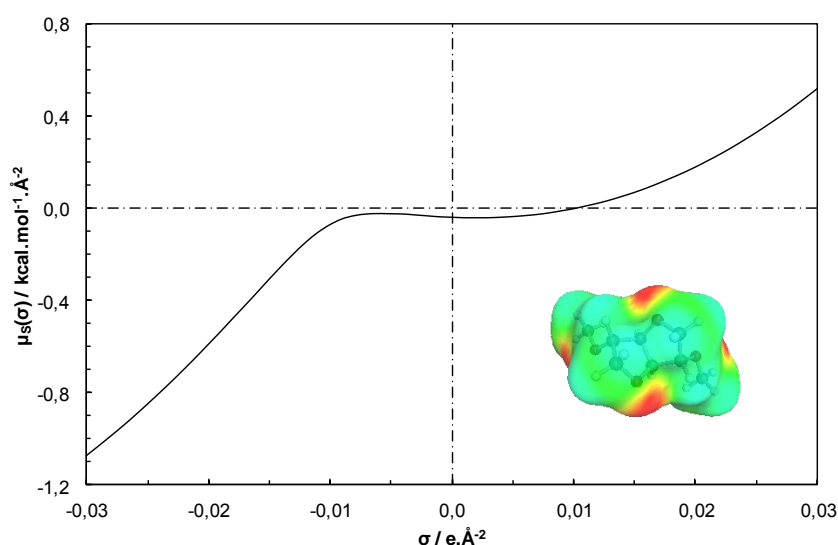


Figure 68. σ -potentiel et σ -surface du diméthyl isosorbide.

2.2.2) Etude de la solubilité de l'avobenzène dans les huiles cosmétiques selon COSMO-RS

De la même façon que pour l'approche de Hansen, l'examen des données théoriques fournies par COSMO-RS a été mené par comparaison au set de valeurs expérimentales de solubilité dans les huiles cosmétiques. Les résultats sont repris dans le Tableau 39. COSMO-RS prédit l'affinité d'un solvant S pour un soluté X par le calcul du pseudo-potentiel chimique μ_{solv} selon l'Équation 56. Cette valeur est obtenue en combinant le σ -profil du soluté, p^X (Figure 66) avec le σ -potentiel du solvant considéré, μ_s (Figure 68). Un terme combinatoire correctif¹⁶⁶, est ajouté afin de prendre en compte les effets de taille et de forme (cf. chapitre 1).

$$\mu_S^{*X} = \mu_{comb S}^X + \int p^X(\sigma)\mu_s(\sigma)d\sigma$$

Équation 56.

Le potentiel chimique du soluté dans le solvant reflète la solubilité : plus il est faible, plus le composé est soluble. Le logiciel COSMOtherm dispose d'un outil de classement des affinités soluté-solvant pour une liste de solvants donnée (*solvent screening*, cf. chapitre 1). L'efficacité de cet outil a été démontrée pour l'examen rapide d'un grand nombre de solvants, même si les valeurs quantitatives prédites ne sont pas exactes¹⁶⁷. Ici, l'avobenzène existe sous forme d'un équilibre entre deux tautomères (Figure 59) et la prédiction du potentiel chimique requiert donc la connaissance du ratio de chacune des formes. Bien qu'il soit très difficile de prédire le ratio de formes tautomères, COSMO-RS est capable de fournir des résultats fiables¹⁶⁸. Malheureusement, le modèle COSMO-RS ne semble pas capable à ce jour de décrire correctement le cas particulier du comportement des dicétones tautomériques¹⁶⁹. Pour surmonter cet obstacle, nous avons choisi la forme de l'avobenzène – cétone ou énol – qui semble prédominer pour chaque solvant en fonction de la valeur du potentiel chimique. La dicétone conduit systématiquement à des résultats de calcul plus cohérents avec les données expérimentales. Cette observation peut sembler surprenante car la forme énol devrait être stabilisée par liaison hydrogène intramoléculaire¹⁷⁰.

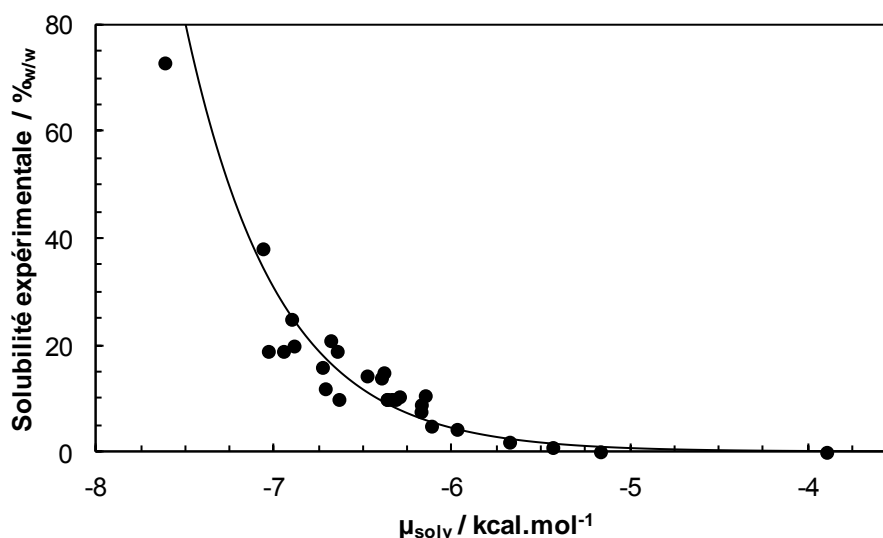


Figure 69. Solubilité expérimentale de l'avobenzène en fonction du potentiel chimique prédit par COSMO-RS du soluté dans les solvants.

La Figure 69 représente la solubilité de l'avobenzène dans la série de solvant du Tableau 39 en fonction du potentiel chimique dans chaque solvant. Un faible potentiel chimique est associé à une forte valeur de solubilité. Une fois encore, la solubilité varie selon une loi exponentielle. La forte corrélation ($R^2 = 0,91$) permet de prédire la solubilité avec une précision relativement bonne. Par exemple, la courbe maîtresse suggère une solubilité de 9,1%_{w/w} pour le

pivalate d'isodécyle (Figure 65) en accord avec la valeur expérimentale de solubilité (9,1%_{w/w}). Ici, la valeur très négative du potentiel du DMI ($\mu_{\text{solv}} = -7,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$) reflète ses très bonnes propriétés solubilisantes pour l'avobenzène (38,2%_{w/w}). La Figure 69 fait apparaître quelques points aberrants pour lesquels une différence significative existe entre la valeur de solubilité expérimentale et celle attendue à partir du potentiel chimique, tout particulièrement pour les valeurs de solubilités les plus élevées. Par exemple, la valeur de solubilité prédite pour l'adipate de dibutyle (Figure 65) est de 28%_{w/w} alors que la solubilité mesurée expérimentalement ne dépasse pas 19%_{w/w}. La prédiction de la solubilité de l'avobenzène dans le méthylal est significativement améliorée avec COSMO-RS par rapport à l'approche de Hansen. La valeur prédite de solubilité dans le méthylal reste cependant différente de la réalité en raison de la difficulté pour les méthodes prédictives actuelles de traiter les problèmes de solubilité dans les solutions très concentrées. Dans tous les cas, les aberrations rencontrées dans la corrélation de Hansen sont correctement traitées avec l'approche COSMO-RS (Figure 70). Seule la solubilité de l'avobenzène est mal prédite à la fois par l'approche de Hansen et COSMO-RS pour le propylène glycol. Nous avons remesuré nous-mêmes la solubilité et avons trouvé une valeur de 1,5%_{w/w} – différente de Rassat (0,2%_{w/w}) – en meilleur accord avec la tendance attendue.

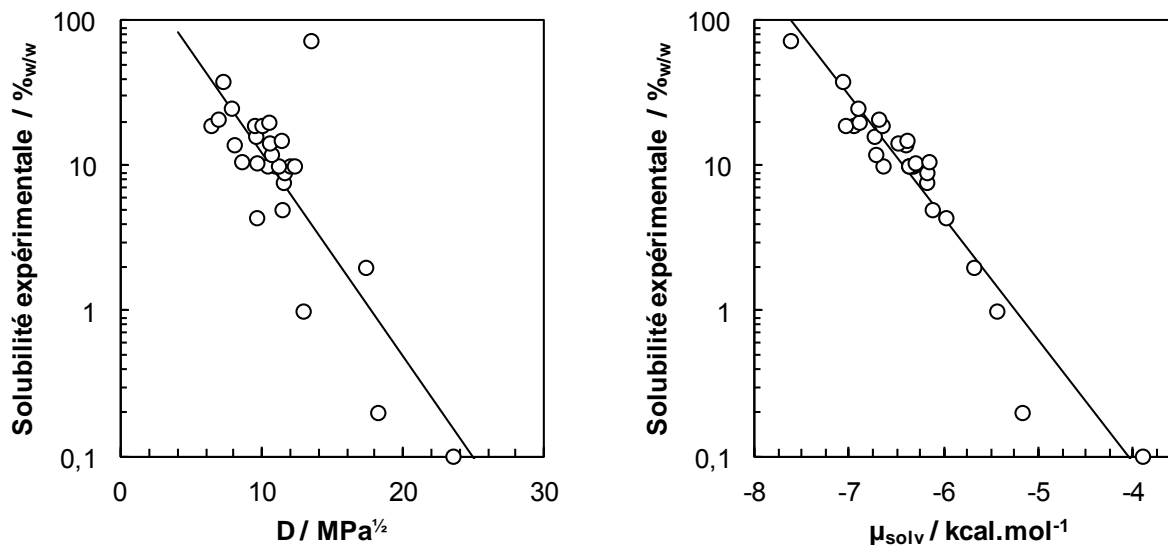


Figure 70. Comparaison du lien entre la solubilité de l'avobenzène dans 28 huiles cosmétiques avec la distance soluté-solvant dans l'espace de Hansen (gauche) et le potentiel chimique calculé avec COSMOTHERM (droite).

2.3) Prédiction de sphères de solubilité à l'aide de COSMO-RS : cas du benzotriazole et de l'avobenzone

La comparaison des approches de Hansen et COSMO-RS sur le cas de l'avobenzone a permis de mettre en évidence le lien entre deux grandeurs intrinsèques de ces méthodes – la distance soluté-solvant D et le pseudo-potentiel chimique μ_{solv} respectivement – avec la solubilité. Cette similarité entre les deux méthodes nous a conduits à développer une méthode de prédiction des sphères de Hansen à l'aide de COSMO-RS. Celle-ci a été construite autour de l'exemple du 1H-benzotriazole (Figure 71), additif anticorrosion¹⁷¹ produit de manière intensive¹⁷² pour les huiles mécaniques et lubrifiants aéronautiques et que l'on retrouve également dans certains liquides vaisselle afin de protéger l'argenterie. Dans un second temps, l'approche a été appliquée au cas de l'avobenzone.

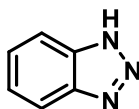


Figure 71. Structure chimique du 1H-benzotriazole (n°CAS : 95-14-7).

2.3.1) Développement de la méthodologie : cas du benzotriazole

La détermination expérimentale des paramètres de Hansen repose, on l'a vu, sur une approche séquentielle reprise dans la Figure 72. D'abord, un set de solvants est choisi (étape 1). Le soluté est ensuite mélangé dans des proportions 1:10 (étape 2). Chaque flacon est agité pendant 24 heures puis évalué visuellement à l'aide d'une note (étape 3). Les scores obtenus sont traités à l'aide de HSPiP afin de calculer la sphère de solubilité du soluté (étape 4).

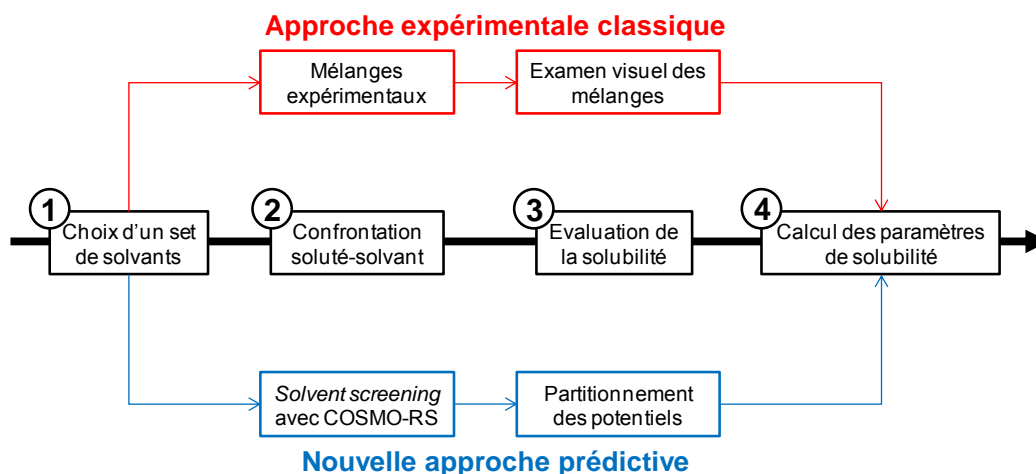


Figure 72. Etapes conceptuelles de la détermination des paramètres de solubilité de Hansen d'un soluté. Dans la pratique, le procédé peut être expérimental (voie rouge) ou purement prédictif (voie bleue).

Dans ce procédé, seules 2 étapes sont expérimentales : la préparation des mélanges soluté-solvant et l'examen visuel. La préparation des mélanges (étape 2) peut être simulée par la confrontation virtuelle du soluté et du solvant réalisée *via* l'outil de *solvent screening* de COSMOtherm. Cet outil permet de réaliser un classement relatif de l'efficacité solubilisante d'un grand nombre de solvants grâce au calcul du pseudo-potentiel chimique et a été validé par l'exemple du screening de solvants candidats pour l'extraction d'une molécule naturelle d'intérêt médicinal¹⁶⁷. L'étape n°3 d'évaluation de la solubilité se résumera donc à trier les différentes valeurs de potentiel en différents groupes qui recevront un score comme dans le cas d'un examen visuel classique. Les scores seront alors traités à l'aide du logiciel HSPiP pour le calcul de la sphère de solubilité du soluté.

Les pseudo-potentiels chimiques du benzotriazole dans 39 solvants ont été calculés à l'aide de l'outil *solvent screening* de COSMOtherm. Les valeurs numériques sont données dans la deuxième colonne du Tableau 40 et sont représentées par ordre croissant de la Figure 73.

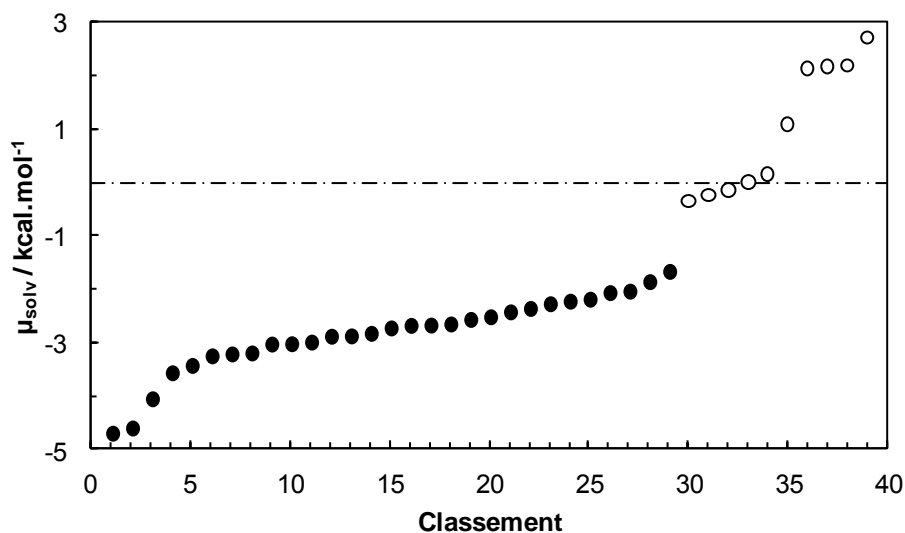


Figure 73. Classement relatif du pseudo-potentiel chimique du benzotriazole dans 39 solvants (les bons solvants étant figurés en noir, les mauvais en blanc).

Deux groupes se distinguent : d'une part les potentiels chimiques proches ou supérieurs à 0 kcal.mol⁻¹ qui correspondent aux solvants supposés ne pas avoir d'affinité avec le soluté. Parmi ces solvants, on retrouve les alcanes et certains aromatiques peu polaires pour qui une action solubilisante vis-à-vis du benzotriazole est peu probable. A l'inverse, les pseudo-potentiels chimiques inférieurs à -1,5 kcal.mol⁻¹ laissent présager une bonne interaction solubilisante. On décide donc d'attribuer la note de 1 pour les interactions supposées favorables et la note de 0 pour les solvants présentant une valeur élevée de μ_{solv} (Tableau 40 – colonne 3). Cette attribution prédictive est en parfait accord avec les observations expérimentales que nous avons également réalisées et qui sont reprises dans la quatrième colonne du Tableau 40.

Tableau 40. Pseudo-potentiel chimique, score prédit et observé, différence d'énergie relative et solubilité massique w pour le benzotriazole dans 39 solvants.

| Solvant | μ_{solv} (kcal.mol ⁻¹) ^a | Score prédit ^b | Score réel ^b | RED ^c | log(w) ^a |
|-------------------------|---|---------------------------|-------------------------|------------------|---------------------|
| Acide formique | -4,70 | 1 | 1 | 0,61 | 0,00 |
| Diméthylsulfoxyde | -4,61 | 1 | 1 | 0,44 | -0,30 |
| N-Méthyl-2-pyrrolidone | -4,06 | 1 | 1 | 0,65 | -0,81 |
| Acide acétique | -3,57 | 1 | 1 | 0,73 | -0,95 |
| 2-Pyrrolidone | -3,43 | 1 | 1 | 0,52 | -1,20 |
| Acide lactique | -3,25 | 1 | 1 | 0,74 | -1,35 |
| Acétone | -3,22 | 1 | 1 | 0,80 | -1,19 |
| Acide propanoïque | -3,20 | 1 | 1 | 0,89 | -1,31 |
| Tétrahydrofurane | -3,03 | 1 | 1 | 0,90 | -1,42 |
| γ -Butyrolactone | -3,03 | 1 | 1 | 0,64 | -1,50 |
| Diacétone-alcool | -3,00 | 1 | 1 | 0,66 | -1,65 |
| Ethanolamine | -2,89 | 1 | 1 | 0,50 | -1,46 |
| Isophorone | -2,88 | 1 | 1 | 0,95 | -1,81 |
| Butan-2-one | -2,83 | 1 | 1 | 0,94 | -1,57 |
| Carbonate d'éthylène | -2,73 | 1 | 1 | 1,00 | -1,73 |
| Méthanol | -2,68 | 1 | 1 | 0,77 | -1,32 |
| Acétaldoxime | -2,68 | 1 | 1 | 0,94 | -1,59 |
| Acétate d'éthyle | -2,66 | 1 | 1 | 1,00 | -1,78 |
| Benzaldéhyde | -2,57 | 1 | 1 | 0,99 | -1,93 |
| Acétophénone | -2,52 | 1 | 1 | 1,00 | -2,02 |
| Triéthanolamine | -2,43 | 1 | 1 | 0,72 | -2,18 |
| Aldéhyde salicylique | -2,36 | 1 | 1 | 0,44 | -2,14 |
| Ethylène glycol | -2,28 | 1 | 1 | 0,92 | -1,91 |
| Vératrole | -2,23 | 1 | 1 | 0,94 | -2,29 |
| Glycérol | -2,19 | 1 | 1 | 1,00 | -2,14 |
| Nitroéthane | -2,07 | 1 | 1 | 0,89 | -2,14 |
| Aniline | -2,04 | 1 | 1 | 0,84 | -2,26 |
| Butan-1-ol | -1,86 | 1 | 1 | 0,74 | -2,29 |
| Cyclohexane | -1,67 | 1 | 1 | 0,82 | -2,56 |
| Benzène | -0,35 | 0 | 0 | 1,55 | -3,42 |
| Chlorobenzène | -0,24 | 0 | 0 | 1,33 | -3,66 |
| o-Dichlorobenzène | -0,14 | 0 | 0 | 1,43 | -3,85 |
| Toluène | -0,01 | 0 | 0 | 1,47 | -3,74 |
| o-Xylène | 0,16 | 0 | 0 | 1,16 | -3,93 |
| Cyclohexène | 1,08 | 0 | 0 | 1,49 | -4,49 |
| n-Pentane | 2,14 | 0 | 0 | 1,74 | -5,21 |
| n-Hexane | 2,17 | 0 | 0 | 1,72 | -5,31 |
| n-Heptane | 2,19 | 0 | 0 | 1,70 | -5,39 |
| Perfluoro-n-heptane | 2,72 | 0 | 0 | 1,89 | -6,37 |

a) Calculs réalisés avec COSMOtherm au niveau BP-TZVP (paramétrage C30_1301) en screening relatif. **b)** 1 = solubilité, 0 = non-solubilité. **c)** rapport entre la distance soluté-solvant et $R = 12,5 \text{ MPa}^{1/2}$ en prenant $\delta_d = 17,7 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p = 14,2 \text{ MPa}^{1/2}$ et $\delta_s = 15,1 \text{ MPa}^{1/2}$ pour le soluté.

Les scores attribués ont été traités à l'aide du logiciel HSPiP afin de calculer la sphère de solubilité du benzotriazole dont les paramètres sont présentés dans le Tableau 41 par comparaison à ceux publiés par Hansen³² et Levin et Redelius⁴¹. Selon notre calcul, la sphère de solubilité du benzotriazole a pour centre le point de coordonnées $\delta_d = 17,7 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p = 14,2 \text{ MPa}^{1/2}$

et $\delta_h = 15,1 \text{ MPa}^{1/2}$ et pour rayon $R = 12,5 \text{ MPa}^{1/2}$, l'adéquation entre ces valeurs calculées et les résultats expérimentaux étant de 100%. Il est difficile de comparer les sphères en elles-mêmes car Hansen n'a fourni que les coordonnées de son centre et Levin utilise un algorithme représentant le domaine de solubilité par un ellipsoïde. Les coordonnées du centre sont par contre très similaires avec les résultats expérimentaux de Levin et Redelius pour les composantes dispersives et hydrogène. Un faible écart de $1,4 \text{ MPa}^{1/2}$ est toutefois reporté pour δ_p .

Tableau 41. Coordonnées du centre de la sphère de solubilité du benzotriazole, en $\text{MPa}^{1/2}$.

| Source | δ_d | δ_p | δ_h |
|-------------------|------------|------------|------------|
| Hansen | 18,7 | 15,6 | 12,3 |
| Levin et Redelius | 17,9 | 12,8 | 15,3 |
| ce calcul | 17,7 | 14,2 | 15,1 |

Les potentiels chimiques permettent de calculer la solubilité massique (w) du benzotriazole dans chaque solvant (*cf.* section 2 du chapitre 1). Cette valeur calculée a été tracée dans la Figure 74 en fonction du rapport entre la distance soluté-solvant et le rayon de la sphère de solubilité du benzotriazole (RED). Les résultats sont cohérents et montrent la qualité de la sphère de solubilité : les bons solvants sont à l'intérieur de la sphère tandis que les mauvais en sont exclus, en accord avec les données expérimentales de Levin et Redelius⁴¹. On dispose donc désormais d'une méthode satisfaisante pour la prédiction rapide des sphères de solubilité en l'absence totale de données expérimentales.

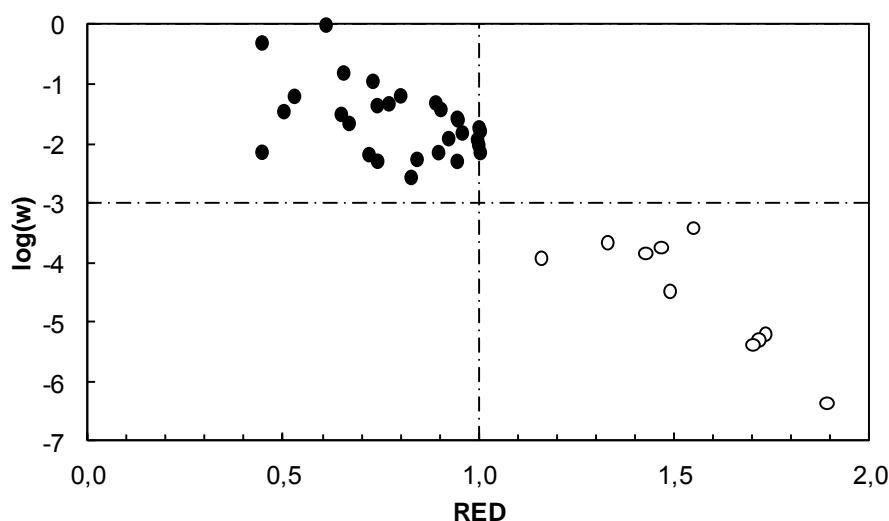


Figure 74. Prédiction de la masse de benzotriazole solubilisée dans 39 solvants en fonction de la différence d'énergie relative selon Hansen. Les solvants expérimentalement bons sont représentés en noir, tandis que les non-solvants constatés expérimentalement sont en blanc.

2.3.2) Application à l'avobenzène

La démarche a été appliquée à l'avobenzène en calculant le pseudo-potentiel chimique de l'avobenzène dans 50 des solvants du Tableau 38 et permet ainsi de prédire une sphère de

solubilité dont les paramètres sont reportés dans le Tableau 42. Les centres de la sphère expérimentale et de la sphère prédite sont distants de $2,00 \text{ MPa}^{1/2}$ indiquant les bonnes performances de l'approche. L'ensemble des paramètres concordent, seul le rayon de la sphère est différent car le critère des 10% expérimental n'intervient pas dans la démarche prédictive.

Tableau 42. Paramètres de la sphère de solubilité de l'avobenzène mesurés et prédits (en $\text{MPa}^{1/2}$).

| Méthode | δ_d | δ_p | δ_h | R |
|----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------|
| Expérience | 20,1 | 9,5 | 4,4 | 10,3 |
| Prédiction | 19,1 | 9,5 | 4,5 | 8,6 |

3) Sélection d'un set amélioré de solvants pour l'analyse de solubilité selon l'approche de Hansen par space-filling design

Comme nous l'avons vu, la détermination expérimentale des paramètres de Hansen d'un soluté est réalisée en le confrontant à un ensemble de solvants donnés. Historiquement, Hansen a proposé un set composé de 88 solvants⁵⁷ qui permettent d'estimer les paramètres de solubilité de n'importe quel soluté. La pertinence de cette bibliothèque de solvants peut aujourd'hui être remise en doute au regard des questions d'hygiène et de sécurité mais également d'efficacité :

- Le panel des solvants acceptables évolue rapidement avec la preuve de la toxicité de certains d'entre eux pour l'homme et/ou l'environnement. En raison du durcissement des réglementations, la plupart des solvants du set proposé par Hansen dans les années 1970 sont aujourd'hui interdits. Le benzène, par exemple, solvant classique de la synthèse et de la formulation des résines n'est plus utilisé en Europe en raison de sa classification en tant que substance cancérigène (catégorie 1) et mutagène (catégorie 2).
- La répartition des solvants dans l'espace de Hansen n'est pas homogène. Alors que certaines zones de l'espace contiennent peu de solvants, d'autres sont densément peuplées par des solvants « redondants » car ayant des paramètres de solubilité très proches, tels que le lactate d'éthyle et le méthyl diglycol (n°67 et 72 respectivement dans le Tableau 45) dont les paramètres de Hansen sont presque identiques.
- Le set des 88 solvants de Hansen n'est jamais utilisé : les expérimentateurs conçoivent leur propre liste de 40-50 solvants avec des paramètres de solubilité variés³⁷.

Un renouvellement du set de solvants est donc souhaitable. Cette section du manuscrit vise au remplacement du set original de 88 solvants par un set (aussi appelé bibliothèque) réduit contenant des solvants plus verts et ayant une répartition plus uniforme dans l'espace de Hansen. Ce set a été construit en sélectionnant des solvants à partir d'une base de données de 220 solvants caractérisés par 7 descripteurs physico-chimiques et toxicologiques. Pour cela, la méthodologie des *Space-Filling Designs* (SFDs) peut être utilisée afin de générer un sous-ensemble de solvants représentatifs qui couvrent le domaine expérimental le plus uniformément possible¹⁷³. Les SFDs sont courants dans le domaine de la découverte de médicaments (*drug discovery*)¹⁷⁴ et permettent le repérage d'un nombre restreint de molécules bien réparties dans le domaine expérimental et qui apportent le maximum d'information¹⁷⁵. Ici, un *space-filling design* fondé sur l'algorithme **Wootton-Sergent-Phan-Tan-Luu** (WSP)¹⁷⁶ a été utilisé en raison de sa bonne robustesse¹⁷⁷ et a été modifié de façon à pouvoir tenir compte du profil toxicologique des solvants. Un nouveau set de solvants est ainsi proposé et évalué dans les paragraphes suivants.

3.1) Stratégie de développement d'une bibliothèque de screening

Les 88 solvants proposés par Hansen et listés dans la cinquième colonne du Tableau 45 appartiennent aux familles classiques de solvants utilisées dans l'industrie des peintures et revêtements dans les années 1970 ainsi que dans les laboratoires : hydrocarbures, chlorés, cétones, esters, alcools, *etc.* Ceux-ci ont été sélectionnés de façon à représenter une grande variété de fonctions chimiques, pouvant établir tous les types d'interactions intermoléculaires rencontrés dans les phénomènes de solubilisation (London, Debye, Keesom, liaison hydrogène). Cependant, la plupart de ces solvants ne sont aujourd'hui plus autorisés pour les applications industrielles et ne sont pas recommandés, même en faibles quantités, dans les laboratoires. Cette modification du panel des solvants encourage l'utilisation des solvants qualifiés de « verts ». Un solvant vert est identifiable par un certain nombre de caractéristiques telles que l'impact environnemental, le profil toxicologique ou encore la volatilité qui le différencient significativement des solvants traditionnels dangereux¹⁷⁸. Cependant, il n'existe pas à ce jour de définition officielle de ce qu'est un solvant vert. En considérant les 12 principes de la chimie verte⁶ et d'autres travaux plus spécifiques¹⁷⁹⁻¹⁸¹, nous avons identifié les 3 principaux piliers du concept de solvant vert⁸⁹ : celui-ci devrait être sans danger pour la santé humaine, minimiser les risques pour l'environnement et faire partie d'une approche durable (issu de ressources naturelles ou recyclables par exemple). Ici, nous considérons, conformément à la pratique industrielle, qu'un solvant est vert s'il remplit au moins l'un de ces trois critères. Différentes familles de solvants verts existent : les agro-solvants, les solvants « éco-friendly », l'eau, les liquides ioniques, les fluides supercritiques, les polymères liquides et certains solvants fluorés¹⁸². Nous n'avons pas considéré les liquides ioniques et les fluides supercritiques en raison de la spécificité de leurs paramètres de Hansen et des doutes qui pèsent sur leur détermination^{59,183}. Les 132 solvants verts issus de la classification de Moity⁸⁹ sont inclus dans le Tableau 45. Après une présentation de l'algorithme WSP, les paragraphes suivants détaillent sa mise en œuvre pour la sélection de solvants.

3.1.1) Construction de plans d'expériences selon l'algorithme WSP

L'approche de **Wootton-Sergent-Phan-Tan-Luu** (WSP) est un algorithme de sélection qui permet d'extraire d'une base de données un sous-ensemble de points dont la répartition est la plus uniforme possible dans l'espace considéré, les points sélectionnés étant au moins distants d'une valeur R prédéfinie¹⁸⁴.

La construction d'un design WSP commence par la sélection d'un point de départ et le choix d'une distance minimale, appelée R , qui constituera le paramètre de distance. La distance euclidienne séparant le point de départ de chacun des autres points candidats est calculée. Les points candidats pour lesquels cette distance est inférieure à R sont définitivement éliminés de la procédure de sélection. Ceux pour lesquels la distance est supérieure ou égale à R sont conservés pour l'itération suivante. Parmi les candidats retenus, celui qui est le plus proche du point de départ est ajouté au set final. Ainsi, à chaque itération, les points trop proches les uns des autres sont éliminés, et les autres sont choisis selon leur distance par rapport au point sélectionné à l'itération précédente. L'algorithme WSP peut être résumé en 6 étapes dont les principales sont représentées Figure 75 :

- Etape 1.** Générer un set de N points candidats z_i .
- Etape 2.** Calculer la matrice $[Lz_i z_j]$ des distances entre les N points.
- Etape 3.** Définir un point de départ O et une distance idéale R .
- Etape 4.** Eliminer les points X qui vérifient $L(OX) < R$.
- Etape 5.** Remplacer le point O par son plus proche voisin parmi les points restants.
- Etape 6.** Répéter les étapes 4 à 5 tant qu'il reste des points candidats.

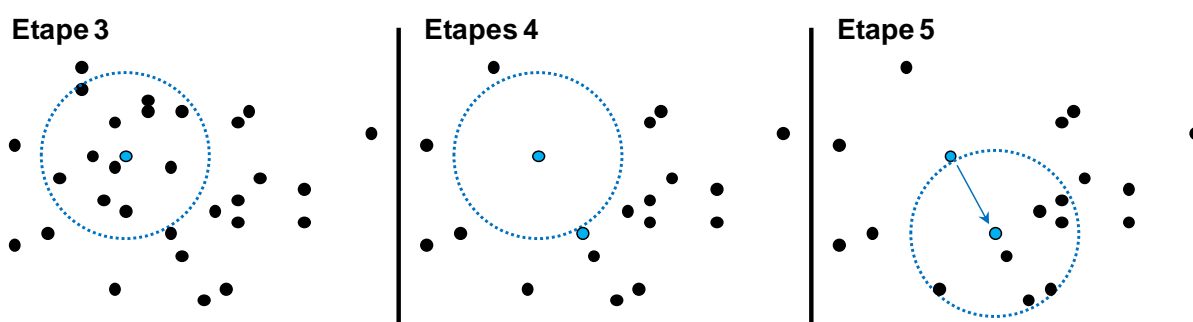


Figure 75. Illustration du principe de l'algorithme WSP en deux dimensions. Les ronds noirs représentent les points candidats, les ronds bleus ceux sélectionnés pour le set final et le cercle en pointillé le domaine de distance R autour du point O .

Afin de quantifier la qualité de l'uniformité de la distribution dans l'espace, l'utilisation de critères intrinsèques reconnus est nécessaire. Ces critères peuvent être la mesure de la couverture et la moyenne des distances minimales entre chaque point et son voisin le plus proche. Pour un set de n points z_i avec $i \in \llbracket 1; n \rrbracket$, γ_i est la distance minimale entre le point z_i et tous les autres points (Équation 57) :

$$\gamma_i = \min_{j \neq i} |L(z_i z_j)|$$

Équation 57.

La distance euclidienne MinDist donnée par l'Équation 58 est considérée comme un bon indicateur permettant de vérifier qu'un point n'est jamais trop proche d'un autre¹⁸⁵. L'objectif

est de maximiser la distance entre les points de façon à assurer un recouvrement maximal de l'espace. Le succès de cette approche est évalué à l'aide du critère *maximin*¹⁸⁶.

$$\text{MinDist} = \min_i \gamma_i$$

Équation 58.

La mesure de la couverture¹⁸⁷, λ , est donnée par l'Équation 59, où $\bar{\gamma}$ est la valeur moyenne des distances minimales (Équation 60) :

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\gamma}} \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\gamma_i - \bar{\gamma})^2}$$

Équation 59.

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \gamma_i$$

Équation 60.



Un pavage parfaitement uniforme est caractérisé par $\gamma_i = \bar{\gamma}, \forall i \in \llbracket 1; n \rrbracket$, de sorte que $\lambda = 0$. Ainsi, plus λ est petit, plus le pavage est régulier. Récemment, Franco *et al.* ont démontré que le couple de critères MinDist et λ suffisait à valider la qualité d'un *space-filling design*¹⁸⁸. Positionner un set de points dans le plan (MinDist ; λ) permet de caractériser les différents types de distribution des points dans l'espace (amas, gradients, aléatoires, ordonnées, quasi-périodiques)¹⁸⁹ d'une façon analogue aux cartographies issues de l'approche des arbres couvrants minimaux¹⁷⁵.

3.1.2) Sélection de descripteurs moléculaires

La sélection des descripteurs, qui constitueront l'espace dans lequel la méthode WSP sera mise en œuvre, est d'une importance cruciale si l'on souhaite que le sous-ensemble sélectionné soit pertinent^{190,191}. Ici, nous souhaitons étudier la solubilité et trois types de descripteurs ont été choisis : des descripteurs de solubilité, des propriétés physico-chimiques et des paramètres toxicologiques. Les trois premiers descripteurs sont les paramètres de solubilité de Hansen. Par ailleurs, chaque solvant est décrit ici par deux propriétés physico-chimiques : le point d'ébullition ($T_{\text{éb}}$)¹⁹² et le volume molaire (V_m)¹⁹³. Le point d'ébullition est une propriété importante puisqu'il constitue le critère de référence définissant si un solvant doit être classé **Composé Organique Volatil (COV)** ou non. La volatilité rend d'autant plus dangereuse une molécule toxique : de fait, le point d'ébullition contribue à la toxicité réelle d'une molécule¹⁹⁴. De plus, deux descripteurs liés à la toxicité des solvants ont été choisis afin de valoriser les solvants verts, l'un concerne la toxicité à court terme, l'autre celle à long terme. Le programme européen REACH (enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des produits chimiques) vise à classer l'ensemble des produits chimiques d'intérêt. Dans ce cadre, chaque molécule est évaluée

par ses risques potentiels et, en particulier, par la toxicité à long terme qui est décrite par la classification Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique (CMR). Cette classification contient plusieurs catégories qui sont reprises dans le Tableau 43.

Tableau 43. Classification et étiquetage des substances classées CMR, par ordre décroissant des risques.

| Catégorie | Effet CMR | Phrases de risque | Étiquetage associé |
|-------------------------|-----------------------|--|---|
| 1A | Avéré | <i>Cancérogène</i> H350 : peut provoquer le cancer |  |
| 1B | Présumé | <i>Mutagène</i> H340 : peut induire des anomalies génétiques <i>Reprotoxique</i> H360 : peut nuire à la fertilité ou au fœtus | |
| 2 | Suspecté ^a | <i>Cancérogène</i> H351 : susceptible de provoquer le cancer <i>Mutagène</i> H341 : susceptible d'induire des anomalies génétiques <i>Reprotoxique</i> H361 : susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus H362 : peut être nocif pour les bébés nourris au lait maternel |  |
| Non classé ^b | - | - | - |

a) Cela signifie que les informations disponibles sont insuffisantes. **b)** Toutes les molécules qui ne sont actuellement pas classées CMR sont considérées comme sans danger par la réglementation.

La toxicité immédiate est généralement évaluée à l'aide de la dose létale médiane (DL_{50}) qui représente, pour une molécule donnée, la dose requise pour tuer la moitié des individus d'une population donnée (généralement, des rats). Ces résultats peuvent être classés selon l'échelle de Hodge et Sterner, reprise dans le Tableau 44, qui comprend 6 niveaux : de $I_{tox} = 1$ pour les substances les plus dangereuses ($DL_{50} < 1 \text{ mg.kg}^{-1}$; oral, rat) à $I_{tox} = 6$ pour les molécules les plus inoffensives ($DL_{50} \geq 15000 \text{ mg.kg}^{-1}$; oral, rat)¹⁹⁵. Les solvants listés dans ce travail ont des indices de toxicité variant de 2 à 6 selon l'échelle de Hodge et Sterner.

Tableau 44. Lien entre la dose létale médiane et l'indice de toxicité, I_{tox} , défini par l'échelle de Hodge et Sterner.

| DL_{50} orale pour le rat (mg.kg^{-1}) | I_{tox} | Description |
|---|-----------|-------------------------|
| < 1 | 1 | Extrêmement toxique |
| [1 ; 50[| 2 | Hautement toxique |
| [50 ; 500[| 3 | Modérément toxique |
| [500 ; 5000[| 4 | Légèrement toxique |
| [5000 ; 15000[| 5 | Presque pas toxique |
| ≥ 15000 | 6 | Relativement inoffensif |

L'ensemble de ces descripteurs est repris dans le Tableau 45 qui donne un aperçu des solvants verts et des solvants de Hansen et sert de base de données pour la sélection du set.

Tableau 45. Descripteurs moléculaires des solvants du set originel de Hansen (88 solvants, en gras) et solvants verts candidats (132 solvants) rangés selon leur numéro, la formule brute, le nom usuel, le n°CAS, l'appartenance au set d'origine de Hansen ou au nouveau set vert, les paramètres de solubilité de Hansen (en MPa^{1/2}), la toxicité à long terme (CMR), la toxicité immédiate évaluée selon l'échelle de Hodge et Sterner (I_{tox}) et le point d'ébullition (en °C).

| n° | Formule brute | Nom | CAS | Set de Hansen | Set vert ^a | δ_d^b | δ_p^b | δ_h^b | CMR ^c | I _{tox} | T _{éb} ^b |
|----|--|-------------------------------|-----------|------------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|------------------|------------------|------------------------------|
| 1 | H ₂ O | Eau | 7732-18-5 | (X) ^d | X | 15,5 | 16 | 42,3 | - | 6 | 100 |
| 2 | C Cl ₄ | Tétrachlorométhane | 56-23-5 | X | | 17,8 | 0 | 0,6 | 2 | 4 | 77 |
| 3 | C S ₂ | Sulfure de carbone | 75-15-0 | X | | 20,2 | 0 | 0,6 | 2 | 4 | 46 |
| 4 | C H Cl ₃ | Chloroforme | 67-66-3 | X | | 17,8 | 3,1 | 5,7 | 2 | 4 | 61 |
| 5 | C H ₂ Cl ₂ | Dichlorométhane | 75-09-2 | X | | 17 | 7,3 | 7,1 | 2 | 4 | 40 |
| 6 | C H ₂ O ₂ | Acide formique | 64-18-6 | X | X | 14,6 | 10 | 14 | - | 4 | 101 |
| 7 | C H ₃ N O ₂ | Nitrométhane | 75-52-5 | X | | 15,8 | 18,8 | 6,1 | - | 4 | 101 |
| 8 | C H ₄ O | Méthanol | 67-56-1 | X | X | 14,7 | 12,3 | 22,3 | - | 5 | 65 |
| 9 | C ₂ H Cl ₃ | Trichloroéthylène | 79-01-6 | X | | 18 | 3,1 | 5,3 | 1B* | 5 | 87 |
| 10 | C ₂ H ₃ Cl ₃ | 1,1,1-Trichloroéthane | 71-55-6 | X | | 16,8 | 4,3 | 2 | - | 5 | 74 |
| 11 | C ₂ H ₃ N | Acétonitrile | 75-05-8 | X | X | 15,3 | 18 | 6,1 | - | 4 | 82 |
| 12 | C ₂ H ₄ Cl ₂ | 1,2-Dichloroéthane | 107-06-2 | X | | 18 | 7,4 | 4,1 | 1B | 4 | 83 |
| 13 | C ₂ H ₄ O ₂ | Acide acétique | 64-19-7 | X | | 14,5 | 8 | 13,5 | - | 4 | 118 |
| 14 | C ₂ H ₅ N O ₂ | Nitroéthane | 79-24-3 | X | | 16 | 15,5 | 4,5 | - | 4 | 114 |
| 15 | C ₂ H ₆ O | Ethanol | 64-17-5 | X | | 15,8 | 8,8 | 19,4 | - | 5 | 79 |
| 16 | C ₂ H ₆ O S | Diméthyl sulfoxyde | 67-68-5 | X | X | 18,4 | 16,4 | 10,2 | - | 5 | 189 |
| 17 | C ₂ H ₆ O ₂ | Ethylène glycol | 107-21-1 | X | X | 17 | 11 | 26 | - | 4 | 198 |
| 18 | C ₂ H ₇ N O | Ethanolamine | 141-43-5 | X | X | 17 | 15,5 | 21 | - | 4 | 171 |
| 19 | C ₃ H ₆ O | Acétone | 67-64-1 | X | X | 15,5 | 10,4 | 7 | - | 5 | 56 |
| 20 | C ₃ H ₆ O ₂ | 1,3-Dioxolane | 646-06-0 | | | 18,1 | 6,6 | 9,3 | - | 4 | 76 |
| 21 | C ₃ H ₆ O ₂ | Acide propanoïque | 79-09-4 | | | 14,7 | 5,3 | 12,4 | - | 4 | 141 |
| 22 | C ₃ H ₆ O ₂ | Acétate de méthyle | 79-20-9 | | X | 15,5 | 7,2 | 7,6 | - | 5 | 57 |
| 23 | C ₃ H ₆ O ₃ | Acide β-lactique | 503-66-2 | | X | 16,8 | 9,6 | 25,3 | - | 5 | 263 |
| 24 | C ₃ H ₇ N O | N,N-Diméthyl formamide | 68-12-2 | X | | 17,4 | 13,7 | 11,3 | 1B | 4 | 153 |
| 25 | C ₃ H ₇ N O ₂ | 2-Nitropropane | 79-46-9 | X | | 16,2 | 12,1 | 4,1 | 1B | 4 | 120 |
| 26 | C ₃ H ₈ O | 1-Propan-1-ol | 71-23-8 | X | | 16 | 6,8 | 17,4 | - | 4 | 97 |
| 27 | C ₃ H ₈ O | Propan-2-ol | 67-63-0 | | | 15,8 | 6,1 | 16,4 | - | 5 | 82 |
| 28 | C ₃ H ₈ O ₂ | Propane-1,3-diol | 504-63-2 | | X | 16,8 | 13,5 | 23,2 | - | 4 | 214 |
| 29 | C ₃ H ₈ O ₂ | Propylène glycol | 57-55-6 | X | X | 16,8 | 10,4 | 21,3 | - | 6 | 188 |
| 30 | C ₃ H ₈ O ₂ | 2-Méthoxyéthanol | 109-86-4 | X | | 16 | 8,2 | 15 | 1B | 4 | 125 |
| 31 | C ₃ H ₈ O ₂ | Méthylal | 109-87-5 | X | | 15 | 1,8 | 8,6 | - | 5 | 42 |
| 32 | C ₃ H ₈ O ₃ | Glycérol | 56-81-5 | X | X | 17,4 | 11,3 | 27,2 | - | 5 | 290 |
| 33 | C ₄ H ₄ O | Furane | 110-00-9 | X | | 17 | 1,8 | 5,3 | 1B* | 4 | 31 |
| 34 | C ₄ H ₆ O ₂ | γ-Butyrolactone | 96-48-0 | X | X | 18 | 16,6 | 7,4 | - | 4 | 204 |
| 35 | C ₄ H ₆ O ₃ | Carbonate de propylène | 108-32-7 | X | X | 20 | 18 | 4,1 | - | 4 | 242 |
| 36 | C ₄ H ₆ O ₃ | Anhydride acétique | 108-24-7 | X | | 16 | 11,7 | 10,2 | - | 4 | 140 |
| 37 | C ₄ H ₆ O ₄ | Carbonate de glycerol | 931-40-8 | | X | 17,9 | 25,5 | 17,4 | - | 5 | 354 |
| 38 | C ₄ H ₇ N | Butyronitrile | 109-74-0 | X | | 15,3 | 12,4 | 5,1 | - | 2 | 118 |
| 39 | C ₄ H ₇ N O | 2-Pyrrolidinone | 616-45-5 | | | 18,2 | 12 | 9 | - | 4 | 245 |

| n° | Formule brute | Nom | CAS | Set de Hansen | Set vert ^e | δ_d^b | δ_p^b | δ_h^b | CMR ^c | I _{tox} | T _{éb} ^b |
|----|---|---------------------------------------|------------|---------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|------------------|------------------|------------------------------|
| 40 | C ₄ H ₈ Cl ₂ O | Di-(2-Chloroéthyl) éther | 111-44-4 | X | | 18,8 | 9 | 5,7 | 2 | 3 | 179 |
| 41 | C ₄ H ₈ O | Tétrahydrofurane | 109-99-9 | X | | 16,8 | 5,7 | 8 | - | 4 | 66 |
| 42 | C ₄ H ₈ O | Butan-2-one | 78-93-3 | X | | 16 | 9 | 5,1 | - | 4 | 80 |
| 43 | C ₄ H ₈ O ₂ | 1,4-Dioxane | 123-91-1 | X | | 17,5 | 1,8 | 9 | 2 | 4 | 101 |
| 44 | C ₄ H ₈ O ₂ | Acide butyrique | 107-92-6 | X | | 15,7 | 4,8 | 12 | - | 4 | 164 |
| 45 | C ₄ H ₈ O ₂ | Acétate d'éthyle | 141-78-6 | X | | 15,8 | 5,3 | 7,2 | - | 5 | 77 |
| 46 | C ₄ H ₈ O ₃ | 1,3-Dioxan-5-ol ^e | 4740-78-7 | | X | 18,4 | 10,6 | 16,5 | - | 5 | 194 |
| 47 | C ₄ H ₈ O ₃ | 1,3-Dioxolane-4-méthanol ^f | 5464-28-8 | | | 18,4 | 10,6 | 16,5 | - | 5 | 193 |
| 48 | C ₄ H ₉ Cl | 1-Chlorobutane | 109-69-3 | X | | 16,2 | 5,5 | 2 | - | 4 | 78 |
| 49 | C ₄ H ₉ N O | Morpholine | 110-91-8 | X | | 18 | 4,9 | 11 | - | 4 | 129 |
| 50 | C ₄ H ₁₀ S | Sulfure de diéthyle | 352-93-2 | X | | 16,8 | 3,1 | 2 | - | 4 | 92 |
| 51 | C ₄ H ₁₀ O | Butan-1-ol | 71-36-3 | X | | 16 | 5,7 | 15,8 | - | 4 | 118 |
| 52 | C ₄ H ₁₀ O | Ether diéthylique | 60-29-7 | X | X | 14,5 | 2,9 | 4,6 | - | 4 | 34 |
| 53 | C ₄ H ₁₀ O ₂ | 1,3-Butanediol | 107-88-0 | X | X | 16,5 | 8,1 | 20,9 | - | 6 | 208 |
| 54 | C ₄ H ₁₀ O ₂ | 2-Ethoxyéthanol | 110-80-5 | X | | 15,9 | 7,2 | 14 | 1B | 4 | 136 |
| 55 | C ₄ H ₁₀ O ₃ | Diéthylène glycol | 111-46-6 | X | X | 16,6 | 12 | 19 | - | 5 | 246 |
| 56 | C ₄ H ₁₀ O ₃ | 3-Méthoxypropane-1,2-diol | 623-39-2 | | | 16,2 | 9,7 | 18,8 | - | 4 | 220 |
| 57 | C ₄ H ₁₀ O ₃ | 2-Méthoxypropane-1,3-diol | 761-06-8 | | | 16,3 | 10,1 | 23,7 | - | 5 | 232 |
| 58 | C ₄ H ₁₁ N | N,N-Diéthylamine | 109-89-7 | X | | 14,9 | 2,3 | 6,1 | - | 4 | 56 |
| 59 | C ₅ H ₄ O ₂ | Furfural | 98-01-1 | | | 18,6 | 14,9 | 5,1 | 2 | 3 | 162 |
| 60 | C ₅ H ₅ N | Pyridine | 110-86-1 | X | | 19 | 8,8 | 5,9 | - | 4 | 115 |
| 61 | C ₅ H ₆ O ₂ | Alcool furfurylique | 98-00-0 | | X | 17,4 | 7,6 | 15,1 | 2 | 3 | 170 |
| 62 | C ₅ H ₈ O ₂ | γ -Valérolactone | 108-29-2 | | X | 17,1 | 11,9 | 6,2 | - | 5 | 187 |
| 63 | C ₅ H ₁₀ N ₂ O | N,N'-Diméthyléthylurée | 80-73-9 | | | 17,6 | 10,5 | 9,1 | - | 4 | 227 |
| 64 | C ₅ H ₁₀ O | 2-Méthyl tétrahydrofurane | 96-47-9 | | | 16,9 | 5 | 4,3 | - | 5 | 80 |
| 65 | C ₅ H ₁₀ O ₂ | Alcool tétrahydrofurfurylique | 97-99-4 | | | 17,8 | 8,2 | 12,9 | - | 4 | 178 |
| 66 | C ₅ H ₁₀ O ₂ | Acétate de n-propyle | 109-60-4 | | X | 15,3 | 4,3 | 7,6 | - | 5 | 102 |
| 67 | C ₅ H ₁₀ O ₃ | Lactate d'éthyle | 97-64-3 | X | | 16 | 7,6 | 12,5 | - | 5 | 155 |
| 68 | C ₅ H ₁₂ O | Pentan-1-ol | 71-41-0 | X | | 15,9 | 5,9 | 13,9 | - | 4 | 138 |
| 69 | C ₅ H ₁₂ O | Alcool isoamylique | 123-51-3 | | | 15,8 | 5,2 | 13,3 | - | 4 | 131 |
| 70 | C ₅ H ₁₂ O ₃ | 2-Ethoxyglycerol | 22598-16-9 | | | 16,2 | 9,1 | 20,1 | - | 5 | 229 |
| 71 | C ₅ H ₁₂ O ₃ | 3-Ethoxypropane-1,2-diol | 1874-62-0 | | | 16,1 | 8,7 | 15,9 | - | 4 | 241 |
| 72 | C ₅ H ₁₂ O ₃ | Méthyl diglycol | 111-77-3 | X | | 16,2 | 7,8 | 12,6 | 2 | 2 | 194 |
| 73 | C ₅ H ₁₂ O ₃ | 2,3-Diméthoxypropane-1-ol | 40453-77-8 | | | 15,8 | 7,5 | 15,5 | - | 5 | 180 |
| 74 | C ₅ H ₁₂ O ₃ | 1,3-Diméthoxypropane-2-ol | 623-69-8 | | | 15,8 | 8 | 12,5 | - | 5 | 173 |
| 75 | C ₆ H ₄ Cl ₂ | o-Dichlorobenzène | 95-50-1 | X | | 19,2 | 6,3 | 3,3 | - | 3 | 180 |
| 76 | C ₆ H ₅ Cl | Chlorobenzène | 108-90-7 | X | | 19 | 4,3 | 2 | - | 4 | 132 |
| 77 | C ₆ H ₅ N O ₂ | Nitrobenzène | 98-95-3 | X | | 20 | 10,6 | 3,1 | 2* | 3 | 211 |
| 78 | C ₆ H ₆ | Benzène | 71-43-2 | X | | 18,4 | 0 | 2 | 1A* | 4 | 80 |
| 79 | C ₆ H ₆ O ₃ | 5-(Hydroxyméthyl)furfural | 67-47-0 | | | 18,1 | 14,1 | 18,7 | - | 4 | 261 |
| 80 | C ₆ H ₇ N | Aniline | 62-53-3 | X | | 20,1 | 5,8 | 11,2 | 2* | 3 | 184 |
| 81 | C ₆ H ₁₀ O | Cyclohexanone | 108-94-1 | X | | 17,8 | 8,4 | 5,1 | - | 4 | 156 |

| n° | Formule brute | Nom | CAS | Set de Hansen | Set vert ^a | δ_d^b | δ_p^b | δ_h^b | CMR ^c | I _{tox} | T _{éb} ^b |
|-----|---|----------------------------------|-------------|---------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|------------------|------------------|------------------------------|
| 82 | C ₆ H ₁₀ O | 4-Méthylpent-3-ène-2-one | 141-79-7 | X | | 16,4 | 7,2 | 5 | - | 4 | 130 |
| 83 | C ₆ H ₁₀ O ₄ | Succinate de diméthyle | 106-65-0 | | | 16,1 | 7,7 | 8,8 | - | 5 | 195 |
| 84 | C ₆ H ₁₁ Cl | Chlorocyclohexane | 542-18-7 | X | | 17,3 | 5,5 | 2 | - | 4 | 142 |
| 85 | C ₆ H ₁₂ | Cyclohexane | 110-82-7 | X | X | 16,8 | 0 | 0,2 | - | 5 | 81 |
| 86 | C ₆ H ₁₂ N ₂ O | N,N'-Diméthylpropylurée | 7226-23-5 | | | 17,4 | 10,2 | 8,5 | 2 | 5 | 246 |
| 87 | C ₆ H ₁₂ O | Méthoxycyclopentane | 5614-37-9 | | | 16,7 | 4,3 | 4,3 | - | 4 | 105 |
| 88 | C ₆ H ₁₂ O | Cyclohexanol | 108-93-0 | X | X | 17,4 | 4,1 | 13,5 | - | 4 | 161 |
| 89 | C ₆ H ₁₂ O | 4-Méthylpentan-2-one | 108-10-1 | X | | 15,3 | 6,1 | 4,1 | - | 4 | 117 |
| 90 | C ₆ H ₁₂ O ₂ | Diacétone-alcool | 123-42-2 | X | | 15,8 | 8,2 | 10,8 | - | 4 | 168 |
| 91 | C ₆ H ₁₂ O ₂ | Acétate de n-butyle | 123-86-4 | X | | 15,8 | 3,7 | 6,3 | - | 2 | 126 |
| 92 | C ₆ H ₁₂ O ₂ | Acétate d'isobutyle | 110-19-0 | | | 15,1 | 3,7 | 6,3 | - | 5 | 117 |
| 93 | C ₆ H ₁₂ O ₃ | Solketal | 100-79-8 | | | 16 | 7,2 | 19,3 | - | 5 | 189 |
| 94 | C ₆ H ₁₂ O ₃ | Acétate de 2-éthoxyéthyle | 111-15-9 | X | | 15,9 | 4,7 | 10,6 | 1B | 4 | 156 |
| 95 | C ₆ H ₁₃ N | Cyclohexanamine | 108-91-8 | X | | 17,2 | 3,1 | 6,5 | 2 | 2 | 134 |
| 96 | C ₆ H ₁₄ | n-Hexane | 110-54-3 | X | (X) ^g | 14,9 | 0 | 0 | 2 | 6 | 69 |
| 96' | C ₇ H ₁₆ | n-Heptane | 142-82-5 | | X ^g | 15,3 | 0 | 0 | - | 6 | 98 |
| 97 | C ₆ H ₁₄ O | 2-Ethyl-1-butanol | 97-95-0 | X | | 15,8 | 4,3 | 13,5 | - | 4 | 147 |
| 98 | C ₆ H ₁₄ O | 4-Méthylpentan-2-ol | 108-11-2 | X | | 15,4 | 3,3 | 12,3 | - | 4 | 132 |
| 99 | C ₆ H ₁₄ O ₂ | 3-Méthoxy-3-méthylbutan-1-ol | 56539-66-3 | | X | 16 | 6,3 | 12,9 | - | 4 | 173 |
| 100 | C ₆ H ₁₄ O ₂ | 2-Butoxyéthanol | 111-76-2 | X | | 16 | 5,1 | 12,3 | - | 3 | 170 |
| 101 | C ₆ H ₁₄ O ₃ | Dipropylène glycol | 2396-61-4 | X | | 16,5 | 10,6 | 17,7 | - | 5 | 264 |
| 102 | C ₆ H ₁₄ O ₃ | Diglyme | 111-96-6 | | | 15,7 | 6,1 | 6,5 | 1B | 5 | 160 |
| 103 | C ₆ H ₁₄ O ₃ | 1,2,3-Triméthoxypropane | 20637-49-4 | | X | 15,5 | 5,7 | 7,5 | - | 4 | 143 |
| 104 | C ₆ H ₁₄ O ₄ | Triéthylène glycol | 112-27-6 | | | 16 | 12,5 | 18,6 | - | 6 | 288 |
| 105 | C ₆ H ₁₅ N | Dipropylamine | 142-84-7 | X | | 15,3 | 1,4 | 4,1 | - | 3 | 109 |
| 106 | C ₇ H ₆ O | Benzaldéhyde | 100-52-7 | X | | 19,4 | 7,4 | 5,3 | - | 4 | 179 |
| 107 | C ₇ H ₈ | Toluène | 108-88-3 | X | | 18 | 1,4 | 2 | 2 | 4 | 111 |
| 108 | C ₇ H ₈ O | Alcool benzylique | 100-51-6 | | | 18,4 | 6,3 | 13,7 | - | 4 | 205 |
| 109 | C ₇ H ₈ O | m-Crésol | 108-39-4 | X | | 18,5 | 6,5 | 13,7 | - | 3 | 202 |
| 110 | C ₇ H ₁₂ O ₄ | Glutarate de diméthyle | 1119-40-0 | | | 16,1 | 7,7 | 8,3 | - | 5 | 211 |
| 111 | C ₇ H ₁₄ O | 5-Méthylhexane-2-one | 110-12-3 | X | | 16 | 5,7 | 4,1 | - | 4 | 144 |
| 112 | C ₇ H ₁₄ O ₂ | Acétate d'isoamyle | 123-92-2 | X | | 15,3 | 3,1 | 7 | - | 6 | 142 |
| 113 | C ₇ H ₁₄ O ₃ | Lactate de butyle | 138-22-7 | X | | 15,8 | 6,5 | 10,2 | - | 5 | 189 |
| 114 | C ₇ H ₁₆ O ₃ | 3-Butoxypropane-1,2-diol | 624-52-2 | | | 16,1 | 8,2 | 19,6 | - | 5 | 270 |
| 115 | C ₇ H ₁₆ O ₃ | 2-Butoxypropane-1,3-diol | 100078-36-2 | | | 16,1 | 8,2 | 19,6 | - | 5 | 260 |
| 116 | C ₇ H ₁₆ O ₃ | 1,3-DiéthoxyPropane-2-ol | 4043-59-8 | | | 15,4 | 6,3 | 6 | - | 4 | 210 |
| 117 | C ₇ H ₁₆ O ₃ | 2,3-Diéthoxypropan-1-ol | 4756-20-1 | | | 15,8 | 6,4 | 11,2 | - | 5 | 220 |
| 118 | C ₈ F ₁₈ | Perfluorooctane | 307-34-6 | | | 12,7 | 0 | 0 | - | 3 | 103 |
| 119 | C ₈ H ₈ | Styrène | 100-42-5 | X | | 18,6 | 1 | 4,1 | - | 4 | 145 |
| 120 | C ₈ H ₈ O | Acétophenone | 98-86-2 | X | | 18,8 | 9 | 4 | - | 4 | 202 |
| 121 | C ₈ H ₁₀ | o-Xylène | 95-47-6 | X | | 17,8 | 1 | 3,1 | - | 4 | 144 |
| 122 | C ₈ H ₁₀ | p-Xylène | 106-42-3 | X | | 17,8 | 1 | 3,1 | - | 4 | 138 |

| n° | Formule brute | Nom | CAS | Set de Hansen | Set vert ^a | δ_d^b | δ_p^b | δ_h^b | CMR ^c | I _{tox} | T _{éb} ^b |
|-----|--|--|--------------|---------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|------------------|------------------|------------------------------|
| 123 | C ₈ H ₁₀ | Ethylbenzène | 100-41-4 | X | | 17,8 | 0,6 | 1,4 | - | 4 | 136 |
| 124 | C ₈ H ₁₄ O ₄ | Diméthyl isosorbide | 5306-85-4 | | X | 17,6 | 7,1 | 7,5 | - | 5 | 236 |
| 125 | C ₈ H ₁₄ O ₄ | Succinate de diéthyle | 123-25-1 | | | 16,2 | 6,8 | 8,7 | - | 5 | 218 |
| 126 | C ₈ H ₁₄ O ₄ | Adipate de diméthyle | 627-93-0 | | | 16,3 | 6,8 | 8,5 | - | 4 | 229 |
| 127 | C ₈ H ₁₄ O ₄ | Ethylsuccinate de diméthyle | 14035-95-1 | | | 16 | 5,5 | 8,4 | - | 5 | 204 |
| 128 | C ₈ H ₁₄ O ₄ | 2-Méthylglutarate de diméthyle | 14035-94-0 | | X | 16,6 | 8,7 | 5 | - | 4 | 223 |
| 129 | C ₈ H ₁₆ O ₂ | Isobutyrate d'isobutyle | 97-85-8 | X | | 15,1 | 2,8 | 5,8 | - | 5 | 148 |
| 130 | C ₈ H ₁₈ O | Octan-1-ol | 111-87-5 | | | 16 | 5 | 11,2 | - | 4 | 195 |
| 131 | C ₈ H ₁₈ O | 2-Ethyl-hexanol | 104-76-7 | X | | 15,9 | 3,3 | 11,8 | - | 4 | 184 |
| 132 | C ₈ H ₁₈ O ₃ | Butyldiglycol | 112-34-5 | X | | 16 | 7 | 10,6 | - | 5 | 230 |
| 133 | C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄ | Octaméthylcyclotétrasiloxane | 556-67-2 | | | 12,8 | 1,3 | 1 | 2 | 4 | 175 |
| 134 | C ₉ H ₁₄ O | Isophorone | 78-59-1 | X | | 17 | 8 | 5 | 2 | 4 | 215 |
| 135 | C ₉ H ₁₄ O ₆ | Triacétate de glycérol | 102-76-1 | | | 16,5 | 4,5 | 9,1 | - | 4 | 258 |
| 136 | C ₉ H ₁₆ O ₄ | Glutarate de diéthyle | 818-38-2 | | | 16,3 | 7 | 7,8 | - | 4 | 237 |
| 137 | C ₉ H ₁₇ N O ₃ | Méthyl 5-(diméthylamino)-5-oxopentanoate | 368212-04-8 | | X | 16,5 | 8,5 | 9,4 | - | 5 | 273 |
| 138 | C ₉ H ₁₇ N O ₃ | Polarclean | 1174627-68-9 | | | 15,8 | 10,7 | 9,2 | - | 4 | 280 |
| 139 | C ₉ H ₁₈ O | 2,6-Diméthylheptane-4-one | 108-83-8 | X | | 16 | 3,7 | 4,1 | - | 5 | 168 |
| 140 | C ₉ H ₁₈ O ₄ | Glycofurol (n=2) | 52814-38-7 | | | 17,1 | 8 | 11,8 | - | 5 | 303 |
| 141 | C ₉ H ₂₀ O ₃ | 1,2,3-Triéthoxypropane | 162614-45-1 | | | 15,5 | 4,8 | 3,6 | - | 5 | 210 |
| 142 | C ₁₀ H ₇ Br | 1-Bromonaphtalène | 90-11-9 | X | | 20,6 | 3,1 | 4,1 | - | 4 | 281 |
| 143 | C ₁₀ H ₁₀ O ₄ | Phtalate de diméthyle | 131-11-3 | | | 18,6 | 10,8 | 4,9 | - | 5 | 283 |
| 144 | C ₁₀ H ₁₂ | Tétrahydronaphtalène | 119-64-2 | X | X | 19,6 | 2 | 2,9 | - | 4 | 208 |
| 145 | C ₁₀ H ₁₄ | p-Cymène | 99-87-6 | | X | 18,5 | 2,6 | 1,9 | - | 4 | 177 |
| 146 | C ₁₀ H ₁₆ | β-Pinène | 127-91-3 | | X | 16,9 | 1,6 | 1,8 | - | 4 | 166 |
| 147 | C ₁₀ H ₁₆ | α-Pinène | 80-56-8 | | | 16,9 | 1,8 | 3,1 | - | 4 | 156 |
| 148 | C ₁₀ H ₁₆ | Terpinolène | 586-62-9 | | | 16,9 | 1,8 | 4,8 | - | 4 | 182 |
| 149 | C ₁₀ H ₁₆ | d-Limonène | 5989-27-5 | | | 17,2 | 1,8 | 4,3 | - | 4 | 175 |
| 150 | C ₁₀ H ₁₈ O | 1,4-Cinéole | 470-67-7 | | | 17 | 3,4 | 3,7 | - | 4 | 174 |
| 151 | C ₁₀ H ₁₈ O | α-Terpinéol | 98-55-5 | | X | 17 | 3,8 | 10 | - | 4 | 218 |
| 152 | C ₁₀ H ₁₈ O | Eucalyptol | 470-82-6 | | | 16,7 | 4,6 | 3,4 | - | 4 | 176 |
| 153 | C ₁₀ H ₁₈ O | β-Terpinéol | 138-87-4 | | | 17,5 | 6,3 | 10,3 | - | 5 | 206 |
| 154 | C ₁₀ H ₁₈ O | β-Géranol | 106-24-1 | | | 16,4 | 3,7 | 10 | - | 4 | 230 |
| 155 | C ₁₀ H ₁₈ O ₄ | Adipate de diéthyle | 141-28-6 | | | 16,4 | 6,2 | 7,5 | - | 4 | 247 |
| 156 | C ₁₀ H ₂₀ O | α-Dihydroterpinéol | 498-81-7 | | | 16,9 | 4,1 | 9,1 | - | 5 | 212 |
| 157 | C ₁₀ H ₂₀ O | Cycladémol | 25225-09-6 | | | 16,5 | 5 | 10 | - | 5 | 214 |
| 158 | C ₁₀ H ₂₀ O | Dihydromyrcénol | 18479-58-8 | | | 16,1 | 4,6 | 10 | - | 4 | 188 |
| 159 | C ₁₀ H ₂₁ N O | N,N-Diméthyl-octanamide | 1118-92-9 | | | 16,3 | 7,4 | 6,3 | - | 4 | 257 |
| 160 | C ₁₀ H ₂₂ O | Décane-1-ol | 112-30-1 | | X | 16 | 4,7 | 10,5 | - | 4 | 228 |
| 161 | C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅ | Cyclopentasiloxane | 541-02-6 | | X | 12,9 | 1,3 | 1 | - | 4 | 210 |
| 162 | C ₁₁ H ₁₈ O | Nopol | 128-50-7 | | | 17,4 | 3,7 | 1,8 | - | 4 | 235 |
| 163 | C ₁₁ H ₂₄ O ₃ | 2,3-Dibutoxypropan-1-ol | 91337-36-9 | | | 15,8 | 5,4 | 10,9 | - | 5 | 293 |
| 164 | C ₁₁ H ₂₄ O ₃ | 1,3-Dibutoxypropan-2-ol | 2216-77-5 | | | 15,8 | 5,7 | 7,2 | - | 4 | 285 |

3) Sélection d'un set amélioré de solvants pour l'analyse de solubilité selon l'approche de Hansen par space-filling design

| n° | Formule brute | Nom | CAS | Set de Hansen | Set vert ^a | δ_d^b | δ_p^b | δ_h^b | CMR ^c | I _{tox} | T _{éb} ^b |
|-----|--|-------------------------------------|-------------|---------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|------------------|------------------|------------------------------|
| 165 | C ₁₂ H ₁₄ O ₄ | Phtalate de diéthyle | 84-66-2 | | | 17,6 | 9,6 | 4,5 | - | 5 | 294 |
| 166 | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | Acétate de géranyle | 105-87-3 | | X ^b | 16,3 | 3,2 | 6,1 | - | 5 | 248 |
| 167 | C ₁₂ H ₂₀ O ₇ | Citrate de triéthyle | 77-93-0 | | | 16,5 | 4,90 | 12 | - | 5 | 294 |
| 168 | C ₁₂ H ₂₂ O ₂ | Acétate de dihydroterpényle | 80-25-1 | | | 16,6 | 4 | 4,3 | - | 4 | 234 |
| 169 | C ₁₂ H ₂₂ O ₄ | Succinate de diisobutyle | 925-06-4 | | | 16,5 | 4 | 6,7 | - | 5 | 253 |
| 170 | C ₁₂ H ₂₅ N O | N,N-Diméthyl-décaneamide | 14433-76-2 | | | 16,6 | 7,4 | 8,7 | - | 4 | 260 |
| 171 | C ₁₂ H ₂₅ N O ₃ | N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-octaneamide | 3077-30-3 | | X | 17 | 9,6 | 15,9 | - | 5 | 392 |
| 172 | C ₁₃ H ₂₄ O ₄ | Glutarate de diisobutyle | 71195-64-7 | | | 16,4 | 4,3 | 6,8 | - | 5 | 267 |
| 173 | C ₁₃ H ₂₆ O ₂ | Laurate de méthyle | 111-82-0 | | | 16,2 | 3,4 | 5,1 | - | 4 | 263 |
| 174 | C ₁₄ H ₁₂ O ₂ | Benzoate de benzyle | 120-51-4 | | | 20 | 5,1 | 5,2 | - | 4 | 323 |
| 175 | C ₁₄ H ₂₆ O ₄ | Adipate de diisobutyle | 141-04-8 | | | 16,7 | 2,5 | 6,2 | - | 5 | 293 |
| 176 | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ | Laurate d'éthyle | 106-33-2 | | | 16,2 | 3,4 | 5,3 | - | 5 | 278 |
| 177 | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ | Décanoate de butyle | 30673-36-0 | | | 16,2 | 2,8 | 3,8 | - | 5 | 275 |
| 178 | C ₁₄ H ₂₉ N O ₃ | N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-décaneamide | 136-26-5 | | | 16,8 | 9,1 | 15,2 | - | 5 | 418 |
| 179 | C ₁₅ H ₃₀ O ₂ | Myristate de méthyle | 124-10-7 | | | 16,4 | 2,6 | 4,5 | - | 5 | 296 |
| 180 | C ₁₅ H ₃₀ O ₂ | Laurate d'isopropyle | 10233-13-3 | | | 16 | 4,8 | 4,5 | - | 4 | 281 |
| 181 | C ₁₅ H ₃₂ O ₃ | 1,2,3-Tributoxypropane | 131570-29-1 | | | 15,7 | 3,8 | 3,2 | - | 5 | 321 |
| 182 | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | Myristate d'éthyle | 124-06-1 | | | 16,3 | 2,7 | 5 | - | 5 | 306 |
| 183 | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | Laurate de butyle | 106-18-3 | | | 16,2 | 2,9 | 4 | - | 5 | 306 |
| 184 | C ₁₆ H ₃₄ | n-Hexadécane | 544-76-3 | | | 16,3 | 0 | 0 | - | 5 | 287 |
| 185 | C ₁₇ H ₃₄ O ₂ | Palmitate de méthyle | 112-39-0 | | | 16,3 | 2,7 | 4,6 | - | 4 | 327 |
| 186 | C ₁₇ H ₃₄ O ₂ | Myristate d'isopropyle | 110-27-0 | | | 16,2 | 2,3 | 3,8 | - | 6 | 320 |
| 187 | C ₁₇ H ₃₄ O ₂ | Laurate d'isoamyle | 6309-51-9 | | | 16,1 | 2,8 | 4,5 | - | 5 | 312 |
| 188 | C ₁₈ H ₃₂ O ₇ | Citrate de tributyle | 77-94-1 | | | 16,6 | 3,80 | 10,1 | - | 5 | 390 |
| 189 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | Acide oléique | 112-80-1 | | | 16 | 2,8 | 6,2 | - | 6 | 360 |
| 190 | C ₁₈ H ₃₄ O ₃ | Acide ricinoléique | 141-22-0 | | | 15,9 | 4,6 | 12 | - | 5 | 416 |
| 191 | C ₁₈ H ₃₄ O ₄ | Sébaçate de dibutyle | 109-43-3 | | | 16,7 | 4,5 | 4,1 | - | 5 | 349 |
| 192 | C ₁₈ H ₃₆ O | Alcool oléylique | 143-28-2 | | | 16,5 | 2,6 | 8 | - | 5 | 333 |
| 193 | C ₁₈ H ₃₆ O ₂ | Myristate de butyle | 110-36-1 | | | 16,3 | 2,2 | 3,3 | - | 5 | 335 |
| 194 | C ₁₈ H ₃₆ O ₂ | Palmitate d'éthyle | 628-97-7 | | | 16,3 | 2,7 | 5 | - | 5 | 335 |
| 195 | C ₁₉ H ₃₂ O ₂ | Linoléate de méthyle | 301-00-8 | | | 16,2 | 4 | 4,3 | - | 5 | 351 |
| 196 | C ₁₉ H ₃₄ O ₂ | Linoléate de méthyle | 112-63-0 | | | 16,2 | 3,3 | 4,1 | - | 5 | 349 |
| 197 | C ₁₉ H ₃₆ O ₂ | Oléate de méthyle | 112-62-9 | | | 16,2 | 3,8 | 4,5 | - | 4 | 344 |
| 198 | C ₁₉ H ₃₆ O ₃ | Ricinoléate de méthyle | 141-24-2 | | | 16,3 | 5 | 8 | - | 5 | 170 |
| 199 | C ₁₉ H ₃₈ O ₂ | Stéarate de méthyle | 112-61-8 | | | 16,5 | 2 | 4,1 | - | 5 | 350 |
| 200 | C ₁₉ H ₃₈ O ₂ | Palmitate d'isopropyle | 142-91-6 | | | 14,3 | 3,9 | 3,7 | - | 5 | 341 |
| 201 | C ₂₀ H ₃₄ O ₂ | Linoléate d'éthyle | 1191-41-9 | | | 16,2 | 4 | 4,5 | - | 6 | 359 |
| 202 | C ₂₀ H ₃₄ O ₈ | Citrate d'acétyl tributyle | 77-90-7 | | | 16,7 | 2,5 | 7,4 | - | 6 | 418 |
| 203 | C ₂₀ H ₃₆ O ₂ | Linoléate d'éthyle | 544-35-4 | | | 16,2 | 3,4 | 4,3 | - | 5 | 388 |
| 204 | C ₂₀ H ₃₈ O ₂ | Oléate d'éthyle | 111-62-6 | | | 14,5 | 3,8 | 3,7 | - | 5 | 360 |
| 205 | C ₂₀ H ₄₀ O ₂ | Stéarate d'éthyle | 111-61-5 | | | 16,4 | 2,1 | 4,8 | - | 5 | 356 |
| 206 | C ₂₀ H ₄₀ O ₂ | Palmitate de butyle | 111-06-8 | | | 16,3 | 2,3 | 3,5 | - | 5 | 362 |

| n° | Formule brute | Nom | CAS | Set de Hansen | Set vert ^a | δ_d^b | δ_p^b | δ_h^b | CMR ^c | I _{tox} | T _{éb} ^b |
|-----|--|--------------------------|------------|---------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|------------------|------------------|------------------------------|
| 207 | C ₂₀ H ₄₀ O ₂ | Laurate de 2-éthylhexyle | 20292-08-4 | | | 16,1 | 3,3 | 5,4 | - | 4 | 355 |
| 208 | C ₂₁ H ₃₂ O ₂ | Abiétate de méthyle | 127-25-3 | | | 17,5 | 3,3 | 4,2 | - | 5 | 404 |
| 209 | C ₂₁ H ₄₀ O ₂ | Oléate d'isopropyle | 112-11-8 | | | 16,1 | 4,1 | 3,6 | - | 5 | 397 |
| 210 | C ₂₁ H ₄₂ O ₂ | Eicosanoate de méthyle | 1120-28-1 | | | 16,5 | 2,1 | 4,2 | - | 4 | 375 |
| 211 | C ₂₂ H ₃₄ O ₂ | Abiétate d'éthyle | 631-71-0 | | | 17,1 | 3,4 | 4,2 | - | 5 | 418 |
| 212 | C ₂₂ H ₃₈ O ₆ | Diocanoate d'isosorbide | 64896-70-4 | | | 16,5 | 4,8 | 5,6 | - | 5 | 477 |
| 213 | C ₂₂ H ₄₂ O ₂ | Acide érucique | 112-86-7 | | (X) ^h | 16,3 | 3 | 5 | - | 6 | 417 |
| 214 | C ₂₂ H ₄₂ O ₂ | Oléate de butyle | 142-77-8 | | | 16,3 | 3,7 | 4,2 | - | 5 | 415 |
| 215 | C ₂₂ H ₄₄ O ₂ | Stéarate de butyle | 123-95-5 | | X | 14,5 | 3,7 | 3,5 | - | 6 | 350 |
| 216 | C ₂₂ H ₄₄ O ₂ | Eicosanoate d'éthyle | 18281-05-5 | | | 16,4 | 2,2 | 4,8 | - | 5 | 369 |
| 217 | C ₂₃ H ₄₄ O ₂ | Erucate de méthyle | 1120-34-9 | | | 16,3 | 2,6 | 3,9 | - | 5 | 423 |
| 218 | C ₂₃ H ₄₆ O ₂ | Docosanoate de méthyle | 929-77-1 | | | 16,6 | 1,5 | 3,8 | - | 5 | 393 |
| 219 | C ₂₄ H ₄₆ O ₂ | Docos-13-énoate d'éthyle | 37910-77-3 | | | 16,2 | 2,6 | 4,5 | - | 6 | 437 |
| 220 | C ₂₄ H ₄₈ O ₂ | Docosanoate d'éthyle | 5908-87-2 | | | 16,5 | 1,6 | 4,6 | - | 5 | 240 |

a) Solvants sélectionnés à l'issue de ce travail (set ayant pour solvant initial l' α -terpinéol et $R = 3 \text{ MPa}^{1/2}$). **b)** Les valeurs en italiques correspondent aux données prédites à l'aide de la méthode Y-MB pour les paramètres de solubilité et à l'aide de ACD/Labs pour la température d'ébullition. **c)** Les tirets indiquent que le solvant n'est pas classé CMR selon la législation européenne actuelle. **d)** L'eau est utilisée en mélange avec l'éthanol dans l'approche originelle de Hansen. **e)** Glycérol formal 2. **f)** Glycérol formal 1. **g)** Le n-hexane peut avantageusement être remplacé par le n-heptane pour éviter les problèmes de toxicité. **h)** Avec un volume molaire plus faible, l'acétate de géranyle est proposé comme alternative à l'acide érucique.

3.1.3) Stratégie multicritère

L'objectif de cette partie est de trouver dans la liste des solvants candidats un set de solvants verts ayant une disposition uniforme dans l'espace tridimensionnel de Hansen ($\delta_d; \delta_p; \delta_h$). Le point clef dans l'élaboration d'une bibliothèque de screening est l'identification d'un sous-ensemble qui représente une couverture optimale de l'espace chimique considéré^{196,197}. Nous avons choisi une approche fondée sur la distribution uniforme des points expérimentaux dans l'espace à explorer¹⁹⁸. Ce type de plan d'expériences, appelé *space-filling design*, peut être obtenu à partir de plans tabulés tels que les hypercubes latins, les suites à faible discrédance^{199,200}, les algorithmes alternants²⁰¹, etc., ou construit à partir d'algorithmes de sélection tels que Kennard-Stone^{193,202}, WSP ou le procédé de répulsion de Strauss. Ici, un *space-filling design* s'appuyant sur l'algorithme WSP a été choisi en raison de sa simplicité conceptuelle et de sa bonne capacité à sélectionner des points uniformément répartis dans l'espace¹⁷⁷. Les détails de cet algorithme sont rappelés dans la section 3.1.1 de ce chapitre et illustrés Figure 75.

L'algorithme WSP permet la sélection rationnelle de points et offre donc une bonne répartition géométrique. Cependant, l'un de nos objectifs qui est de promouvoir l'utilisation de

solvants moins dangereux n'est pas pris en compte lors de l'application de l'algorithme. Une illustration en est donnée Figure 76 où l'application stricte de l'algorithme WSP à partir du point bleu conduirait à éliminer certains candidats (les points blancs et le point vert symbolisant un solvant vert) et à sélectionner le point rouge matérialisant un solvant indésirable alors que le solvant vert avait une position très similaire mais à l'intérieur du cercle de rayon R.

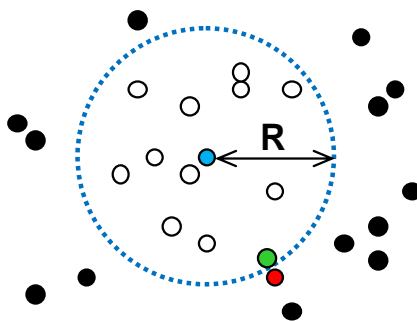


Figure 76. Exemple de cas où la stricte application de l'algorithme WSP conduit à la sélection d'un point indésirable (rouge) alors qu'un point désirable (vert) avait une position équivalente.

La considération simultanée du principe de sélection de WSP et des critères liés aux solvants verts s'avère donc nécessaire pour obtenir un compromis satisfaisant. Bien qu'une répartition uniforme de solvants verts dans l'espace de Hansen serait idéale, celle-ci est inaccessible car certaines zones de l'espace de Hansen ne contiennent pas de solvants verts. En particulier, Moity *et al.* ont montré qu'il n'y avait actuellement aucune base fortement donneuse d'électron – telle que la triéthylamine – parmi les solvants verts⁸⁹. De fait, il n'existe pas de meilleure solution objective entre la volonté de promouvoir des solvants verts et celle de couverture uniforme : l'étude réalisée ici appartient au domaine de la logique floue. Ces raisons nous ont donc conduit à utiliser des fonctions de désirabilité afin de pouvoir spécifier séparément les valeurs que nous jugions bonnes ou mauvaises pour chacun des objectifs²⁰³ et à combiner ces valeurs dans une fonction de désirabilité globale.

3.1.4) Couplage de fonctions de désirabilité : algorithme WSP-D

Les fonctions de désirabilité²⁰⁴ permettent de convertir une quantité ou un paramètre en une valeur adimensionnée, d , appelée désirabilité, et variant de 0 à 1. La valeur 0 est attribuée lorsque la quantité correspondante conduit à une réponse non désirable et tend vers la valeur 1 à mesure que la grandeur considérée s'approche de la valeur cible correspondant à la performance maximale désirée²⁰⁵.

Deux fonctions de pondération ont été utilisées pour prendre en compte le profil toxicologique des solvants. La première, d_1 , est associée à la toxicité immédiate selon l'indice de toxicité (I_{tox}) proposé par Hodge et Sterner¹⁹⁵. Une fonction linéaire ne saurait représenter de façon appropriée la toxicité immédiate car certaines classes de DL_{50} ne sont pas très différentes. C'est le cas, par exemple, des classes 5 et 6 qui comportent quelques solvants classiquement utilisés par l'industrie agroalimentaire en raison de leur innocuité pour l'homme. Ainsi n'y a-t-il pas *a priori* de raison des distinguer des solvants pour lesquels $I_{tox} = 6$, tels que l'eau ou encore l'acide oléique (présent dans l'huile d'olive) et des solvants pour lesquels $I_{tox} = 5$ tels que le glycérol et l'éthanol (fréquemment utilisés dans les sirops pour la toux et les cocktails respectivement). Cependant quelques solvants contestables comme le phtalate de diméthyle ont eux aussi un indice de toxicité de 5, ce qui oblige à opérer une légère distinction entre les valeurs de désirabilité des classes 5 et 6. De la même façon, il semble important de souligner la faible désirabilité de solvants pour lesquels $I_{tox} = 2$ tels que le butyronitrile ou la cyclohexanamine qui sont responsables de sévères troubles de la santé. C'est pourquoi nous avons choisi une fonction de désirabilité discontinue constituée de trois segments afin d'exacerber la différence entre les solvants ayant des toxicités immédiates intermédiaires ($I_{tox} = 2-5$) et de les distinguer de ceux les plus dangereux ou complètement inoffensif ($I_{tox} = 1$ et 6 respectivement). Ainsi, la fonction de désirabilité d_1 est définie numériquement par l'Équation 61 et est représentée Figure 77.

$$d_1 = \begin{cases} 0 & \text{si } I_{tox} = 1 \\ \frac{6 \cdot I_{tox} - 11}{20} & \text{si } I_{tox} \in \llbracket 2 ; 5 \rrbracket \\ 1 & \text{si } I_{tox} = 6 \end{cases}$$

Équation 61.

La deuxième fonction de désirabilité, d_2 , est liée à la toxicité à long terme par l'intermédiaire de la classification CMR. La désirabilité varie linéairement de 0 pour les solvants les plus dangereux à 1 pour les solvants supposés inoffensifs. Puisqu'aucune similarité ne peut être établie entre les différents risques toxicologiques à longs termes de chacune des classes CMR, une fonction linéaire est ici appropriée pour décrire d_2 (Figure 77). Une telle fonction laisse la possibilité de sélectionner des solvants classés CMR de catégorie 1B s'ils possèdent des profils de solubilité (*i.e.* une position dans l'espace de Hansen) qu'aucun solvant vert n'aurait.

L'application stricte de l'algorithme WSP conduit au choix de solvants séparés par une distance au moins égale à R . Afin de tenir compte de la durabilité des solvants, il est nécessaire de rendre ce critère plus flexible. Ici, cette flexibilité est apportée par une troisième fonction de désirabilité, d_3 . Alors que d_1 et d_2 sont des fonctions de type « réponse à maximiser », d_3 doit s'approcher le plus possible de la valeur cible R : d_3 est une fonction de type « réponse à cibler ».

Ici, la fonction d_3 est constituée de deux arcs exponentiels atteignant la valeur maximale de 1 lorsque la distance x entre les solvants sélectionnés aux itérations i et $i - 1$ vaut R (Équation 62).

$$d_3 = \begin{cases} e^{n(\frac{x}{R}-1)} & \text{si } x \leq R \\ e^{n(1-\frac{x}{R})} & \text{si } x > R \end{cases}$$

Équation 62.

Plus la longueur x diffère de la distance cible R , plus la valeur de d_3 s'approche de 0. En raison de sa nature exponentielle, la désirabilité décroît rapidement à mesure que l'on s'éloigne de la valeur cible R . Un facteur n est introduit pour laisser la possibilité d'accentuer le déclin des fonctions exponentielles. La Figure 77 montre l'évolution de la fonction d_3 en fonction de la distance séparant deux solvants pour $n = 1, 2, 5$ et 10 .

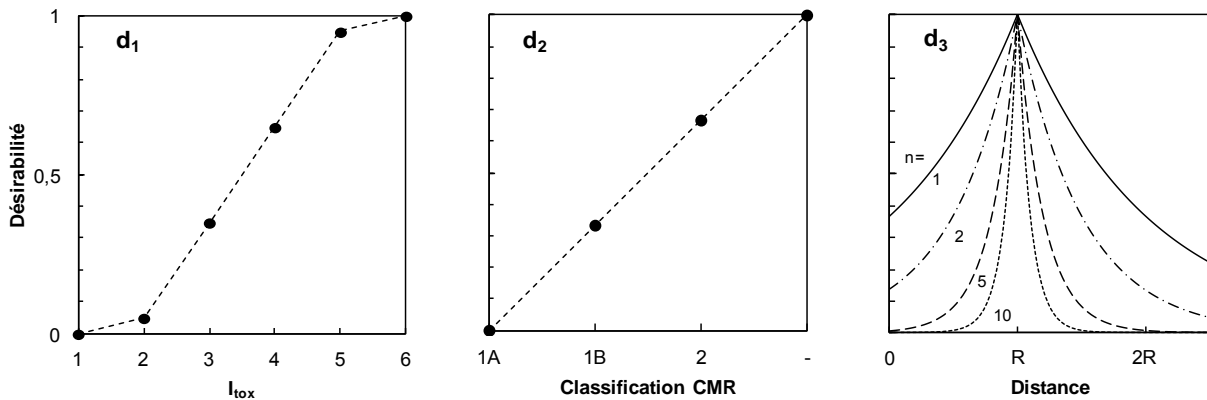


Figure 77. Les fonctions de désirabilité d_1 et d_2 favorisent les solvants ayant les toxicités à court et long termes les plus faibles, tandis que la fonction d_3 représente le critère lié à l'algorithme WSP.

Afin d'optimiser simultanément (rigoureusement, trouver le meilleur compromis) les trois fonctions de désirabilité, il est judicieux d'en réduire la dimensionnalité en transformant les réponses multiples en une réponse unique²⁰⁶. La désirabilité globale²⁰⁴, D , est une fonction composite définie par la combinaison des valeurs individuelles de désirabilité, et peut varier de 0 à 1. La simple multiplication des trois fonctions de désirabilité imposerait à D d'être inférieure à la plus petite des valeurs de d_1 , d_2 ou d_3 . Ici, pour dépasser cet obstacle, la désirabilité globale D a été définie comme étant égale à la moyenne géométrique des trois fonctions de désirabilité, conformément à la pratique courante²⁰⁷.

$$D = \sqrt[3]{d_1 \cdot d_2 \cdot d_3}$$

Équation 63.

Le meilleur solvant candidat possible est celui qui permet d'avoir la valeur maximale de D . Dans le cas idéal, $D = 1$ quand chaque critère est optimal (i.e. $d_1 = d_2 = d_3 = 1$). De plus, d'après cette définition, un solvant qui serait parfait selon deux critères mais inacceptable selon le troisième ne serait pas sélectionné car la désirabilité globale serait alors égale à zéro.

Cette approche multicritère modifie considérablement l'algorithme WSP. Le principe ne se résume plus à chercher le solvant le plus proche de la périphérie de la sphère de sélection. Il s'agit maintenant d'une démarche pas-à-pas pour sélectionner de nouveaux solvants en prenant en compte à la fois le profil HSE de la molécule et son emplacement dans l'espace tridimensionnel de Hansen au travers de la valeur D , afin d'opérer au meilleur compromis possible. Cette nouvelle approche, baptisée WSP-D (Wootton-Sergent-Phan Tan Luu – Désirabilité) assure la sélection d'un set plus vert de solvants ayant une répartition plus uniforme dans l'espace de Hansen, et peut être résumée par l'algorithme suivant :

- Etape 1.** Générer un set de N points candidats.
- Etape 2.** Définir un point de départ O et une distance idéale R .
- Etape 3.** Calculer la matrice (D) de désirabilité globale relative aux N points.
- Etape 4.** Sélectionner le point O' ayant la plus forte valeur D .
- Etape 5.** Eliminer les points X qui vérifient $L(OX) < L(OO')$.
- Etape 6.** Renommer le point O' en point O .
- Etape 7.** Répéter les étapes 3 à 6 tant qu'il reste des points candidats.

3.2) Mise en œuvre et évaluation de l'approche WSP-D

3.2.1) Génération d'un set de solvants

Dans la section précédente, nous avons détaillé l'approche multicritère fondée sur la combinaison de l'algorithme WSP avec des fonctions de désirabilité, reflétant ainsi les objectifs de sélection d'un sous-ensemble de solvants répartis de façon optimale dans l'espace expérimental, tout en promouvant les solvants verts. 10 points de départ « verts » répartis dans l'ensemble de l'espace de Hansen ont été choisis pour tester cette approche. Parmi eux, 4 sont des solvants issus du set d'origine proposé par Hansen : l'acétone, le diméthylsulfoxyde (DMSO), le glycérol et le carbonate de propylène. 2 solvants verts ont été ajoutés en raison de leur position extrême aux frontières de l'espace de Hansen. C'est le cas de l'eau, dont la composante hydrogène est particulièrement haute ($\delta_h = 42,3 \text{ MPa}^{1/2}$) et du carbonate de glycérol, qui possède une valeur de $25,5 \text{ MPa}^{1/2}$ pour le paramètre de polarité δ_p . Le lactate d'éthyle, le diméthyl isosorbide (DMI), le solketal et l' α -terpinéol ont été choisis aléatoirement comme points de départ parmi la liste des solvants verts.

L'objectif étant d'obtenir un set contenant environ 40 solvants, l'influence du paramètre R sur la taille du set final de solvant a été étudiée. Pour cela, l'algorithme a été appliqué à chacun des points de départ en faisant varier R de 2 MPa^{1/2} à 20 MPa^{1/2} et le nombre de solvants présents dans le set final a été compté. Le nombre moyen de solvants obtenus à partir de chacun des 10 points de départ en fonction de la valeur de R est représenté par les points de la Figure 78. Les valeurs minimales et maximales obtenues pour chaque valeur de R sont symbolisées par des segments encadrant le point correspondant.

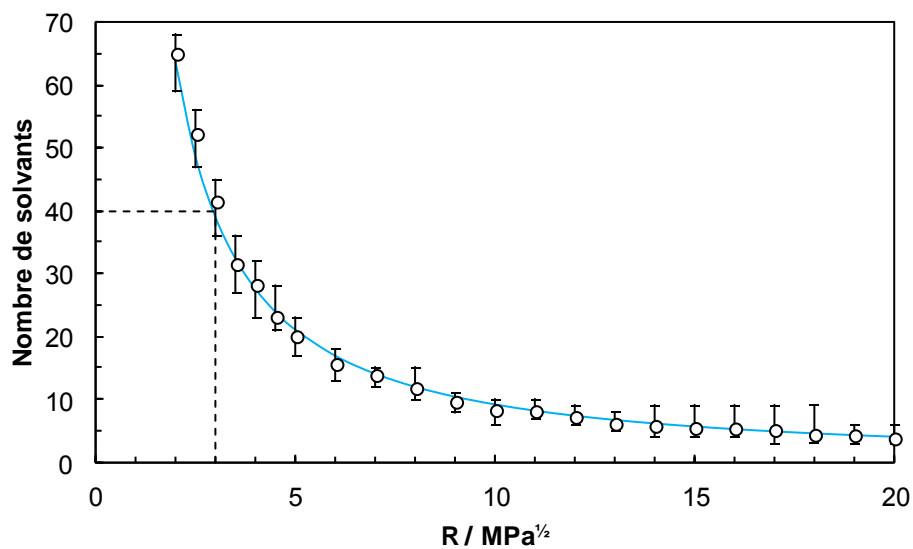


Figure 78. Nombre de solvants obtenus dans le set final à partir des 10 points de départ en fonction de la valeur R (○). Les valeurs minimales et maximales sont indiquées par les segments. La loi de puissance proposée dans l'Équation 64 est représentée par la courbe bleue.

Comme attendu, le nombre de solvants sélectionnés diminue lorsque le paramètre R augmente. Initialement, une légère augmentation de R suffit à réduire considérablement le nombre de solvants. Cette baisse rapide trouve deux explications différentes : (1) De plus faibles valeurs de R impliquent la sélection d'un nombre plus important de solvants (2) la présence de « solvants redondants » augmente l'efficacité de la sélection. Les solvants dits redondants sont ceux ayant des paramètres de solubilité très proches et donc situés à proximité l'un de l'autre dans l'espace de Hansen. Cette redondance peut être liée à une similarité de structure, comme c'est le cas pour l'abiétate de méthyle et l'abiétate d'éthyle (séparés d'une distance de 0,81 MPa^{1/2} selon l'Équation 55), ou de solvants présentant des interactions relativement proches malgré des structures différentes, à l'image du dichlorométhane et du diméthyl isosorbide (distants de 1,28 MPa^{1/2}). Pour les plus grandes valeurs de R ($R \geq 10$ MPa^{1/2}), le nombre de solvants sélectionnés atteint un plateau entre 2 et 4 et ne diminue plus. L'évolution de la taille du set de solvant en fonction de la valeur R suit une loi de puissance inverse, donnée par l'Équation 64, avec un coefficient de corrélation de 0,996.

$$\text{nombre de solvants sélectionnés} \approx 147 \cdot \left(\frac{1}{R}\right)^{1,2}$$

Équation 64.

Pour chaque valeur de R , le nombre de solvants sélectionnés varie faiblement démontrant que le solvant choisi comme point de départ n'a pas d'influence significative sur la taille du set final. Pour $R = 3 \text{ MPa}^{1/2}$, le nombre moyen de solvants sélectionnés atteint la valeur cible d'environ 40.

10 sets de solvants ont été générés à partir des 10 points de départ mentionnés précédemment avec $R = 3 \text{ MPa}^{1/2}$, comme déterminé à partir de la Figure 78. Dans un premier temps, les sets sont évalués en fonction de leur couverture de l'espace de Hansen. La qualité d'une *space-filling design* peut être déterminée en plaçant le set dans le plan (MinDist, λ). Ici, dans le cas d'une distribution discrète de solvants, le plan (MinDist, λ) ne convient pas pour distinguer les différents sets car certains solvants sont récurrents et la grandeur MinDist a souvent la même valeur. Cette difficulté est contournée en remplaçant le critère MinDist par $\bar{\gamma}$. Dans le cas d'une répartition parfaite des points obtenue par l'application purement géométrique de l'algorithme WSP, $\bar{\gamma}$ devrait être égal à la distance prédéfinie R . Ici, la valeur moyenne des distances minimales ne peut pas valoir exactement R en raison des fonctions de désirabilité utilisées. La Figure 79 positionne les 10 sets et le set de Hansen dans le plan ($\bar{\gamma} - R$, λ). Dans cette représentation, le set idéal serait caractérisé par $\bar{\gamma} - R = 0$ et $\lambda = 0$ (point bleu de la Figure 79). Ainsi, plus un set est proche de l'origine du repère, meilleure est sa « qualité géométrique », c'est-à-dire sa répartition dans l'espace de Hansen. Ici, les 10 sets générés ont des valeurs $\bar{\gamma} - R$ proches de zéro qui démontrent le succès de l'application de l'algorithme, les variations étant causées par l'introduction des fonctions de désirabilité. La valeur λ reflète l'uniformité du pavage. Une forte valeur de λ , telle que $\lambda = 0,55$ pour le set de Hansen, signifie que certaines zones de l'espace sont plus densément peuplées que d'autres. Les 10 sets générés ont une valeur λ réduite environ de moitié par rapport au set de Hansen, ce qui indique une nouvelle fois la réussite de l'algorithme mis en place. Cependant, il est impossible d'atteindre la valeur $\lambda = 0$ car la distribution des solvants dans l'espace est discrète et certains solvants en bordure du domaine tels que le carbonate de glycérol introduisent des irrégularités de pavage.

D'après la Figure 79, les 10 sets sont « mathématiquement » convenables. Ceux ayant l' α -terpinéol (c) et le diméthyl isosorbide (g) comme point de départ semblent être légèrement meilleurs tandis que les sets issus du dioxolane (a) et de l'acétone (j) sont de qualité plus faible. Une seconde phase d'évaluation a été réalisée en se concentrant sur le caractère vert des solvants du set.

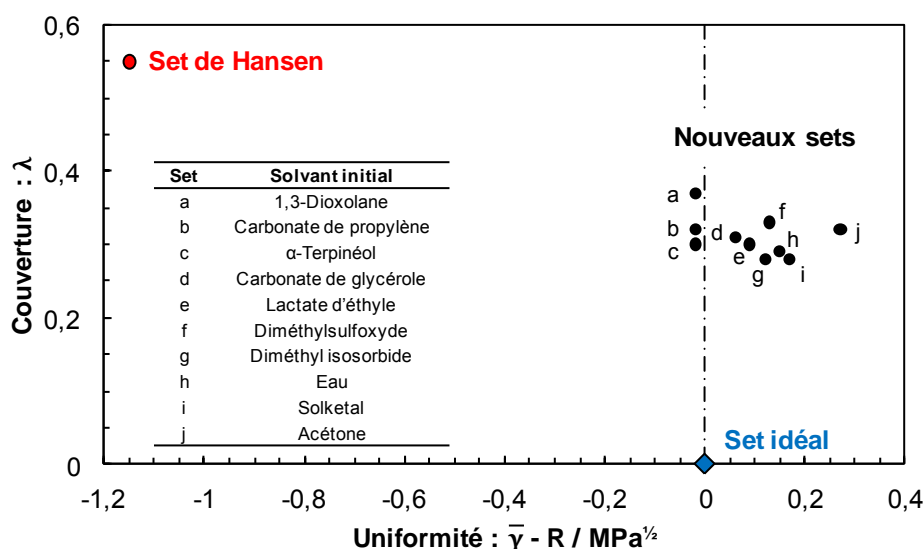


Figure 79. Carte de contrôle de la qualité des 10 sets générés (points noirs), identifiés par le nom de leur point de départ, et set original de Hansen (point rouge). Le set idéal est représenté par le point bleu.

Plusieurs indicateurs sont listés dans le Tableau 46 pour chaque set : point de départ, nombre de solvants sélectionnés, critères intrinsèques (Figure 79) et pourcentage de solvants indésirables. Dans le Tableau 46, un solvant est considéré comme indésirable s'il est classé CMR ou si son indice de toxicité est inférieur ou égal à 3. Un solvant à la fois CMR et avec $I_{tox} \leq 3$ est jugé doublement indésirable. Le total est alors comparé à la taille du set afin de calculer un pourcentage de solvants indésirables.

Tableau 46. Indicateurs de la qualité des différents sets obtenus en appliquant l'approche WSP-D sur 10 points de départ avec $R = 3 \text{ MPa}^{1/2}$.

| Point de départ | Nombre de solvants | Solvants indésirables (%) | $\bar{\gamma} - R$ ($\text{MPa}^{1/2}$) | λ |
|------------------------|--------------------|---------------------------|---|-----------|
| Acétone | 36 | 2,8 | 0,27 | 0,32 |
| Diméthylsulfoxyde | 38 | 2,6 | 0,13 | 0,33 |
| α -Terpinéol | 40 | 2,5 | -0,02 | 0,30 |
| Lactate d'éthyle | 40 | 12,5 | 0,09 | 0,30 |
| Diméthyl isosorbide | 41 | 2,4 | 0,12 | 0,28 |
| Carbonate de propylène | 42 | 7,1 | -0,02 | 0,32 |
| 1,3-Dioxolane | 43 | 4,7 | -0,02 | 0,37 |
| Carbonate de glycérol | 43 | 7,0 | 0,06 | 0,31 |
| Solketal | 43 | 14,0 | 0,17 | 0,28 |
| Eau | 45 | 6,5 | 0,15 | 0,29 |

L'examen du profil toxicologique des sets de solvants constitue un bon facteur discriminant. Avec plus de 5% de solvants indésirables, les sets ayant pour point de départ le lactate d'éthyle, le carbonate de propylène, le carbonate de glycérol, le solketal, l'eau et le glycérol sont exclus. Parmi les sets restants, seuls ceux dont la couverture λ est inférieure ou égale à 0,30 sont conservés. De fait, cette phase d'évaluation met en avant deux sets de qualité équivalente, l'un généré à partir de l' α -terpinéol et l'autre à partir du diméthyl isosorbide. La

bibliothèque de solvants issue de l'application de l'algorithme WSP ($R = 3 \text{ MPa}^{1/2}$) sur l' α -terpinéol est choisie car elle contient 40 solvants.

Le set ayant l' α -terpinéol pour point de départ est composé des solvants n°1, 6, 8, 11, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 28, 29, 32, 34, 35, 37, 46, 52, 53, 55, 61, 62, 66, 85, 88, 96, 99, 103, 124, 128, 137, 144, 145, 146, 151, 160, 161, 171, 213 et 215 (Tableau 45) qui sont essentiellement des solvants verts. L'ajout de fonctions de désirabilité a donc atteint l'objectif de promotion des solvants verts. Certains solvants dans ce set ne sont pas classés comme verts mais ont été sélectionnés car ils ne possédaient pas de caractéristiques indésirables. C'est le cas par exemple du carbonate de propylène (n°35), solvant synthétique non volatil ayant une faible toxicité. Malgré nos efforts, le n-hexane (n°96) classé CMR à cause de la neurotoxicité de son métabolite²⁰⁸, la 2,5-hexanedione, est toujours présent dans le set en raison de sa position extrême dans l'espace de Hansen ($\delta_p = \delta_h = 0 \text{ MPa}^{1/2}$).

3.2.2) Evaluation secondaire du nouveau set de solvants

Afin d'améliorer le set, deux approches sont possibles : 1) remplacer le n-hexane par un solvant équivalent mais non toxique, 2) se concentrer sur des solvants plus « efficaces », c'est-à-dire ayant des solvants plus petits et donc capables d'assurer une solubilisation plus rapide. Dans chacun des cas, un solvant sera remplacé par un autre si et seulement si la distance entre les deux dans l'espace de Hansen est inférieure ou égale à $1,5 \text{ MPa}^{1/2}$. Cette distance est calculée selon l'Équation 55.

Même s'ils ne sont pas inclus dans le Tableau 45, les alcanes courts peuvent remplacer le n-hexane. En particulier, le n-heptane (n°96') est proposé ici en tant qu'alternative.

Le volume molaire (V_m) a une influence sur le pouvoir solvant et plus particulièrement sur la cinétique de solubilisation car il réduit l'entropie de mélange, conduisant à un mélange énergétiquement moins favorable. De fait, afin de se concentrer sur des solvants « efficaces », la distribution des volumes molaires des solvants du set est donnée dans la Figure 80. Ici, le volume molaire moyen est de $128,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et la médiane de la distribution est de $98,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Cet écart s'explique par la présence des solvants n°161, 213 et 215 dont le volume molaire excède $350 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Remplacer ces trois solvants pourrait donc aider à améliorer l'efficacité du set.

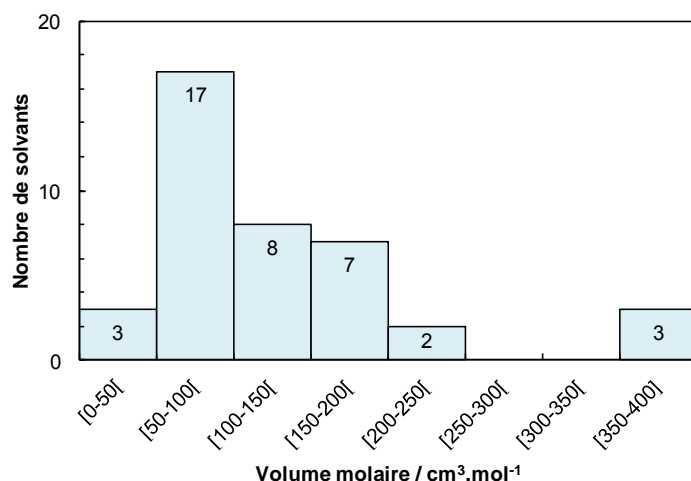


Figure 80. Distribution des volumes molaires des solvants de la bibliothèque verte issue de l'application de l'algorithme WSP-D avec $R = 3 \text{ MPa}^{1/2}$ et l' α -terpinéol pour point de départ.

Le décaméthylcyclopentasiloxane (n°161, $V_m = 384,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), possède des paramètres de Hansen particulièrement bas. Il pourrait être remplacé par un alcane court ou par un monoterpène bicyclique. Cependant, ici, nous nous concentrons plutôt sur l'originalité de la liaison siloxane qui assure une plus grande variété de fonctions chimiques dans le set : conserver le solvant n°161 est donc plus avantageux que le remplacer. Avec une distance de $1,1 \text{ MPa}^{1/2}$, le plus proche solvant de l'acide érucique (n°213, $V_m = 379,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) est l'acétate de géranyle (n°166, $V_m = 216,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), ester de l'alcool terpénique correspondant que l'on retrouve dans la plupart des huiles essentielles et qui peut être partiellement synthétisé par des réactions enzymatiques²⁰⁹. Le stéarate de butyle (n°215, $V_m = 395,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) peut avantageusement être remplacé par le 1,1-diéthoxyéther mais ce dernier solvant ne faisant pas parti du Tableau 45, nous avons conservé l'ester butylique.

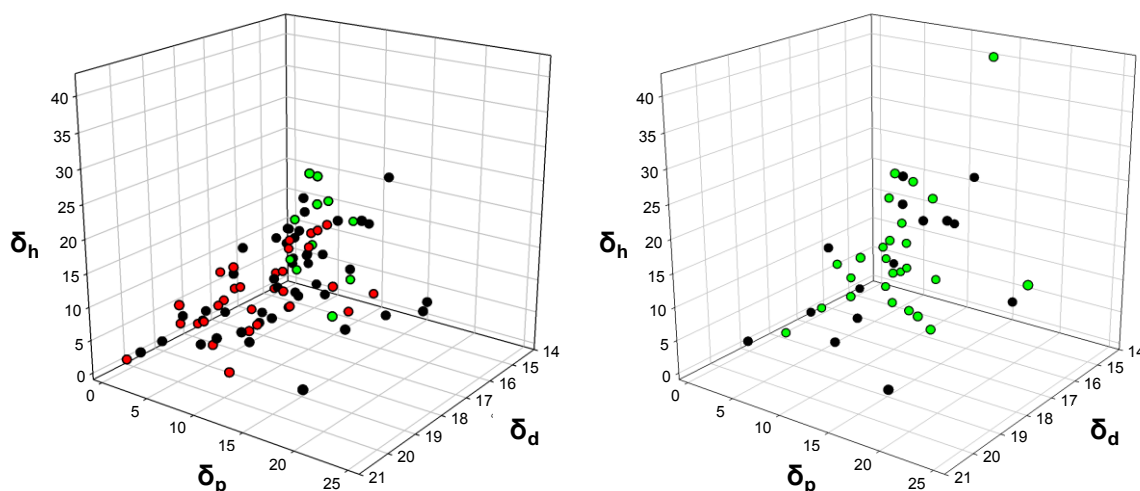


Figure 81. Représentation dans l'espace de Hansen du set historique de Hansen (gauche) et de la nouvelle bibliothèque verte de solvants (droite) résultant de l'application de l'algorithme WSP en prenant l' α -terpinéol pour point de départ et $R = 3 \text{ MPa}^{1/2}$. Les points verts et rouges correspondent respectivement aux solvants verts et indésirables.

Le set final est donné dans la sixième colonne du Tableau 45 et est représenté dans l'espace de Hansen, Figure 81. Cette représentation permet de constater que la couverture de l'espace de Hansen a augmenté grâce à des solvants ayant de fortes valeurs de δ_h et/ou δ_p . Cependant, l'intervalle de valeurs de δ_d s'est légèrement réduit. Pour y remédier, quelques solvants avec de fortes valeurs de δ_d peuvent être ajoutés : le sulfure de carbone (n°3) et le nitrobenzène (n°77). Ces deux solvants sont classés CMR mais leur position extrême dans l'espace de Hansen apportent des informations intéressantes.

3.2.3) Validation expérimentale du set de solvants

Afin de s'assurer de la fiabilité de la stratégie développée dans les paragraphes précédents, une comparaison entre les paramètres de solubilité expérimentaux obtenus avec le set originel de Hansen et notre nouveau set est nécessaire. L'acétate de cellulose a été choisi pour mener à bien la phase de validation Ce dérivé classique de la cellulose²¹⁰ a, en outre, été caractérisé par Hansen lui-même⁵⁸. Les travaux de Hansen ont été reproduits sur des échantillons d'acétate de cellulose en poudre. Les premiers essais ont été réalisés avec le même set de solvants que Hansen afin de comparer les résultats expérimentaux à ceux publiés. Ensuite, le set vert a été utilisé pour valider l'approche. Les résultats expérimentaux ont été traités à l'aide du logiciel HSPiP (version 4.0.05) et l'ensemble des valeurs obtenues est repris dans le Tableau 47.

Tableau 47. Coordonnées de la sphère de solubilité de l'acétate de cellulose (unité : MPa^{1/2}) selon 3 méthodes.

| Set de solvants | δ_d | δ_p | δ_h | R |
|---------------------|------------|------------|------------|-----|
| Hansen ^a | 18,2 | 12,4 | 10,8 | 7,4 |
| Hansen ^b | 18,3 | 11,0 | 9,8 | 6,2 |
| Vert ^b | 17,6 | 11,9 | 10,2 | 5,6 |

a) Données tirées de la littérature³². **b)** Données déterminées expérimentalement par nos soins.

D'après le Tableau 47, les résultats obtenus à partir de nos expériences avec le set de Hansen sont en bon accord avec les données de la littérature³². De petites différences de 1,4 MPa^{1/2} et 1,0 MPa^{1/2} sont respectivement relevées pour δ_p et δ_h . Cet écart est directement lié à la structure chimique des échantillons. En effet, avec un taux d'acétylation de 39,7%, les contributions polaire et hydrogène sont plus faibles dans l'échantillon utilisé dans cette étude que dans la Cellidor A (Bayer) utilisée par Hansen⁵⁸.

Les résultats les plus intéressants sont ceux obtenus avec le même échantillon d'acétate de cellulose. Le Tableau 47 montre bien que les valeurs déterminées à partir du set vert sont cohérentes avec les valeurs issues du set de Hansen. L'erreur moyenne entre les deux méthodes s'élève à $0,7 \text{ MPa}^{1/2}$ - ce qui n'est pas significatif en termes de paramètres de Hansen. L'approche WSP-D appliquée à la sélection d'un set de solvants verts est donc validée ici, et cet exemple démontre qu'il est possible d'obtenir avec seulement 40 solvants des résultats de qualité comparable à ceux obtenus avec le set complet d'origine. La différence entre les rayons mesurés est de $0,6 \text{ MPa}^{1/2}$ et peut être imputée à un manque de précision du set vert. En effet, il est plus difficile de définir précisément les frontières du domaine de solubilité avec un nombre réduit de solvants. Ce manque de précision pourra être résolu à la fin des analyses en testant des solvants supposés être à la limite de la sphère de solubilité et qui pourront ainsi affiner les résultats.

4) Analyse de l'interaction soluté-solvant : cas de la plastification de l'acétate de cellulose

Nous avons vu que la mise en œuvre des approches de Hansen ou de COSMO-RS permettent de caractériser l'interaction soluté-solvant en termes de solubilité. Dans les paragraphes suivants, des méthodes expérimentales alternatives ont été utilisées afin d'étudier un cas particulier d'interaction entre un solvant et un polymère : la plastification.

De nombreuses méthodes existent pour étudier l'interaction de petites molécules avec des chaînes macromoléculaires allant des analyses à l'échelle moléculaire jusqu'à la détermination des propriétés fonctionnelles des matériaux. Par exemple, la RMN du proton ou du carbone et les séquences de polarisation croisée peuvent être utilisées pour obtenir des informations sur la relaxation moléculaire et ainsi distinguer les phénomènes d'hydratation des interactions plastifiantes²¹¹. La plastification peut également être étudiée par l'intermédiaire de ses effets sur la mise en œuvre du polymère comme dans le cas de la modification des propriétés rhéologique de l'acétate de cellulose par le citrate de triéthyle dans les procédés d'extrusion à l'état fondu²¹². Ici, les propriétés physiques de films d'acétate de cellulose plastifiés à l'aide de Phtalate de DiMéthyle (DMP) et de DiMéthyl Isosorbide (DMI - Figure 62) ont été évaluées par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) et par Analyse ThermoGravimétrique (ATG). Les interactions plastifiantes sont analysées à l'échelle moléculaire par spectroscopie infrarouge.

4.1) Positionnement des plastifiants classiques et « verts » de l'acétate de cellulose dans l'espace de Hansen

4.1.1) Problématique de la plastification de l'acétate de cellulose

La cellulose est la macromolécule organique la plus abondante d'où son utilisation depuis longtemps pour la production d'énergie, l'habillement et la fabrication du papier²¹³. Le développement de la chimie de ce polysaccharide naturel a été poussé par les contraintes de mise en œuvre dues à l'insolubilité de la cellulose dans la plupart des solvants organiques ainsi que dans l'eau²¹⁴. Les esters de cellulose, et plus particulièrement l'acétate de cellulose, font partie des dérivés de la cellulose ayant la plus grande importance industrielle. L'acétate de cellulose est obtenu *via* l'estérification de la cellulose par réaction avec un mélange d'acide

acétique et d'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique²¹⁵. L'acétate de cellulose possède de nombreux atouts qui en font l'un des polymères incontournables de l'industrie des plastiques : il peut être utilisé sous forme de fibre, de film ou en solution. Les formes solides, en plus d'être optiquement transparentes, ont un module de Young relativement élevé combiné à une bonne flexibilité. En outre, son obtention à partir de la cellulose renouvelable, son hydrodispersibilité et sa bonne biodégradabilité le classe parmi les macromolécules vertes. Ces propriétés expliquent le succès industriel de ce biopolymère. Edgar a réalisé un panorama exhaustif des applications des esters de cellulose²¹⁶ qui peuvent être divisées en 3 principaux domaines : les revêtements (finition des cuirs, vernis, papiers laminés), les membranes (filtres à cigarettes, comprimés à libération contrôlée, hémodialyse) et les matériaux (fibres textiles, pellicules de films d'animations²¹⁷, écrans à cristaux liquides). Les applications dans le secteur des matériaux gagnent en importance grâce à la croissance du marché des bioplastiques.

Classiquement, la mise en œuvre des matériaux plastiques nécessite de se placer au-delà du point de fusion afin de modifier les propriétés rhéologiques. Dans le cas de l'acétate de cellulose, le faible écart entre les températures de fusion (~ 230 °C) et de décomposition (≥ 250 °C) interdit tout traitement du polymère à l'état fondu²¹⁸. Quintana *et al.* ont répertorié trois méthodes principales pour contrer ce problème de procédé²¹⁹ : l'ajout de plastifiant, le mélange de polymères ou la fonctionnalisation de la chaîne polysaccharide. L'usage de plastifiants de faible poids moléculaire est généralement la solution la plus pratiquée.

Les éthers de glycol sont utilisés pour la plastification de l'acétate de cellulose pour obtenir des fibres, des films et des mousses. Le phosphate de triphényle se retrouve plutôt dans le moulage, les applications en retard au feu et les pellicules photographiques. Cependant, les phtalates tels que le phtalate de diméthyle ou de diéthyle ainsi que le phtalate de di(2-éthylhexyle) constituent la famille de plastifiants de l'acétate de cellulose historiquement employée par l'industrie. Ces esters de l'acide phtalique dominent le marché des plastifiants grâce à leur faible coût²²⁰ et leur polyvalence permettant le succès de nombreuses applications allant des laques et rubans de scotch en passant par les manches de tournevis ou encore les lunettes de protection²²¹. Néanmoins, l'usage intensif de ces molécules pétrosourcées est controversé en raison de leur tendance à migrer à l'extérieur de la matrice dans laquelle ils sont incorporés devenant, de fait, des polluants omniprésents dans l'environnement. De plus, les phtalates sont sous surveillance depuis la suspicion de leurs effets sur la reproduction et la croissance humaine en tant que perturbateurs endocriniens^{222,223}. Ces considérations ont motivé de nombreux travaux sur les plastifiants alternatifs avec notamment la recherche de molécules vertes à la fois efficaces et inoffensives. C'est le cas par exemple des esters dérivés de l'acide citrique naturel tels que le citrate de triéthyle ou encore le citrate d'acétyle triéthyle qui sont

connus pour être des plastifiants de l'acétate de cellulose biocompatibles^{224,225} et apparaissent dans les filtres à cigarettes et les emballages alimentaires. En outre, leur intérêt pour la mise en œuvre des thermoplastiques biodégradables a également été mis en évidence sur l'acide polylactique²²⁶.

Les esters de l'acide sébacique tels que le sébaçate de dioctyle dérivés de l'industrie de l'huile de ricin sont présents dans les membranes et autres usages de l'acétate de cellulose en pharmacie²²⁷. Les solvants dérivés du glycérol sont au cœur de l'actualité en raison de leur synthèse verte et peu coûteuse et de la vaste gamme de propriétés fonctionnelles auxquelles ils donnent accès²²⁸. Parmi eux, le triacétate de glycérol possède de nombreuses applications dont la plastification des dérivés de la cellulose pour les filtres à cigarette et les papiers laminés²²⁹ mais également la plastification d'esters d'amidon²³⁰. De façon moins directe, le pouvoir plastifiant à l'état fondu de mélanges de glycérol avec des polyols agrosourcés a déjà été reporté dans la littérature²¹⁹. Les propriétés plastifiantes des autres agro-synthons d'intérêt industriel n'ont pas été à ce jour étudiées dans le détail. Récemment, le potentiel plastifiant d'esters d'isosorbide a été mis en évidence dans le cas du polychlorure de vinyle²³¹. Ici, nous nous intéresserons aux dérivés d'isosorbide par comparaison aux phtalates pour la plastification de l'acétate de cellulose.

4.1.2) Positionnement des plastifiants de l'acétate de cellulose dans l'espace de Hansen

Les paramètres de solubilité de Hansen sont, on l'a vu, une méthode populaire pour l'évaluation de l'affinité soluté-solvant, en particulier dans le cas des mélanges polymère/solvant. Ici, nous nous intéressons à la situation où la proportion de polymère (50 à 90%) est plus grande que celle de solvant dans le mélange : en des termes appropriés, le solvant sera alors appelé « plastifiant ». L'efficacité de l'approche de Hansen a déjà été démontrée pour les revêtements³⁴ mais aussi pour la mise en œuvre d'excipients pharmaceutiques³⁶. Cependant, nous n'avons trouvé dans la littérature aucune démonstration rigoureuse du lien entre les paramètres de Hansen et l'efficacité plastifiante.

Les paramètres de solubilité de Hansen de l'acétate de cellulose ont été mesurés expérimentalement dans la section 1.1.1 de ce chapitre. Les coordonnées de sa sphère de solubilité¹¹⁵ sont $\delta_d = 17,6 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p = 11,9 \text{ MPa}^{1/2}$ et $\delta_h = 10,2 \text{ MPa}^{1/2}$, avec un rayon $R = 5,6 \text{ MPa}^{1/2}$. La projection de la sphère de solubilité de l'acétate de cellulose dans le plan $(\delta_h; \delta_p)$ ainsi que le positionnement de quelques plastifiants sont donnés dans la Figure 82 ; une vue tridimensionnelle est également proposée.

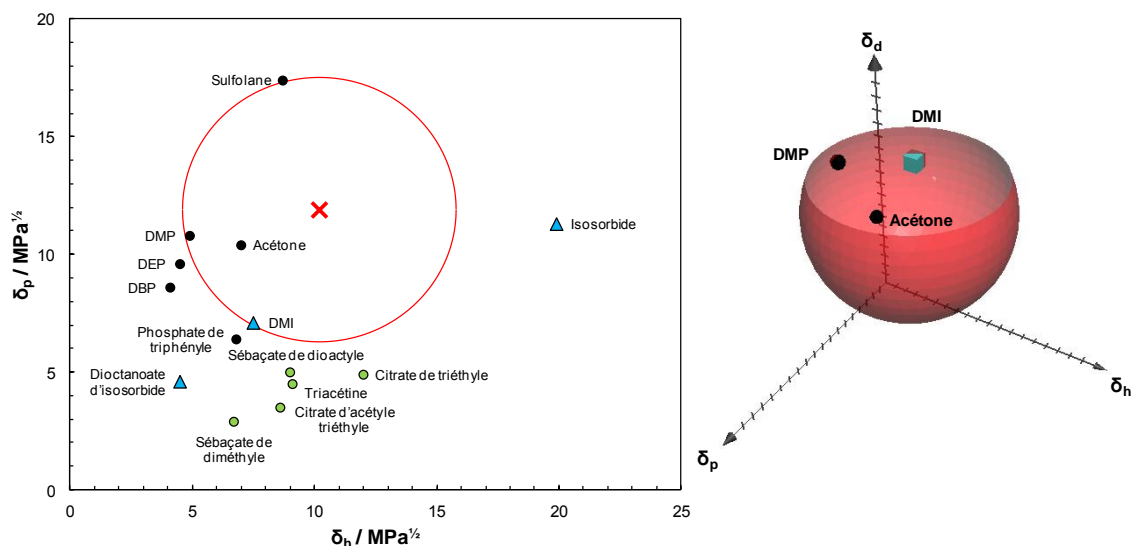


Figure 82. Projection (gauche) de la sphère de solubilité de l'acétate de cellulose à 10%_{w/v} (cercle rouge avec le centre en forme de croix) et représentation tridimensionnelle (droite). Les plastifiants pétrochimiques classiques (DMP = phtalate de diméthyle, DEP = phtalate de diéthyle, DBP = phtalate de dibutyle) et bio-sourcés sont représentés respectivement par des points noirs et verts. Les candidats dérivés de l'isosorbide sont identifiés par des triangles bleus.

Tous les plastifiants considérés dans la Figure 82 sont situés à l'extérieur de la sphère de solubilité ($RED > 1$) ce qui semble indiquer qu'un bon plastifiant n'est pas nécessairement un bon solvant du polymère, même si les plastifiants sont parfois définis comme étant des agents de coalescence permanents ou des solvants²²¹. A l'inverse, l'acétone – un bon solvant de l'acétate de cellulose régulièrement utilisé pour la préparation de films par coulage à sec²³² – se situe à l'intérieur de la sphère de solubilité. Les phtalates, incontournable famille de plastifiants de l'acétate de cellulose, sont localisés à la périphérie du volume de solubilité et s'en éloignent lorsque la terminaison alkyle du groupe ester augmente.

Avec une valeur de RED égale à 1,03 le phtalate de diméthyle se situe à la frontière de la sphère de solubilité. Les bio-plastifiants « classiques » sont plus éloignés. Les paramètres de solubilité de l'isosorbide et de deux de ses dérivés – le dioctanoate d'isosorbide et le diméthyl isosorbide – ont été calculés en utilisant la méthode Y-MB telle qu'implémentée dans le logiciel HSPiP (version 4.0.05). L'isosorbide est un diol et possède donc une valeur de δ_h qui le positionne loin de la sphère de solubilité. Les esters d'isosorbide sont connus pour plastifier diverses macromolécules²³³ et sont représentés Figure 82 par le dioctanoate d'isosorbide pour lequel $RED = 1,71$. Le diméthyl isosorbide est un agro-solvant dont l'utilisation en tant qu'agent fluxant pour les bitumes¹⁵⁵ ou agent de coalescence pour les peintures hydrodiluable¹⁵⁶ indique qu'il présente très probablement un effet plastifiant intéressant. Sa position ($RED = 0,98$) similaire à celle du phtalate de diméthyle suggère des interactions similaires avec l'acétate de cellulose. Cette similarité nous a conduits à choisir d'étudier les interactions de l'acétate de cellulose avec un plastifiant classique, le phtalate de diméthyle (DMP), et avec un bio-plastifiant alternatif, le diméthyl isosorbide (DMI).

4.2) Préparation et étude de la stabilité de films d'acétate de cellulose plastifiés à l'aide du DMP et du DMI

4.2.1) Mise en évidence de l'interaction plastifiante par analyse thermogravimétrique

Les films d'acétate de cellulose ont été préparés en solubilisant les proportions voulues de polymère et de plastifiant – DMP ou DMI – dans l'acétone qui, en plus d'être volatile, est un bon solvant de chacune des molécules. La solution homogène a été étalée sur une plaque de verre et laissée au repos pour permettre l'évaporation de l'acétone et la formation de films transparents (*cf.* partie expérimentale). Les analyses thermogravimétriques ont été menées à bien pour vérifier la stabilité thermique des films mais également pour évaluer l'interaction entre le plastifiant et la matrice macromoléculaire à l'échelle macroscopique. La Figure 83 montre la perte de masse d'acétate de cellulose pure sous forme de poudre ou de films ainsi que de films contenant des quantités croissantes de DMP ou de DMI.

Pour l'acétate de cellulose pure, une première perte de masse d'environ 3% est observée à 30 °C pour le film et à environ 50 °C pour la poudre ; probablement en raison de l'évaporation de l'eau contenue dans ce polymère hygroscopique. Le fait que ce départ se produise à plus basse température dans le film que dans la poudre indique des interactions plus faibles de l'eau avec le polymère explicables par la présence de traces d'acétone (*cf.* 4.2.2) qui entraînent les molécules d'eau à l'extérieur du film. Pour des températures supérieures à 55 °C, les thermogrammes sont similaires pour la poudre et le film : un plateau est observé pour chaque échantillon jusqu'à 250 °C, suivi par une brusque et importante perte de masse associée à la dégradation du polymère à 365 °C. Un nouveau plateau est atteint à 420 °C avec un « char » à 12%_m (valeur relevée à 500 °C).

Un intervalle entre le premier plateau à faible température et le plateau juste avant l'importante perte de masse est repéré sur les thermogrammes des échantillons plastifiés ; il correspond à l'évaporation du plastifiant. La perte de masse à cette étape peut être utilisée pour vérifier que les pourcentages de plastifiants concordent avec le procédé de préparation des films, ce qui semble être le cas ici. Dans les deux cas, l'évaporation lente du plastifiant qui s'étale entre 120 °C et environ 240 °C comparée à la perte de masse brusque observée pour les plastifiants purs (à 155 °C pour le DMP et à 147 °C pour le DMI) indique qu'une interaction existe entre les molécules de plastifiants et les chaînes de polymère et que celle-ci ralentit le phénomène d'évaporation à la fois du DMP et du DMI. Pour chacun d'eux, l'évaporation commence à plus basse température pour les échantillons plastifiés à 20% et 30% que pour le

film contenant 10% de plastifiant ce qui pourrait être le signe que toutes les molécules ne sont pas liées de la même façon au polymère. Dans tous les cas, la température à laquelle se produit la perte critique de masse de l'acétate de cellulose reste inchangée (365 °C).

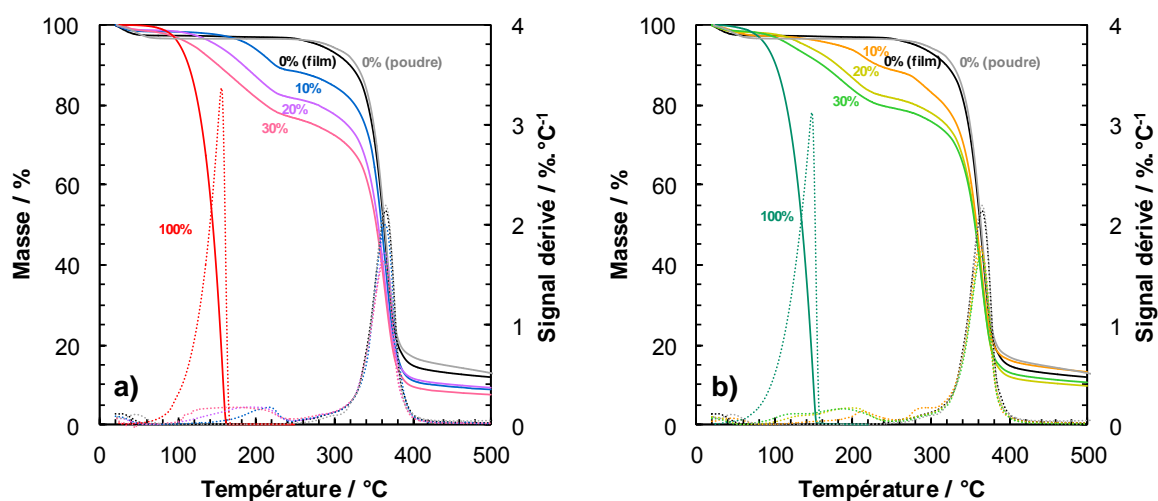


Figure 83. Analyses thermogravimétriques de la perte de masse (trait plein) de l'acétate de cellulose pur sous forme de film (noir) ou de poudre (gris) et des films contenant une quantité croissante de phtalate de diméthyle (a) et de diméthyl isosorbide (b). Les dérivées de la perte de masse selon la température sont représentées par les courbes en pointillés.

4.2.2) Vérification de la stabilité thermique des films plastifiés d'acétate de cellulose

Afin de s'assurer qu'aucun départ significatif de plastifiant ne se produit lorsque les films sont modérément chauffés, les échantillons ont été maintenus à 50 °C pendant 24 heures et le taux de plastifiant a été quantifié régulièrement par RMN du proton (Figure 84). Les variations des signaux normalisés des pics caractéristiques des molécules plastifiantes sont de l'ordre de grandeur des incertitudes expérimentales (masses et intégrations) et on peut donc conclure qu'aucune perte de plastifiant n'a lieu après 24 h à 50 °C.

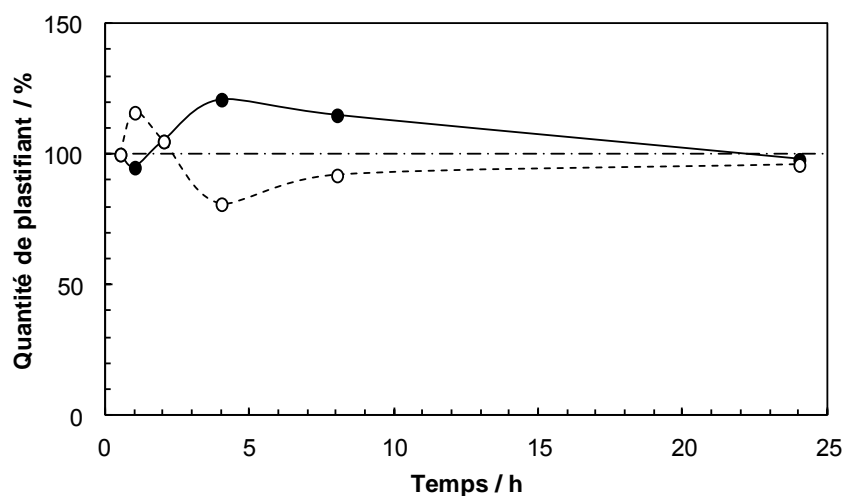


Figure 84. Résultats du suivi temporel par RMN ¹H de la quantité de plastifiant (DMP en noir, DMI en blanc) contenu dans des films d'acétate de cellulose maintenus à 50 °C.

Dans le cas des deux plastifiants, le pic à 2,17 ppm sur le spectre indique la présence d'une faible quantité d'acétone résiduelle issue du protocole de préparation des films. Ce pic représente 6 protons d'acétone et la comparaison de son intégration relative aux pics caractéristiques des plastifiants permet une estimation du résidu. Dans les films de DMP plastifiés, il reste moins de 0,5%_{w/w} d'acétone et cette quantité devient inférieure à 0,1%_{w/w} après 24 heures à 50 °C. Dans les films plastifiés à l'aide du DMI, la quantification est plus complexe en raison du recouvrement de différents signaux cependant la quantité d'acétone résiduelle est inférieure à 0,5%_{w/w}.

Pour résumer, les analyses ATG et RMN des films plastifiés d'acétate de cellulose confirment que les plastifiants, DMP ou DMI, sont présents dans les films à la quantité souhaitée et qu'aucun départ ne se produit quand les films sont chauffés à 50 °C pendant 24 h. Ainsi, le DMP et le DMI ont-ils été incorporés avec succès dans la matrice polymérique en remplaçant l'acétone utilisée pour la fabrication des films. Les profils thermogravimétriques indiquent que les plastifiants interagissent avec les chaînes de polymère, ce qui retarde leur évaporation. Cette interaction est étudiée plus en détails dans les paragraphes suivants.

4.3) Analyse des effets plastifiants du DMI et du DMP par calorimétrie différentielle à balayage

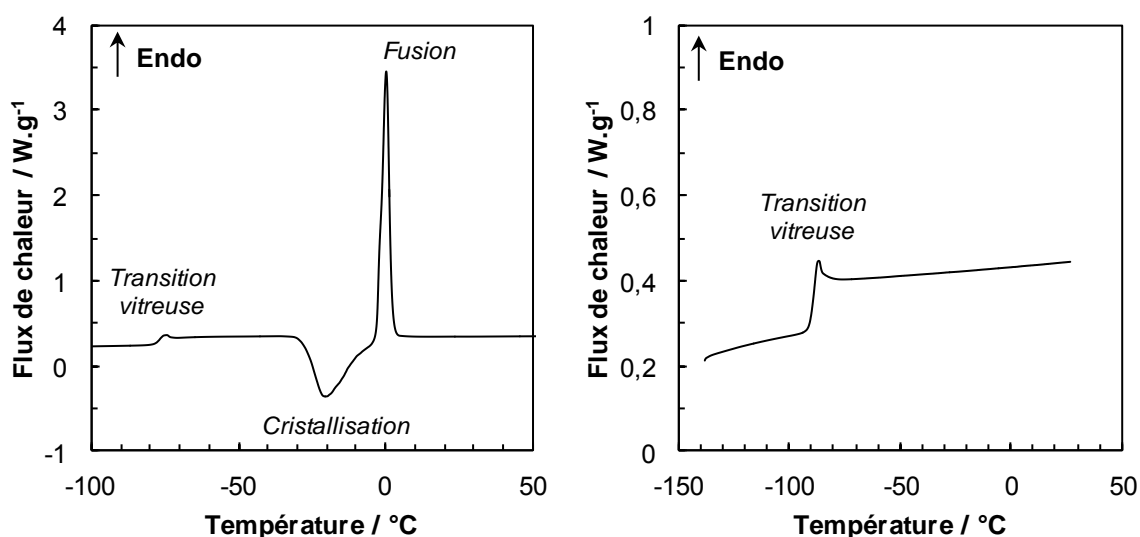


Figure 85. Thermogrammes obtenus en DSC pour le phtalate de diméthyle pur (gauche) et le diméthyl isosorbide (droite) lors d'un balayage par températures croissantes à 10 °C.min⁻¹ (seconde montée).

La température de transition vitreuse de l'acétate de cellulose pur a été mesurée expérimentalement à 190 °C, conformément aux valeurs reportées dans la littérature^{232,234}. Un saut de transition vitreuse est également observé pour les plastifiants purs, à -77 °C pour le DMP et à -88 °C pour le DMI (Figure 85). Le thermogramme du DMP est caractérisé par un saut de

capacité calorifique à la transition vitreuse d'une valeur de $0,54 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$, et une température de fusion de $0,4 \text{ °C}$. Celui du DMI présente un saut de capacité calorifique $\Delta C_p = 0,68 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$.

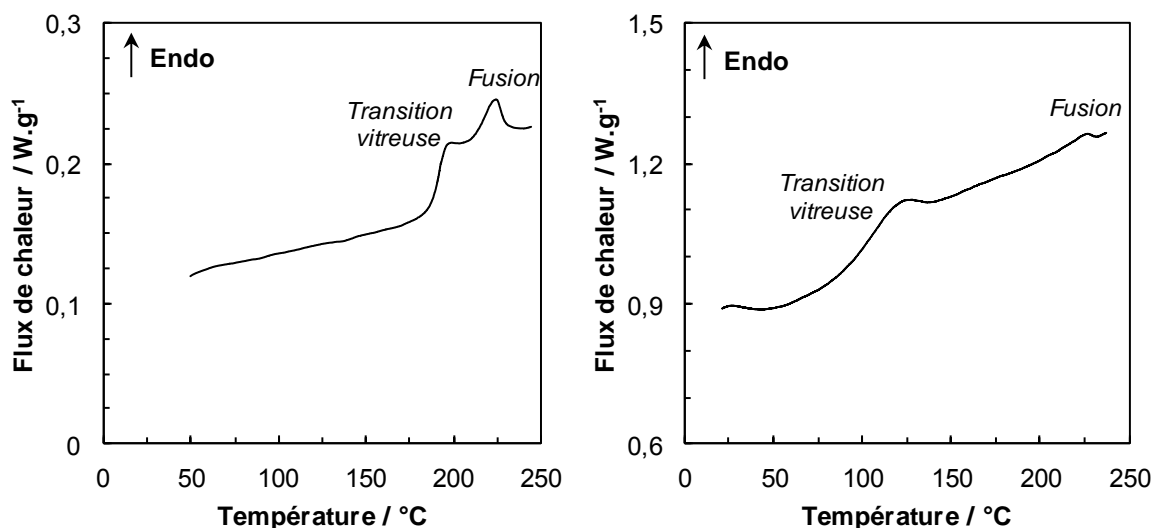


Figure 86. Thermogrammes obtenus en DSC pour l'acétate de cellulose pur (gauche) et plastifié à l'aide de 30 % de phtalate de diméthyle (droite) lors d'un balayage par températures croissantes à 10 °C.min^{-1} (second passage).

Chacune de ces molécules est caractérisée par un effet plastifiant car la température de transition vitreuse du mélange polymère-plastifiant est unique (les transitions vitreuses du polymère et du plastifiant sont remplacées par une seule température caractéristique du mélange), inférieure à 190 °C . Un exemple en est donné, Figure 86, où la transition vitreuse de l'acétate de cellulose passe de 190 °C à 109 °C lorsque 30% de DMP sont incorporés dans le film. Les résultats des autres expériences sont repris dans le Tableau 48 où la température de transition vitreuse diminue significativement lorsque le taux de plastifiant augmente.

Tableau 48. Température de transition vitreuse mesurée en DSC pour l'acétate de cellulose pur et les films plastifiés à l'aide du phtalate de diméthyle (DMP) et du diméthyle isosorbide (DMI).

| Taux de plastifiant (%) | Température de transition vitreuse du film d'acétate de cellulose plastifié (°C) | |
|-------------------------|--|-----|
| | DMP | DMI |
| 0 | 190 | 190 |
| 10 | 165 | 146 |
| 20 | 136 | 124 |
| 30 | 109 | 116 |
| 100 | -77 | -88 |

La diminution de la température de transition vitreuse en fonction de la quantité de plastifiant incorporée dans le film est représentée dans la Figure 87 et apporte la preuve de l'effet plastifiant. Cet effet est généralement décrit par la relation de Gordon-Taylor (Équation 65) :

$$T_g = \frac{x_1 T_{g1} + K x_2 T_{g2}}{x_1 + K x_2}$$

Équation 65.

Où T_g , T_{g1} et T_{g2} sont les températures de transition vitreuse du mélange binaire, du plastifiant et du polymère respectivement, tandis que x_1 et x_2 sont les fractions massiques de plastifiant et de polymère. K est évalué à partir des résultats expérimentaux et représente la contribution inégale du plastifiant et du polymère à la valeur finale de transition vitreuse, T_g . Pour le DMP et le DMI, l'évolution de la transition vitreuse en fonction du taux de plastifiants peut approximativement être assimilée à une droite. En d'autres termes, le facteur K tiré de l'équation de Gordon-Taylor (Équation 65) est proche de 1, ce qui traduit de faibles interactions spécifiques entre le plastifiant et les chaînes de polymères²³⁵. Le coefficient de corrélation entre l'équation de Gordon-Taylor et les points expérimentaux du DMP est de 0,99. Celui-ci est moins bon pour le DMI (0,86) mais peut être attribuée à la difficulté d'identification précise du saut caractéristique de la transition vitreuse sur les thermogrammes DSC de l'acétate de cellulose plastifié à l'aide du DMI.

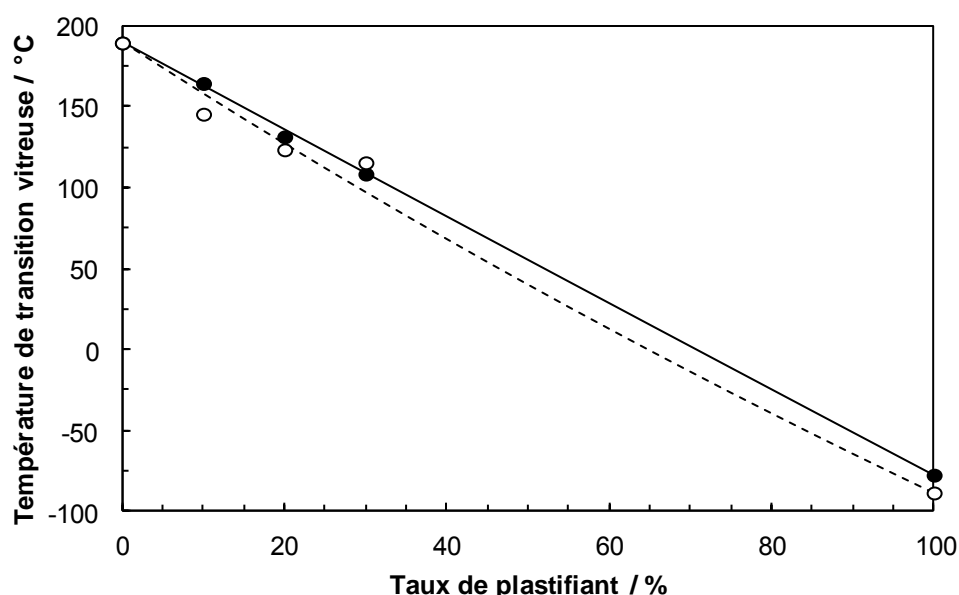


Figure 87. Diminution de la température de transition vitreuse des films d'acétate de cellulose en fonction de la quantité incorporée de phtalate de diméthyle (points noirs) et de diméthyl isosorbide (points blancs). Les prédictions issues de la relation de Gordon Taylor sont représentées par les courbes (CA-DMP : trait plein, CA-DMI : courbe en pointillés).

4.4) Interactions moléculaires entre le plastifiant et l'acétate de cellulose

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet une étude plus fine de l'existence d'interactions entre les chaînes de polymère et les molécules de plastifiant dans les mélanges. Ces interactions sont responsables de modifications des modes de vibration des liaisons qui apparaissent dès lors à d'autres nombres d'onde et peuvent voir leur intensité et largeur altérée. Ici, la spectroscopie **InfraRouge à Transformée de Fourier à Réflexion Totale**

Atténuée (ATR-FTIR, dénommée spectroscopie IR dans les paragraphes suivants) a été utilisée pour étudier les interactions à l'intérieur des films plastifiés au niveau moléculaire. Les spectres infrarouge de l'acétate de cellulose en poudre, du film non plastifié et des films plastifiés à 24% de DMP et de DMI sont représentés dans la Figure 88. Quelques bandes d'absorption caractéristiques de l'acétate de cellulose pur en poudre ou sous forme de film ainsi que du polymère plastifié à l'aide du DMP ou du DMI sont reportées dans le Tableau 49.

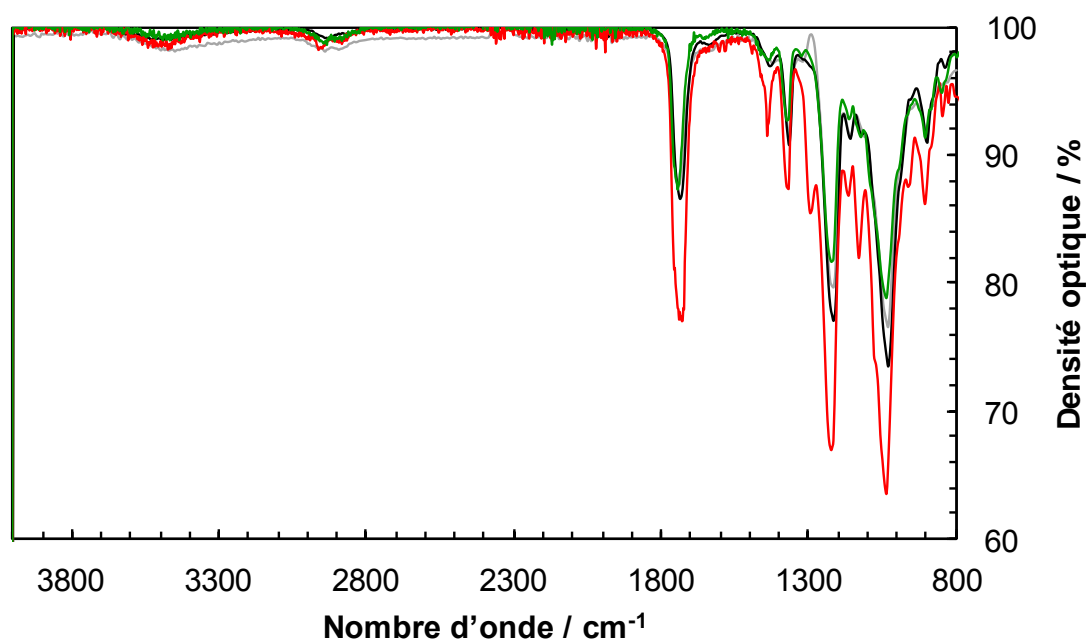


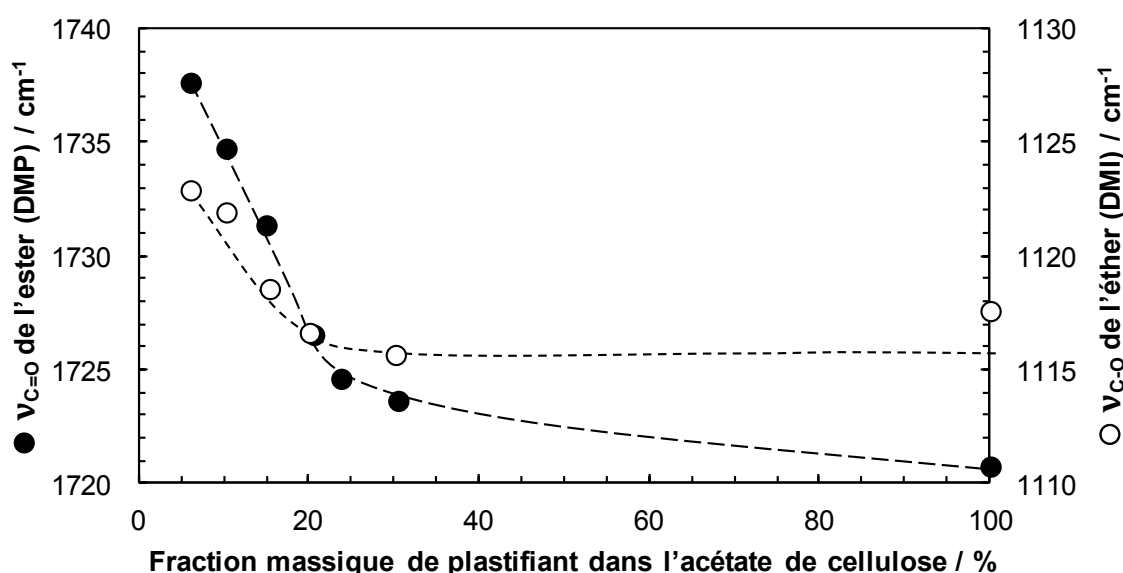
Figure 88. Spectre infrarouge de l'acétate de cellulose sous forme de poudre (gris) ou de film (noir) et effet de l'ajout de 25% de phtalate de diméthyle (rouge) ou de 25% de diméthyl isosorbide (vert) dans le film.

Les principales différences entre les spectres apparaissent pour le mode d'élongation des fonctions hydroxyles résiduelles vers 3500 cm^{-1} et pour la bande d'élongation de la fonction $\text{C}=\text{O}$ de l'acétate aux alentours de 1740 cm^{-1} . Les bandes d'absorption des OH résiduels sont modifiées en présence de plastifiant, que ce soit par le DMP ou le DMI mais également par l'état physique de l'acétate de cellulose. Ce déplacement suggère qu'une interaction de type pont hydrogène existe entre les groupes hydroxyles libres de l'acétate de cellulose et les sites accepteurs de proton des plastifiants, c'est-à-dire les fonctions ester du DMP et les fonctions éther du DMI. Pour le film d'acétate de cellulose pur, la plastification est le résultat de la présence d'eau liée²³⁶. La vibration d'élongation relative au groupe $\text{C}=\text{O}$ de l'ester est également déplacée vers des nombres d'ondes plus faibles pour l'ensemble des films d'acétate de cellulose. Ce déplacement indique un affaiblissement de la liaison $\text{C}=\text{O}$ en raison de l'augmentation des groupes carbonyles impliqués dans des liaisons hydrogène. Cet effet est le plus prononcé dans le cas des films plastifiés par le DMP.

Tableau 49. Quelques fréquences en cm^{-1} associées aux bandes d'absorption de l'acétate de cellulose sous forme de poudre ou de film et dans les films contenant du phtalate de diméthyle et du diméthyl isosorbide.

| Mode de vibration | Acétate de cellulose pur | | Film plastifié d'acétate de cellulose | |
|-------------------------------------|--------------------------|------|---------------------------------------|---------|
| | Poudre | Film | 24% DMP | 24% DMI |
| Elongation OH résiduels | 3466 | 3487 | 3477 | 3487 |
| Elongation C-H | 2939 | 2928 | 2947 | 2941 |
| Elongation C=O acétate | 1743 | 1739 | 1735 | 1740 |
| Déformation symétrique C-H méthyles | 1367 | 1367 | 1367 | 1367 |
| Elongation C-O acétate | 1219 | 1216 | 1216 | 1216 |
| Elongation C-O-C | 1034 | 1032 | 1033 | 1035 |

La Figure 89 montre la variation du nombre d'onde caractéristique du groupe carbonyle du DMP en spectroscopie IR en fonction du taux de plastifiant incorporé dans le polymère. Dans le DMP pur, la bande d'absorption est obtenue à une fréquence de 1721 cm^{-1} alors que cette fréquence augmente lorsque le plastifiant est mélangé à l'acétate de cellulose. Ce déplacement atteste de l'interaction moléculaire entre le DMP et l'acétate de cellulose. Dans le cas du DMI, seules de faibles translations peuvent être identifiées. La bande d'élongation du groupement éther (Figure 89) se déplace de moins de 10 cm^{-1} mais suggère l'établissement d'une liaison hydrogène entre les fonctions éther du DMI et l'acétate de cellulose.

**Figure 89.** Modification de la fréquence liée au groupe carbonyle du phtalate de diméthyle (points noirs, ordonnée gauche) et aux fonctions éthers du diméthyl isosorbide (points blancs, ordonnée droite) en fonction de leur teneur dans l'acétate de cellulose.

Cette faible interaction par liaison hydrogène est liée au degré d'acétylation de l'acétate de cellulose utilisé dans cette étude. Un taux d'acétylation de 39,8%_w signifie que plus de 5 des 6 positions hydroxyles portées par deux unités glucoses sont acétylées (Figure 90) ce qui laisse moins d'un groupe hydroxyle par paire d'unités glucose pour établir des liaisons hydrogène entre les chaînes et les molécules de plastifiants.

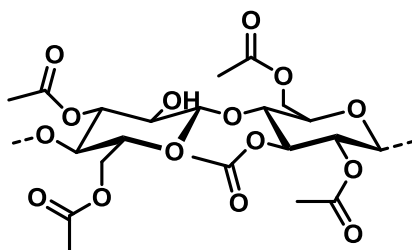


Figure 90. Unité de répétition de l'acétate de cellulose acétylée à 39,8%_w.

La faible modification de la position des bandes d'absorption de l'acétate de cellulose pur ou plastifié signifie donc de faibles interactions plastifiantes, comme on a pu le voir en calculant le coefficient K de Gordon-Taylor. Comme proposé par Skornyakov et Komar²³⁷, les deux types de plastification, à savoir moléculaire ou structurale, devraient être considérés ici. La plastification moléculaire se produit à l'échelle moléculaire et se manifeste par des interactions moléculaires entre les fonctions chimiques du plastifiant et du polymère, tandis que la plastification structurale est plutôt le résultat d'un phénomène mécanique d'écartement des chaînes macromoléculaires par le plastifiant. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique (Figure 83) semblent montrer que seule une faible quantité de plastifiant (ca. 10%) est liée à la matrice polymérique – cette quantité s'évapore à plus haute température que le plastifiant pur. Dans le cas du DMP et du DMI, le régime de plastification dominant serait par conséquent de type structural.

5) Conclusions du chapitre 2

L'approche de Hansen permet une caractérisation indirecte des macromolécules par observation de leur solubilisation dans différents solvants. Celle-ci constitue une méthode simple et pratique de caractérisation des solutés. La détermination expérimentale des paramètres de solubilité ne pose aucune difficulté et permet de construire une sphère de solubilité facilement interprétable. En outre, cette méthode permet d'identifier de bons solvants d'un soluté donné grâce au principe chimique de similarité. Toutefois, cela nécessite de connaître précisément les paramètres de solubilité de tous les solvants, ce qui n'est pas le cas pour des molécules complexes telles que le DMI. Fondée sur le principe de similarité introduit dans la théorie de Hildebrand qui dépeint essentiellement la partie entropique de l'énergie libre de mélange de Gibbs, l'approche de Hansen utilise l'énergie de cohésion comme descripteur des interactions moléculaires. Bien que ce traitement thermodynamique soit simpliste et néglige certains types d'interactions moléculaires, une corrélation acceptable est trouvée entre la distance soluté-solvant dans l'espace de Hansen et la solubilité expérimentale. Toutefois, une prédiction directe et quantitative de la solubilité n'est pas possible.

Un nouveau set de solvants a été proposé pour l'analyse de solubilité selon l'approche de Hansen. Cette bibliothèque de solvants a été construite en s'appuyant sur les outils de la chimiométrie avec une stratégie de space-filling design. Cette approche, reposant sur l'algorithme WSP, permet une bonne couverture de l'espace de Hansen et assure l'exploration impartiale de l'ensemble de l'espace expérimental. Le couplage de cette approche avec des fonctions de désirabilité offre la possibilité d'inclure les propriétés bionotox des solvants dans la procédure de sélection. Ainsi, le set de solvants minimise les risques pour l'expérimentateur en valorisant les solvants possédant les meilleurs profils toxicologiques. La méthodologie proposée ici pourrait être adaptée à la sélection de solvants répondants à d'autres critères : les fonctions de désirabilité peuvent être modulées ou complétées par d'autres critères (inflammabilité, enthalpie de vaporisation, prix, etc.) afin de répondre à des besoins spécifiques. Par conséquent, l'algorithme WSP-D peut être utilisé non seulement par l'industrie des solvants mais également par d'autres domaines de la chimie où d'énormes bibliothèques de molécules réelles ou virtuelles doivent être examinées et triées comme c'est le cas dans l'industrie pharmaceutique pour la découverte des médicaments (*drug discovery*)¹⁹⁷.

Enfin, la plastification, cas particulier d'interaction polymère-solvant, a été étudiée expérimentalement dans le cas de l'acétate de cellulose. Le phtalate de diméthyle et le diméthyl isosorbide ont des propriétés solubilisantes similaires d'après COSMO-RS et un positionnement équivalent, en bordure de la sphère de solubilité de l'acétate de cellulose. Les deux agissent en tant que plastifiant de ce polymère comme en atteste la diminution de la température de transition vitreuse des films macromoléculaires dont lesquels ils ont été incorporés relevée en DSC. L'étude infrarouge indique que l'interaction principale qui semble se produire entre les chaînes macromoléculaires et les molécules de plastifiant est de type liaison hydrogène et dépend, de fait, du taux d'acétylation de l'acétate de cellulose. Les interactions faibles ($K_{\text{Gordon-Taylor}} \simeq 1$ et faibles déplacements en IR) suggèrent une plastification structurale, qui correspond à un phénomène mécanique lié à la modification du volume libre plutôt qu'à l'effet direct d'interactions moléculaires.

Pour remédier aux différents défauts de l'approche de Hansen identifiés dans les chapitres 1 et 2, il serait utile de mettre à profit la puissance théorique de COSMO-RS afin de redéfinir les paramètres de solubilité.

6) Partie expérimentale du chapitre 2

6.1) Solutés et solvants

| Soluté | Fournisseur | Caractéristique |
|-----------------------------|--------------------|--|
| Acétate de cellulose | Sigma Aldrich | M = 30000 g.mol ⁻¹ Acétylation = 39,8% |
| Acide polylactique | Nature Works | M = 66000 g.mol ⁻¹ |
| Alcool polyvinylique | Sigma Aldrich | M = 70000 g.mol ⁻¹ |
| Avobenzone | TCI | Pureté > 98% |
| Benzotriazole | Flucka | Pureté > 99% |
| Polyacétate de vinyle | Sigma Aldrich | M = 150000 g.mol ⁻¹ |
| Polyacrylonitrile | Sigma Aldrich | M = 150000 g.mol ⁻¹ |
| Polyamide 6,6 | Rhodia | M = 14000 g.mol ⁻¹ |
| Polycarbonate | Bayer | M = 8000 g.mol ⁻¹ |
| Polychlorure de vinyle | Acros Organics | M = 220000 g.mol ⁻¹ |
| Polydiméthylsiloxane | Bluestar Silicones | M = 25000 g.mol ⁻¹ Viscosité = 350 cSt |
| Polyéthylène glycol | Acros Organics | M = 6000 g.mol ⁻¹ |
| Polyéthylène téréphtalate | Indorama | M = 30000 g.mol ⁻¹ |
| Polyméthacrylate de méthyle | Flucka | M = 10000 g.mol ⁻¹ |
| Polypropylène | Atofina | M = 7000 g.mol ⁻¹ |
| Polystyrène | Alfa Aesar | M = 100000 g.mol ⁻¹ |
| Polyvinylpyrrolidone | Sigma Aldrich | M = 40000 g.mol ⁻¹ |

Les solvants utilisés sont de haute pureté (> 99%) et proviennent des principaux fournisseurs usuels (Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, Acros Organics, Verbièse). Les solvants « verts » sont issus de la DRT (terpènes, alcools terpéniques, pinane), Novance (esters d'acides gras, carbonate de glycérol), Solvay (solketal, esters dibasiques, dialkyl amide) et ont été utilisés sans purification supplémentaire. Le DMI (Roquette) a été distillé sur sodium. Les solvants deutérés (eau < 0,01%) sont commandés chez Euriso-Top.

6.2) Détermination des paramètres de Hansen des solutés selon le protocole classique de Hansen

100 mg de soluté (moléculaire ou macromoléculaire) sont introduits dans des piluliers en verre de 1,5 mL équipés d'un bouchon en téflon, et 1,0 mL de solvant est ajouté. La composition est mélangée à 60 tr.min⁻¹ à l'aide d'un agitateur rotatif (Intelli-Mixer RM-2L, Elmi - Figure 91) pendant 24 h à (25 ± 1) °C. Les échantillons sont ensuite laissés au repos 24 h avant observation. Le classement des solubilités est fondé sur un examen visuel : un solvant est considéré comme bon si le mélange soluté/solvant forme une solution limpide, tandis qu'un solvant est jugé comme non-solvant si un système biphasique (particules en suspension ou

masse collée aux parois) est obtenu. Une note de 1 (bon solvant) à 6 (non-solvant) est attribuée à chaque échantillon en fonction des observations réalisées. Les observations sont réalisées par deux expérimentateurs indépendants. Si les observations sont concordantes, les notes sont validées ; si celles-ci diffèrent les tubes sont réexaminés. Les résultats sont traités à l'aide du logiciel HSPiP (version 4.0.05) pour calculer les coordonnées de la sphère de solubilité du soluté.



Figure 91. Système d'agitation des piluliers utilisé dans le cadre du protocole de Hansen.

6.3) Détermination des paramètres de Hansen de l'acétate de cellulose par la méthode des gradients

100 mg d'acétate de cellulose sont introduits dans des piluliers en verre de 1,5 mL équipés d'un bouchon en téflon, et 1,0 mL de « solvant » est ajouté. 18 mélanges de solvants sont préparés à partir de la combinaison avec la N,N-diméthylformamide (bon solvant) avec le tétrahydronaphtalène, l'acétonitrile et le butan-1-ol en proportions massiques 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100 de manière à créer un gradient de composition du bon solvant vers le mauvais solvant qui permettra d'identifier les bordures de la sphère de solubilité. Les piluliers ainsi préparés sont mélangés à 60 tr.min⁻¹ à l'aide d'un agitateur rotatif (Intelli-Mixer RM-2L, Elmi - Figure 91) pendant 24 h à (25 ± 1) °C. Les échantillons sont ensuite laissés au repos 24 h avant observation et attribution de scores. Dans le cas de la méthode des gradients, la solubilisation du polymère ne présente que 3 cas faciles à distinguer : solubilité totale (note = 1), aucun effet du mélange sur le polymère (note = 6) et solubilisation d'une partie du polymère grâce au DMF (note = 3). Les résultats sont traités à l'aide du logiciel HSPiP de la même façon que pour le protocole classique.

6.4) Etude des nitrocelluloses

Les différents échantillons de nitrocellulose testés ont été fournis par l'équipe du Pr. Gareil (Chimie ParisTech) et sont d'origine commerciale (Dow) ou issus de la Préfecture de

Police de Paris. Leurs principales caractéristiques sont données dans le Tableau 50. Les échantillons se présentent sous forme d'une poudre cotonneuse humide. L'agent mouillant permet d'éviter les risques d'explosion. Celui-ci est éliminé en plaçant les échantillons pré-pesés dans des vials ouverts de 2 mL dans un bain de sable à 80 °C pendant 4 h. Les expériences de caractérisation sont similaires à celles décrites plus haut pour le protocole classique de Hansen. Néanmoins, la manipulation des nitrocelluloses explosives nécessite quelques précautions particulières. Les pesées ont été réalisées à l'aide de micro-spatules antistatiques en polypropylène, l'opérateur étant lui-même muni d'un bracelet conducteur directement connecté à une prise de terre. Les déchets font l'objet d'un traitement spécial en concertation avec le service hygiène et sécurité du laboratoire.

Tableau 50. Principales caractéristiques des échantillons de nitrocellulose.

| Nom | M (g.mol ⁻¹) | Taux de nitration N (%) | Degré de substitution | Propriété explosive | Agent mouillant |
|------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------|
| A400 | 35400 | 11,20 | 2,0 | Non | Ethanol |
| A700 | 137600 | 11,20 | 2,0 | Non | Ethanol |
| E330 | 28700 | 12,20 | 2,3 | Non | Ethanol |
| E950 | 312000 | 12,00 | 2,3 | Non | Ethanol |
| NCA | 69000 | 13,42 | 2,7 | Oui | Eau |
| NCB | 110000 | 13,42 | 2,7 | Oui | Eau |

6.5) Calculs réalisés avec COSMO-RS

Le gratuiciel de modélisation ArgusLab (version 4.0.1, Planaria Software LLC) est utilisé pour dessiner les molécules. Une analyse conformationnelle est ensuite réalisée à l'aide du script *COSMOconf*. Ce script optimise les géométries moléculaires grâce aux calculs complets DFT/COSMO, menés à bien par le programme TURBOMOLE (version 6.2, Turbomole) en choisissant une base TZVP et une fonctionnelle de Becke-Perdew. *COSMOTHERM* (version C30_1301, *COSMOlogic*) est alors utilisé pour toutes les opérations suivantes de thermodynamique statistique conduisant aux σ -profils et σ -potentiels des molécules. Les potentiels chimiques sont obtenus grâce à l'outil *solvent screening* de *COSMOTHERM*.

L'isolation d'une unité de nitrocellulose à l'intérieur du tétramère (modélisé selon les indications du paragraphe précédent) est réalisée en créant un fichier de type .mcosfile à l'intérieur duquel les différents atomes sont décrits par un code alpha-numérique. Tous les atomes que l'on souhaite éliminer sont pondérés par un facteur 0 introduit en lignes de commandes dans le script devant les atomes correspondants. Il ne reste ainsi que les atomes de l'unité choisie. Le fichier est ensuite enregistré au format .cosmo pour être utilisé.

6.6) Préparation des revêtements en silicone

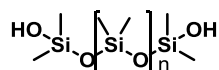


Figure 92. Structure chimique de l'huile réactive (oligomère de polydiméthylsiloxane à terminaisons silanol).

Les revêtements modèles utilisés ont été formulés selon les indications du Tableau 34, les masses exactes étant données ici (Tableau 51). L'agent de réticulation est le triméthoxysilane. Le pré-polymère est constitué d'une huile réticulable (Figure 92) contenant des charges de silice. Les différents constituants sont mélangés à l'aide d'un disperseur (Figure 93). Les mélanges sont ensuite coulés dans des moules ou sur des plaques avant d'être débullés sous vide puis laissés à sécher.

Tableau 51. Composition des revêtements testés selon le solvant choisi.

| | Cyclohexane | Acétate d'éthyle | β -pinène |
|-----------------------------|-------------|------------------|-----------------|
| Pré-polymère (g) | 106,4 | 106,3 | 105,8 |
| Agent réticulant (g) | 7,40 | 7,51 | 7,44 |
| Colorant (g) | 5,34 | 6,50 | 5,48 |
| Solvant (g) | 80,4 | 81,09 | 87,64 |
| Sel d'étain (g) | 0,03 | 0,04 | 0,04 |

La viscosité des mélanges est mesurée (viscosimètre DV-II+Pro, Brookfield) en plongeant un mobile (n°5) dans la formulation et en imposant un mouvement de rotation à vitesse fixe (Figure 93). La résistance du mélange à la rotation est transmise à un ressort interne et est convertie en une valeur de viscosité. Différentes vitesses sont sélectionnées pour construire la courbe d'écoulement.



Figure 93. Disperseur (gauche) et viscosimètre (droite) utilisés pour la préparation et le contrôle des formulations.

6.7) Résistance à l'abrasion des revêtements siliconés

La résistance à l'abrasion des revêtements est réalisée à l'aide d'un abrasimètre (Taber 4050 linear, Taber, Figure 94) dont la pointe effectue une course linéaire de 101,6 mm sur l'échantillon. La « pointe » est une gomme de caoutchouc comprenant des charges abrasives. Elle est maintenue sur un support lesté de deux poids de 250 g chacun. L'appareil est programmé pour effectuer plusieurs séries de 250 cycles ; un cycle étant défini comme un aller-retour de la gomme abrasive sur le revêtement de silicone.



Figure 94. Abrasimètre (gauche), appareil de mesure de l'épaisseur (milieu) et banc de traction (droite) utilisés pour caractériser les revêtements.

L'épaisseur du revêtement est mesurée tous les 250 cycles. La course de la gomme étant d'environ 10 cm, on prend 10 points de mesures sur l'échantillon, soit 1 point.cm⁻¹. La mesure d'épaisseur est réalisée à l'aide d'une sonde prévue à cet effet (PosiTector 6000, DeFelsko, Figure 94). Cette sonde est parcourue par un courant variable et engendre des courants volumiques induits appelés courants de Foucault lorsqu'elle est placée à proximité du support métallique sur lequel a été appliqué le revêtement de silicone. Ces courants dissipent de l'énergie et l'atténuation dépend de la distance entre la sonde et le substrat métallique ; autrement de l'épaisseur du revêtement.

Les mélanges ont été appliqués sur des plaques d'aluminium sablé sur une épaisseur de 2000 µm. Les échantillons sont séchés pendant 24 h puis passés à l'étuve pendant 30 min. Les plaques ainsi revêtues de silicone sont alors passées sur l'abrasimètre pour 2500 cycles à raison de 10 séries de 250 cycles (Figure 95). La perte d'épaisseur suit un comportement linéaire avec

le nombre de cycles d'abrasion. Les coefficients des régressions linéaires sont donc utilisés afin de comparer la résistance des trois échantillons testés.

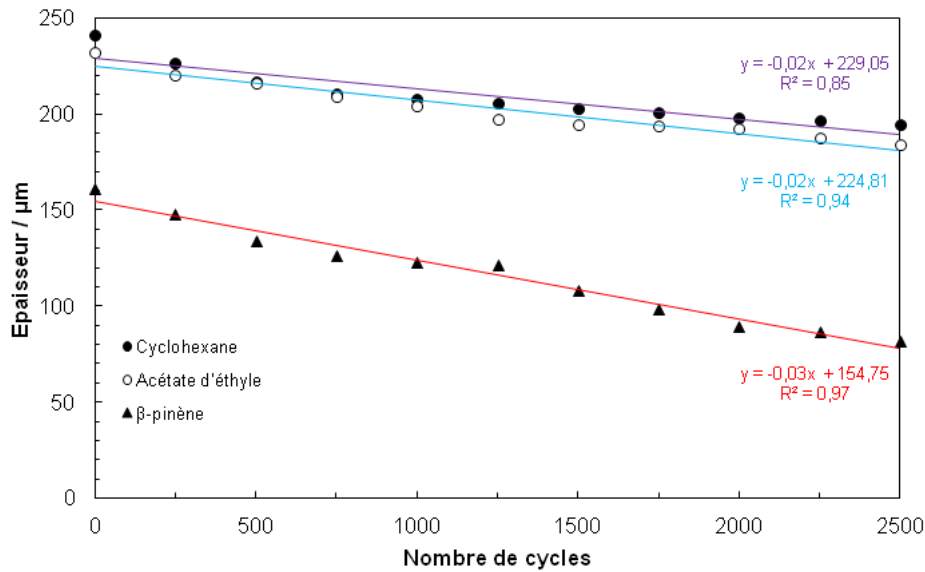


Figure 95. Diminution de l'épaisseur du revêtement en fonction du nombre de cycles d'abrasion.

6.8) Résistance mécanique des revêtements siliconés

Les propriétés mécaniques ont également été testées au banc de traction (Figure 94). Pour cela des éprouvettes sont spécifiquement découpées 24 heures avant l'essai. Elles ont une longueur de 30 mm. Ici, chaque test a été réalisé sur 3 éprouvettes du même échantillon. Le test s'effectue cependant habituellement sur 5 éprouvettes. Le banc de traction est relié à un ordinateur et permet ainsi une acquisition en temps réel des résultats. Il permet notamment de mesurer la force appliquée (F_{max}) et la longueur de l'échantillon (X_{max}) au moment de la rupture, ce qui permet d'accéder au module d'Young. Les grandeurs caractéristiques sont calculées selon les relations suivantes :

$$\text{Contrainte à la rupture} = \frac{F_{max}}{\text{Épaisseur de l'éprouvette}}$$

Équation 66.

$$\text{Élongation à la rupture} = 100 \cdot \frac{X_{max}}{\text{Longueur initiale}}$$

Équation 67.

$$\text{Module d'Young} = 100 \cdot \frac{\text{Contrainte à la rupture}}{\text{Élongation à la rupture}}$$

Équation 68.

6.9) Quantification de la solubilité de l'avobenzone

L'avobenzone est ajoutée à 1,0 mL de chaque solvant jusqu'à atteindre la saturation, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'un excès de poudre ne soit plus solubilisé. Les échantillons sont agités à température ambiante pendant 24 h à 60 tr.min⁻¹ à l'aide d'un agitateur rotatif (Intelli-Mixer RM-2L, Elmi). Après agitation, les échantillons sont saturés. Ceux-ci sont laissés au repos à décanter dans un bain thermostaté à (25,0 ± 0,1) °C pendant 48 h. La phase surnageante de chaque échantillon est ensuite prélevée et filtrée à l'aide d'un filtre de porosité 0,45 µm puis analysée par RMN ¹H. Chaque échantillon a été doublé voire triplé pour s'assurer de la reproductibilité.

Le ratio avobenzone/solvant est déterminé par RMN ¹H (Bruker AC 300 MHz) après dilution dans un solvant deutéré approprié (DMSO-*d*₆ ou CDCl₃). Les ratios molaires sont d'abord déduits des intensités relatives des protons représentatifs de chacune des molécules. Les solubilités (%_{w/w}) sont ensuite calculées à partir du ratio molaire et des masses molaires. L'erreur relative est inférieure à 5%.

6.10) Préparation des films d'acétate de cellulose

2 g d'acétate de cellulose sont pesés dans un flacon en verre de 30 mL et le plastifiant (phtalate de diméthyle ou diméthyle isosorbide) est ajouté selon la fraction massique désirée. La fraction massique en plastifiant est ici définie selon l'Équation 69.

$$\%_{wt.\text{plastifiant}} = \frac{m_{\text{plastifiant}}}{m_{\text{polymère}} + m_{\text{plastifiant}}}$$

Équation 69.

Tableau 52. Fractions exactes de plastifiants incorporés dans l'acétate de cellulose.

| Echantillon | 5% | 10% | 15% | 20% | 25% | 30% |
|----------------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Acétate de cellulose (g) | 2,0012 | 2,0048 | 2,0012 | 2,0021 | 2,0345 | 2,0134 |
| Phtalate de diméthyle (g) | 0,1270 | 0,2280 | 0,3507 | 0,5153 | 0,6319 | 0,8778 |
| % corrigé | 6,0% | 10,2% | 14,9% | 20,5% | 23,7% | 30,4% |
| Echantillon | 5% | 10% | 15% | 20% | 25% | 30% |
| Acétate de cellulose (g) | 2,0214 | 2,0523 | 2,0020 | 2,0056 | 2,0042 | 1,9998 |
| Diméthyl isosorbide (g) | 0,1279 | 0,2323 | 0,3613 | 0,5025 | 0,6390 | 0,8611 |
| % corrigé | 6,0% | 10,2% | 15,3% | 20,0% | 24,2% | 30,1% |

De l'acétone est ensuite ajoutée de façon à obtenir un mélange *ca.* 20/80 w/w polymère+plastifiant/acétone. Les flacons sont fermés hermétiquement et chaque échantillon est mélangé à l'aide d'un agitateur magnétique à 500 tr.min⁻¹ pendant 1 h. Les échantillons sont ensuite étalés sur une plaque de verre (200*200 mm) à l'aide d'un « bar-coater » pour faire des films de 100 µm d'épaisseur. Ceux-ci sont laissés pendant 24 h à température ambiante sous hotte aspirante pour permettre l'évaporation de l'acétone. Les films obtenus sont ensuite placés sous pression réduite dans un dessiccateur contenant du P₂O₅ pendant 96 h.

6.11) Analyses thermogravimétriques des films d'acétate de cellulose

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées sur un appareil dédié (ATG Q50, TA Instruments). L'atmosphère de la chambre de mesure est composée d'azote pur afin d'éviter l'oxydation des échantillons à haute température. Environ 20 mg d'échantillon sont déposés sur un porte-échantillon en platine et une rampe de température est appliquée à partir de l'ambiante jusqu'à 500 °C à une vitesse de 10 °C.min⁻¹. La perte de masse est suivie en fonction de la température.

6.12) Analyses RMN des films plastifiés

Des échantillons d'environ 7 mg de films d'acétate de cellulose plastifiés à 20% sont pré-pesés dans des boîtes à Petri et sont placés à l'étuve à 50 °C. A des temps donnés, les échantillons sont sortis de l'étuve et solubilisés dans une quantité précise de chloroforme deutéré (Tableau 53) contenant 0,03% de TMS. Les échantillons sont ensuite analysés par RMN ¹H (spectromètre Bruker AC à 300,13 MHz pour ¹H). La quantité de plastifiant au cours du temps est quantifiée en suivant l'évolution des valeurs d'intégration des protons caractéristiques. Ces valeurs sont normalisées en prenant en compte la masse des échantillons et du solvant deutéré utilisés dans la préparation et en calibrant le signal du TMS à 1. Pour la phtalate de diméthyle, les multiplets des protons aromatiques à 7,73 ppm et 7,55 ppm sont choisis. Pour le diméthyl isosorbide, les signaux des protons H₂ (t, 4,68 ppm) et H₃ (d, 4,54 ppm) sont utilisés.

Tableau 53. Masse des films analysés et quantité de chloroforme deutéré ajouté.

| | Temps (h) | 0,5 | 1 | 2 | 4 | 8 | 24 |
|-----------------------------------|------------------------|------------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| 20% Phatalate de diméthyle | Echantillon (mg) | 7,9 | 6,2 | 5,8 | 7,5 | 7,4 | 8,7 |
| | CDCl ₃ (mg) | 749,0 | 767,5 | 778,5 | 765,0 | 755,5 | 765,8 |
| 20% Diméthyl isosorbide | Echantillon (mg) | 7,5 | 8,0 | 7,7 | 6,8 | 7,7 | 7,9 |
| | CDCl ₃ (mg) | 772,4 | 778,1 | 751,0 | 761,3 | 767,7 | 770,2 |

6.13) Calorimétrie différentielle à balayage

Environ 5 mg d'échantillon (films) sont introduits dans des creusets ouverts en aluminium. Les mesures en DSC (Q2000, TA Instruments) sont réalisées sous flux d'azote. La détermination des températures et des enthalpies est calibrée à partir d'une expérience sur l'indium avec les mêmes conditions. La séquence de mesure se compose d'une montée en température jusqu'à 30 °C, puis d'une descente jusqu'à -130 °C avant une nouvelle montée jusqu'à 30 °C (toutes les rampes sont à 10 °C.min⁻¹) dans le cas des molécules pures (plastifiants seuls ou polymère seul). Pour les films plastifiés, la séquence se compose d'une montée en température de 25 °C à 240 °C, puis d'une descente jusqu'à 25 °C avant une nouvelle montée jusqu'à 240 °C (toutes les rampes sont à 10 °C.min⁻¹). Les thermogrammes sont enregistrés pendant la seconde rampe de montée en température à 10 °C.min⁻¹.

6.14) Spectroscopie infrarouge

Les films d'acétate de cellulose sont analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Nicolet 380 FTIR, Thermofisher) sur une plage de 4000 à 400 cm⁻¹ avec une acquisition tous les 0,482 cm⁻¹. 16 scans sont moyennés pour chaque échantillon.

CHAPITRE 3

Jouvence des paramètres de solubilité à la lumière de l'approche COSMO-RS

Les paramètres de solubilité de Hansen s'avèrent, on l'a vu dans les deux chapitres précédents, être un outil pratique pour la caractérisation des solvants et des solutés. Toutefois, l'occurrence d'anomalies diverses souligne les limites de l'approche de Hansen. Ce chapitre s'appuie sur COSMO-RS (niveau BP-TZVP, paramétrage C30_1301) pour revisiter les paramètres de Hansen et proposer de nouveaux paramètres de solubilité. L'objectif est double. D'une part, il s'agit d'adopter une démarche physico-chimique convaincante pour remédier aux points faibles des paramètres de Hansen, tout en conservant une simplicité conceptuelle et un nombre de paramètres égal à 3. D'autre part, le renouvellement des paramètres de solubilité doit permettre d'expliquer les solubilisations, qu'elles soient guidées par similarité ou par complémentarité.

1) Prédiction du paramètre de Hildebrand δ_H via COSMO-RS

L'approche semi-empirique des paramètres de Hansen⁵⁷, tout comme celle du MOSCED⁵² ou encore des paramètres de Panayiotou⁶⁰ correspondent à des découpages théoriques de l'énergie de cohésion, grandeur fondamentale de la théorie de la solubilité de Hildebrand²⁷. Cette théorie physico-chimique de 1936 constitue aujourd'hui encore l'approche fondamentale de la solubilité la plus rigoureuse. Ainsi, on ne peut concevoir une jouvence des paramètres de solubilité sans une bonne capacité de prédiction du paramètre de solubilité de Hildebrand, δ_H . Le volume molaire du solvant V et son enthalpie de vaporisation ΔH_{vap} , comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, sont les deux grandeurs physico-chimiques essentielles au calcul de δ_H (Équation 70). Dans les paragraphes suivants nous vérifierons la capacité de COSMO-RS à prédire ces deux grandeurs dont nous nous servons pour prédire le paramètre de Hildebrand.

$$\delta_H = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - RT}{V}}$$

Équation 70.

1.1) Calcul des grandeurs physico-chimiques nécessaires au calcul du paramètre de Hildebrand

1.1.1) Prédiction du volume molaire

Le volume molaire découle directement de la modélisation moléculaire sous COSMO-RS. La construction de la σ -surface, élément clef de la méthode COSMO, est réalisée à l'aide de rayons fixés pour chaque atome⁸⁵ et calqués sur les rayons de Van der Waals définis par

Bondi²³⁸. Les rayons utilisés par le modèle COSMO sont en moyenne 17% plus grands que ceux de Van der Waals⁸⁶ car ils représentent la distance moyenne avec la surface de la molécule voisine et non pas avec l'atome voisin dans la même molécule⁷⁷. Ainsi obtiendra-t-on le volume molaire avec COSMO-RS par application de l'Équation 71.

$$V_{\text{COSMO-RS}} = \frac{V_{\text{cavité}}}{1,17}$$

Équation 71.

Les volumes molaires expérimentaux (V_{Handbook}) ont été calculés pour les 89 solvants utilisés dans l'approche originelle de Hansen (cf. chapitre 2) à partir des densités et des masses molaires répertoriées dans le *Handbook of Chemistry and Physics*⁴⁶. Ils sont reportés dans la Figure 96, par comparaison aux volumes molaires ($V_{\text{COSMO-RS}}$) calculés à l'aide de COSMOtherm ($V_{\text{cavité}}$) et corrigés selon l'Équation 71. La corrélation est très bonne ($R^2 = 0,96$) et les quelques fluctuations observées doivent majoritairement être imputées à l'algorithme de lissage utilisé par le modèle COSMO pour la construction de la cavité de la molécule. Il serait également possible d'utiliser COSMOtherm pour calculer la densité des solvants et ainsi remonter au volume molaire mais cette démarche indirecte ne présente que très peu d'intérêt. Pour vérifier la capacité de COSMO-RS à prédire les volumes molaires de molécules archétypiques d'un certain type de liaison intermoléculaire, nous avons repérés les points correspondant aux liquides très structurés (eau, formamide), très polaires (nitrométhane, carbonate de propylène, DMSO), très riches en électrons π (1-méthyl-naphtalène) ou halogénés (tétrachlorométhane, diiodométhane, perfluoroheptane).

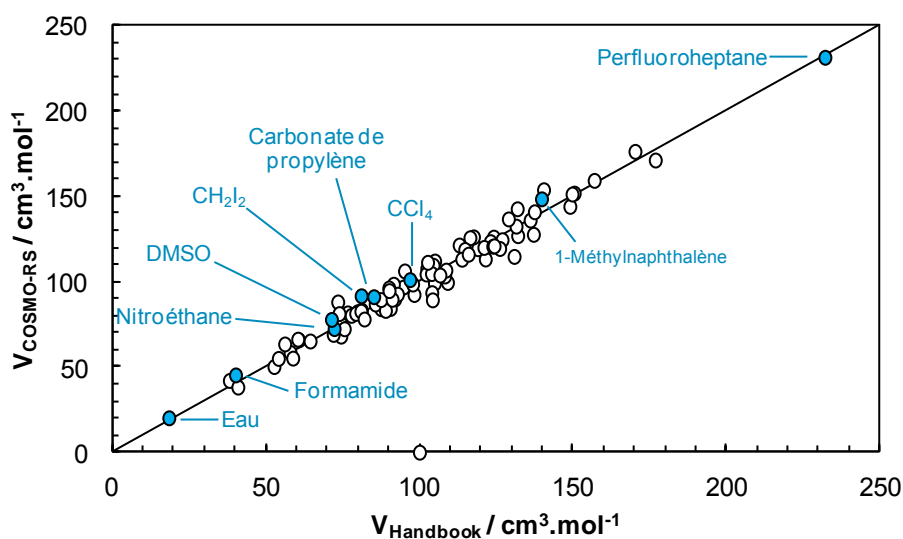


Figure 96. Comparaison des volumes molaires prédits par COSMO-RS avec ceux extraits du Handbook pour les 89 solvants de Hansen et quelques solvants archétypiques (en bleu) d'un certain type de liaison. CCl_4 = tétrachlorométhane, CH_2I_2 = diiodométhane, DMSO = diméthylsulfoxyde.

1.1.2) Prédiction de l'enthalpie de vaporisation

L'enthalpie de vaporisation des molécules, paramètre essentiel pour le génie chimique, peut aisément être déterminée par COSMO-RS. La pression de vapeur p^X d'une molécule X est estimée par COSMO-RS¹⁶⁴ à partir du potentiel chimique de la molécule en phase gazeuse (μ_{gaz}^X) et de la molécule pure (μ_X^X) selon l'Équation 72. Une fois les pressions de vapeurs saturantes connues à différentes températures, l'enthalpie de vaporisation, ΔH_{vap} , est calculée grâce à la relation de Clausius Clapeyron (Équation 73).

$$p^X = \exp\left(-\frac{\mu_{gaz}^X - \mu_X^X}{RT}\right)$$

Équation 72.

$$\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Équation 73.

Les résultats des prédictions de COSMO-RS pour l'enthalpie de vaporisation à 25 °C de 363 solvants sont représentés dans la Figure 98 pour les principales familles chimiques et comparés aux valeurs expérimentales répertoriées dans le Handbook⁴⁶. L'examen des diagrammes de corrélation, Figure 98, permet de constater l'excellent pouvoir prédictif de COSMO-RS. Pour les molécules les plus simples, à savoir les hydrocarbures – alcanes, alcènes et alcynes linéaires, ramifiés ou cycliques, et solvants aromatiques – la tendance est très bonne. Une légère sous-estimation est observée au-delà de 60 kJ.mol⁻¹ mais ne concerne que des molécules de haut poids moléculaire qui ne sont pas liquides à 25 °C. De même, les prédictions sont excellentes pour les esters, les chlorés et les cétones. Une légère déviation apparaît pour certains solvants azotés en raison de leur configuration. C'est le cas de la triéthylamine qui est mal décrite par COSMO-RS en raison de la position de l'azote au fond d'un puits formé par les chaînes alkyles de faible densité de charge (Figure 97). Les éthers pour lesquels les liaisons hydrogène peuvent être très marquées voient leur enthalpie de vaporisation parfois surestimée, de même que les alcools. Enfin, les enthalpies de vaporisation des acides carboxyliques prédites à l'aide de COSMO-RS sont largement surestimées par rapport aux valeurs du Handbook mais sont pourtant corrélées entre elles. COSMO-RS considère en effet que ces molécules sont monomoléculaires en phase liquide alors qu'elles forment des dimères, les plus stables étant les dimères cycliques formés²³⁹ par deux liaisons hydrogène fortes C=O...HO²⁴⁰.

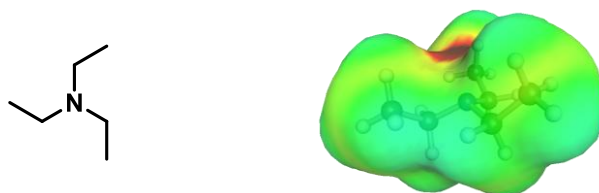


Figure 97. Structure (gauche) et modélisation de la σ -surface (droite) de la triéthylamine sous COSMOtherm.

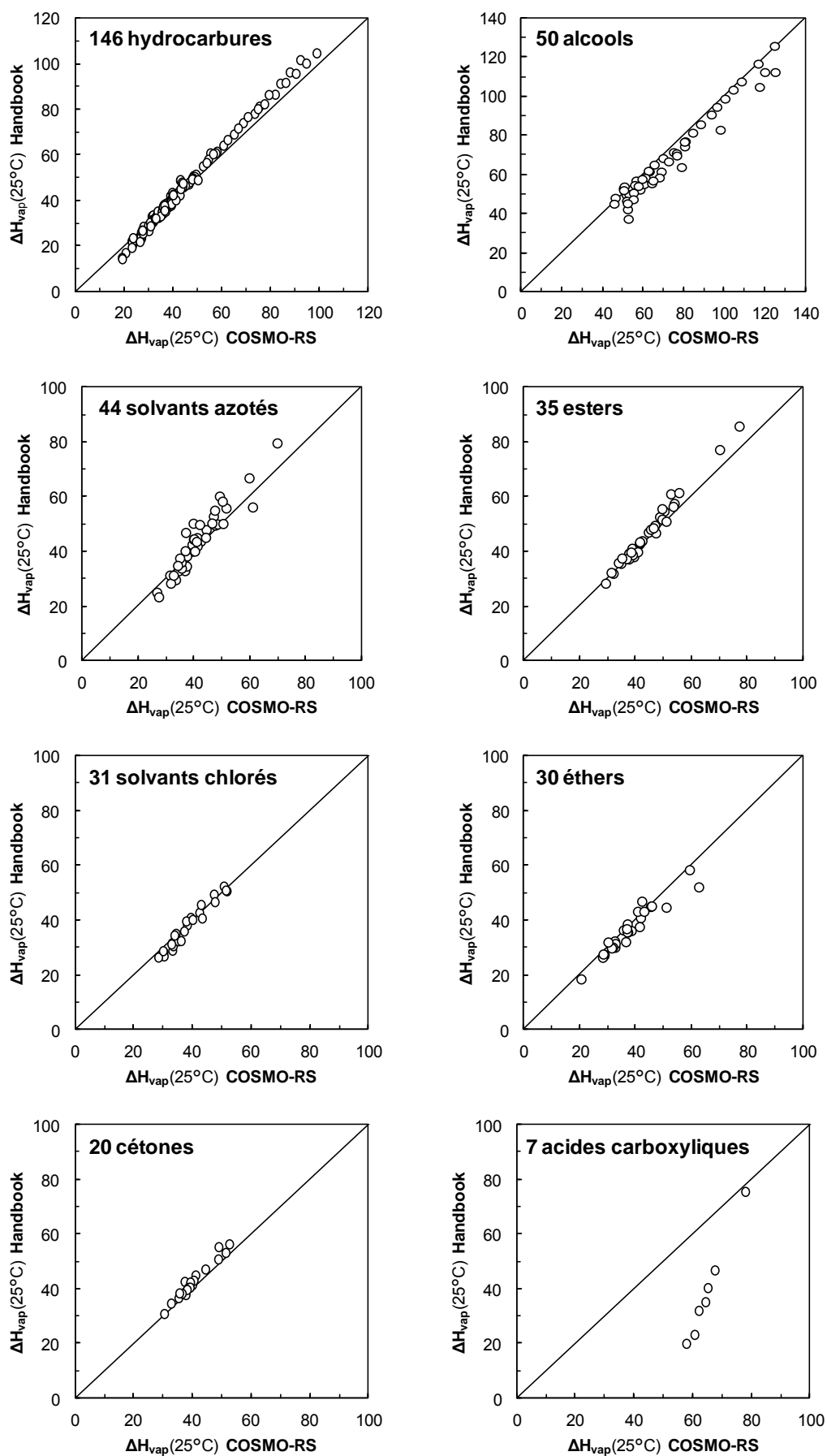


Figure 98. Comparaison des enthalpies de vaporisation à 25 °C (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) prédites par COSMO-RS avec celles extraites du Handbook pour 363 solvants.

1.2) Prédiction du paramètre de solubilité de Hildebrand

Le paramètre de Hildebrand d'un liquide peut facilement être évalué (Équation 70) si le volume molaire et l'enthalpie de vaporisation ont été déterminés à la température requise, et si cette température est inférieure au point d'ébullition du liquide. Le Tableau 54 reprend les enthalpies de vaporisation, volumes molaires et paramètres de Hildebrand publiés par Hildebrand, Prausnitz et Scott²⁴¹ de 42 solvants peu polaires en comparaison avec ceux prédits à l'aide de COSMOtherm. Les solvants sont rangés par paramètre de Hildebrand croissant. Les volumes molaires ($V_{\text{COSMO-RS}}$) sont calculés à l'aide de l'Équation 71 et les enthalpies de vaporisation ont été calculées à 25 °C. Le paramètre de Hildebrand calculé est obtenu à l'aide de l'Équation 70, en prenant $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $T = 298 \text{ K}$. Les δ_{H} calculés avec COSMO-RS sont comparés avec ceux publiés par Hildebrand dans la Figure 99.

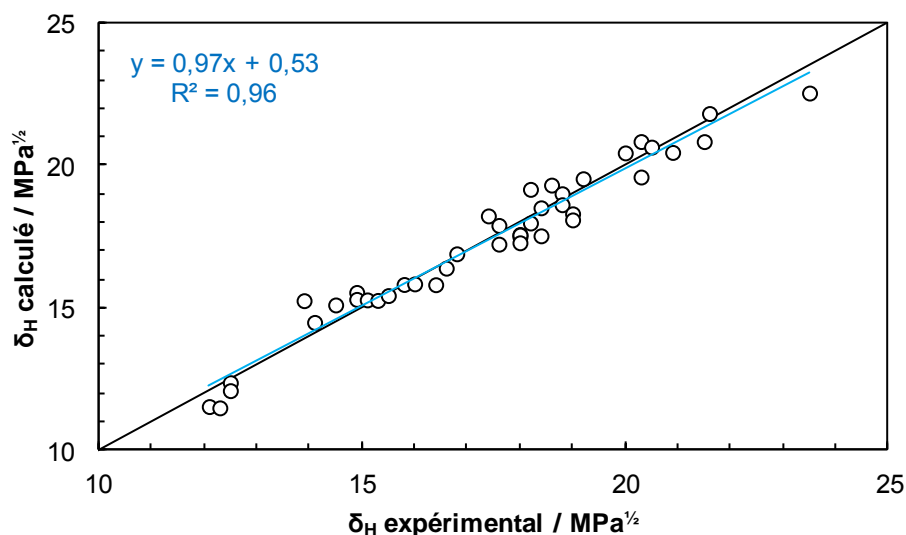


Figure 99. Comparaison des paramètres de Hildebrand δ_{H} calculés à l'aide de COSMO-RS avec les valeurs publiées par Hildebrand pour 42 solvants.

La série des 42 solvants est composée de 13 hydrocarbures aliphatiques, de 9 solvants aromatiques, de 18 solvants halogénés, ainsi que du dibrome et du sulfure de carbone. Ces solvants, étudiés par Hildebrand, ont la particularité d'être très peu polaires et d'interagir essentiellement par force dispersive. Les prédictions d'enthalpie de vaporisation des fluorocarbures et donc leur paramètre de Hildebrand sont sous-estimées, tandis que la plupart des δ_{H} des solvants halogénés sont très légèrement surestimés. Ces biais sont toutefois très faibles. La Figure 99 démontre la qualité de la prédiction du paramètre δ_{H} à l'aide de COSMO-RS ($R^2 = 0,96$). L'approche proposée dans les paragraphes précédents est validée par une différence moyenne entre valeurs prédites et publiées inférieure à $0,5 \text{ MPa}^{1/2}$: COSMO-RS pourra donc désormais être utilisé pour la prédiction du paramètre de Hildebrand des solvants peu polaires.

Tableau 54. Volumes molaires (V , en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), enthalpies de vaporisation à 25 °C (ΔH_{vap} , en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et paramètres de Hildebrand (δ_H , en $\text{MPa}^{1/2}$) publiés par Hildebrand (litt.) et calculés à l'aide de COSMO-RS (calc.) pour 42 solvants.

| Solvant | V litt. | V calc. | ΔH_{vap} litt. | ΔH_{vap} calc. | δ_H litt. | δ_H calc. |
|----------------------------|---------|---------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|
| Perfluoro-n-hexane | 205 | 202 | 32,4 | 29,4 | 12,1 | 11,5 |
| Perfluoro-n-heptane | 226 | 231 | 36,4 | 33,0 | 12,3 | 11,5 |
| Perfluorocyclohexane | 170 | 177 | 28,9 | 29,6 | 12,5 | 12,4 |
| Perfluorométhylcyclohexane | 196 | 206 | 33,1 | 32,6 | 12,5 | 12,1 |
| Isopentane | 117 | 107 | 25,2 | 27,4 | 13,9 | 15,3 |
| Isooctane | 166 | 163 | 35,1 | 36,7 | 14,1 | 14,5 |
| n-Pentane | 116 | 106 | 26,8 | 26,7 | 14,5 | 15,1 |
| Hex-1-ène | 126 | 120 | 30,7 | 31,6 | 14,9 | 15,5 |
| n-Hexane | 132 | 125 | 31,7 | 31,6 | 14,9 | 15,3 |
| n-Heptane | 148 | 143 | 36,6 | 35,9 | 15,1 | 15,3 |
| n-Octane | 164 | 162 | 41,5 | 40,2 | 15,3 | 15,3 |
| Oct-1-ène | 158 | 158 | 40,6 | 40,0 | 15,5 | 15,4 |
| Hexa-1,5-diène | 118 | 116 | 31,8 | 31,4 | 15,8 | 15,8 |
| Méthylcyclohexane | 128 | 128 | 35,4 | 34,7 | 16,0 | 15,8 |
| n-Hexadécane | 294 | 289 | 81,1 | 74,6 | 16,4 | 15,8 |
| Cyclopentane | 95 | 93 | 28,7 | 27,5 | 16,6 | 16,4 |
| Cyclohexane | 109 | 99 | 33,1 | 30,9 | 16,8 | 16,9 |
| 1,1,1-Trichloroéthane | 100 | 100 | 32,6 | 35,8 | 17,4 | 18,2 |
| Tétrachlorométhane | 97 | 101 | 32,8 | 34,9 | 17,6 | 17,9 |
| n-Propylbenzène | 140 | 139 | 46,2 | 43,7 | 17,6 | 17,2 |
| Ethylbenzène | 123 | 121 | 42,3 | 39,6 | 18,0 | 17,5 |
| m-Xylène | 123 | 121 | 42,7 | 39,8 | 18,0 | 17,6 |
| p-Xylène | 124 | 121 | 42,4 | 39,8 | 18,0 | 17,6 |
| Mésitylène | 140 | 138 | 47,5 | 43,6 | 18,0 | 17,3 |
| Bromoéthane | 75 | 75 | 27,2 | 30,1 | 18,2 | 19,2 |
| Toluène | 107 | 104 | 38,0 | 36,1 | 18,2 | 18,0 |
| trans-1,2-Dichloroéthylène | 78 | 77 | 28,5 | 29,0 | 18,4 | 18,5 |
| o-Xylène | 121 | 120 | 43,4 | 39,4 | 18,4 | 17,5 |
| 1,1-Dichloroéthane | 85 | 82 | 32,2 | 33,1 | 18,6 | 19,3 |
| Chloroforme | 81 | 83 | 31,0 | 32,6 | 18,8 | 19,0 |
| Benzène | 89 | 87 | 33,9 | 32,5 | 18,8 | 18,6 |
| Tétrachloroéthylène | 103 | 110 | 39,7 | 39,5 | 19,0 | 18,3 |
| Styrène | 116 | 116 | 43,9 | 40,5 | 19,0 | 18,1 |
| Iodoéthane | 81 | 83 | 32,2 | 34,3 | 19,2 | 19,5 |
| Dichlorométhane | 64 | 65 | 28,6 | 29,7 | 20,0 | 20,4 |
| Iodométhane | 63 | 65 | 28,0 | 30,8 | 20,3 | 20,8 |
| 1,2-Dichloroéthane | 79 | 82 | 34,7 | 34,1 | 20,3 | 19,6 |
| Sulfure de carbone | 61 | 66 | 28,0 | 30,5 | 20,5 | 20,7 |
| 1,2-Dibromoéthane | 90 | 92 | 41,4 | 41,1 | 20,9 | 20,5 |
| Bromoforme | 88 | 99 | 43,1 | 45,3 | 21,5 | 20,8 |
| Diiodométhane | 81 | 92 | 40,1 | 46,2 | 21,6 | 21,8 |
| Dibrome | 51 | 58 | 30,7 | 32,1 | 23,5 | 22,6 |

2) Prédiction des interactions dispersives avec COSMO-RS

Le paramètre de Hildebrand δ_H d'un composé liquide constitue une grandeur physico-chimique facile à calculer (Équation 70) et tout à fait pertinente pour exprimer la somme des énergies intermoléculaires. Cependant il ne permet pas de différencier les contributions des différents types d'interactions. Or, ces informations sont indispensables pour comprendre pourquoi un soluté est plus ou moins soluble dans un solvant donné. C'est la raison pour laquelle la communauté scientifique s'est efforcée de segmenter δ_H en plusieurs contributions. Dans leur approche⁴⁷, Blanks et Prausnitz proposent de diviser le paramètre de Hildebrand en deux composantes, un paramètre de cohésion non-polaire et un autre polaire. Alors que la définition du terme polaire et des interactions qu'il représente fait débat, celle du paramètre non polaire associé aux liaisons de London (qualifiées également de dispersives) est admise et utilisée dans de nombreux modèles (paramètres de Blanks et Prausnitz⁴⁷, paramètres de Hansen³², modèle MOSCED⁵², paramètres de Panayiotou⁶⁰). On considère qu'il doit dériver de l'enthalpie de vaporisation de l'homomorphe de la molécule constituant le liquide étudié. Dans les paragraphes suivants, quatre approches purement prédictives développées à l'aide de COSMO-RS sont présentées afin de calculer ce terme non polaire, c'est-à-dire les interactions dispersives. Ces quatre nouvelles méthodes – la segmentation du σ -profil, la mesure hydrophobe, la molécule verte et le COSMOMorphe – ont été mises à l'épreuve par comparaison au δ_H expérimental de molécules n'interagissant que selon les forces dispersives de London.

2.1) Exploitation du σ -profil et du σ -potentiel

2.1.1) Segmentation du σ -profil

Le σ -profil, histogramme des densités de charge, permet de représenter « numériquement » les interactions non polaires. A titre d'exemple, la Figure 100 présente le σ -profil de l'éthylène glycol en faisant apparaître les zones apolaires en vert, par contraste aux zones déficitaires en électrons (bleu) et aux parties donneuses d'électrons (rouge).

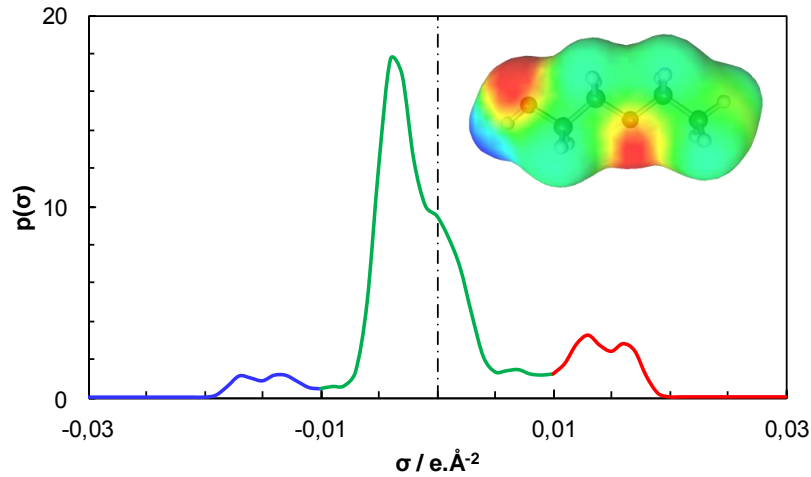


Figure 100. σ -profil de l'éthylène glycol calculé avec COSMO-RS.

Les densités de charges σ comprises entre $-0,01 \text{ e.Å}^{-2}$ et $0,01 \text{ e.Å}^{-2}$ sont généralement considérées comme représentatives des zones apolaires⁸⁶. Dès lors, on propose de définir une nouvelle grandeur, appelée PINP (**P**otentiel d'**I**nteractions **N**on **P**olaires), correspondant à la surface sous-jacente à la partie apolaire du σ -profil et définie selon l'Équation 74.

$$PINP = \int_{-0,01}^{0,01} p(\sigma) d\sigma$$

Équation 74.

L'approche a été testée sur la série des alcanes linéaires allant de l'hexane à l'hexadécane. Les σ -profils de ces solvants ont été générés à l'aide de COSMOTHERM et pour chacun d'eux, le PINP a été calculé et confronté à l'énergie de cohésion donnée par Barton²⁰. La Figure 101 permet d'observer une relation linéaire entre l'énergie de cohésion et le PINP confirmant la pertinence de l'approche pour les alcanes.

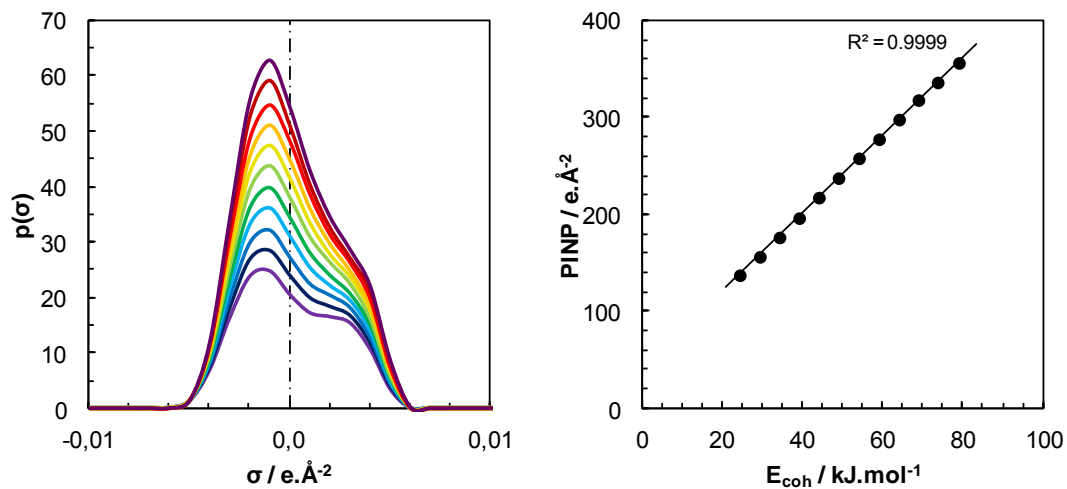


Figure 101. σ -profils des alcanes linéaires de l'hexane à l'hexadécane (du violet au grenat - gauche) et lien entre le potentiel d'interaction non polaire et l'énergie de cohésion (droite)

Cette estimation de l'énergie de cohésion est cependant mal adaptée aux autres molécules apolaires et encore moins pour les moléculaires polaires. En effet, cette approche ne fait pas la distinction entre des σ -profils de formes différentes. Ainsi, trouve-t-on à partir des σ -profils (Figure 102) des valeurs très proches de PINP pour le benzène (124 e.Å^{-2}) et le cyclohexane (130 e.Å^{-2}). La corrélation avec l'énergie de cohésion ne tient alors plus. Le paramètre de Hildebrand correspond à la densité d'énergie de cohésion dont le principe est repris ici en rapportant le PINP au volume molaire du solvant : cette opération apporte un sens aux valeurs calculées.

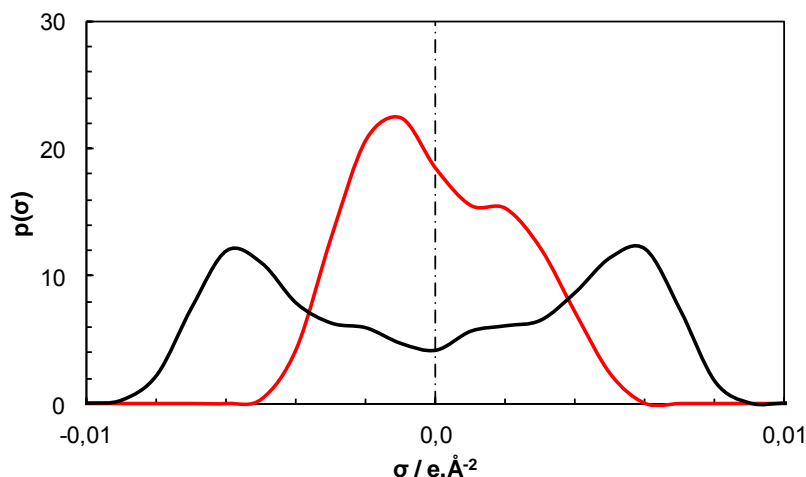


Figure 102. σ -profils du cyclohexane (rouge) et du benzène (noir) générés avec COSMOtherm.

Les résultats pour les 42 solvants du Tableau 55 sont représentés Figure 103. Avec un coefficient de corrélation de 0,84, le descripteur ainsi formé est un bon reflet des interactions dispersives. Deux solvants marginaux notables sont identifiés, le sulfure de carbone (également problématique avec la méthode de la molécule verte) et le dibrome, pour lesquels le comportement extrême est probablement mal perçu par la modélisation. L'approche fondée sur l'exploitation du σ -profil est donc intéressante pour déterminer les interactions dispersives.

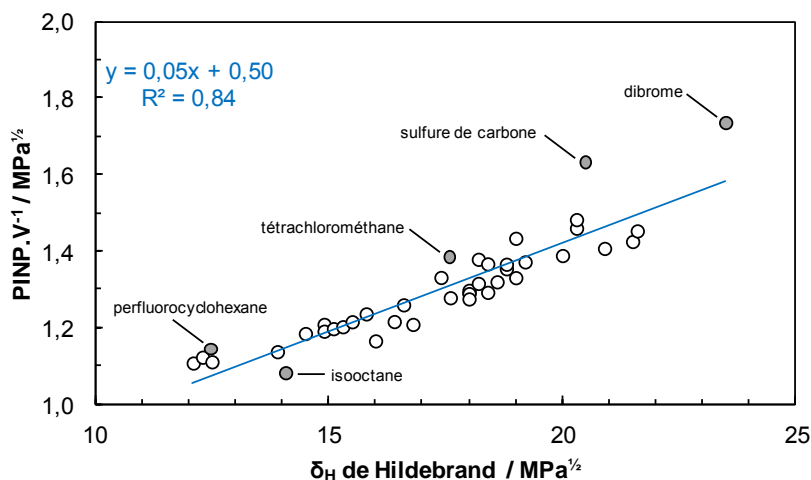


Figure 103. Comparaison du potentiel d'interaction non polaire avec le paramètre de Hildebrand pour 42 solvants.

Tableau 55. Volumes molaires (V), paramètre de Hildebrand (δ_H) de 42 solvants apolaires et descripteurs calculés selon 4 méthodes différentes.

| Solvant | V litt. (cm ³ .mol ⁻¹) | δ_H litt. (MPa ^{1/2}) | PINP.V ⁻¹ | $\delta_{\text{hydrophobie}}$ (MPa ^{1/2}) | δ_d hvert (MPa ^{1/2}) | δ_d COSMOmorphe (MPa ^{1/2}) |
|----------------------------|--|---|----------------------|--|---|---|
| Perfluoro-n-hexane | 205 | 12,1 | 1,11 | 10,8 | 11,1 | 11,3 |
| Perfluoro-n-heptane | 226 | 12,3 | 1,12 | 10,3 | 11,3 | 11,5 |
| Perfluorocyclohexane | 170 | 12,5 | 1,14 | 11,8 | 12,3 | 12,5 |
| Perfluorométhylcyclohexane | 196 | 12,5 | 1,11 | 11,0 | 12,1 | 12,2 |
| Isopentane | 117 | 13,9 | 1,13 | 14,3 | 13,9 | 14,3 |
| Isooctane | 166 | 14,1 | 1,08 | 12,0 | 13,9 | 14,4 |
| n-Pentane | 116 | 14,5 | 1,18 | 14,3 | 14,2 | 14,7 |
| Hex-1-ène | 126 | 14,9 | 1,21 | 13,8 | 14,5 | 15,2 |
| n-Hexane | 132 | 14,9 | 1,19 | 13,4 | 14,5 | 14,9 |
| n-Heptane | 148 | 15,1 | 1,20 | 12,7 | 14,7 | 15,0 |
| n-Octane | 164 | 15,3 | 1,20 | 12,0 | 14,8 | 15,2 |
| Oct-1-ène | 158 | 15,5 | 1,21 | 12,3 | 14,8 | 15,4 |
| Hexa-1,5-diène | 118 | 15,8 | 1,23 | 14,2 | 14,5 | 15,7 |
| Méthylcyclohexane | 128 | 16,0 | 1,16 | 13,5 | 15,5 | 15,9 |
| n-Hexadécane | 294 | 16,4 | 1,21 | 8,9 | 15,3 | 15,7 |
| Cyclopentane | 95 | 16,6 | 1,26 | 15,8 | 15,9 | 16,2 |
| Cyclohexane | 109 | 16,8 | 1,21 | 14,7 | 15,8 | 16,1 |
| 1,1,1-Trichloroéthane | 100 | 17,4 | 1,33 | 15,7 | 16,7 | 18,0 |
| Tétrachlorométhane | 97 | 17,6 | 1,38 | 16,1 | 17,7 | 17,8 |
| n-Propylbenzène | 140 | 17,6 | 1,28 | 13,1 | 16,0 | 17,2 |
| Ethylbenzène | 123 | 18,0 | 1,29 | 13,9 | 16,1 | 17,4 |
| m-Xylène | 123 | 18,0 | 1,30 | 13,9 | 16,1 | 17,4 |
| p-Xylène | 124 | 18,0 | 1,29 | 13,9 | 16,1 | 17,3 |
| Mésitylène | 140 | 18,0 | 1,27 | 13,1 | 16,0 | 17,1 |
| Bromoéthane | 75 | 18,2 | 1,38 | 17,5 | 16,7 | 18,5 |
| Toluène | 107 | 18,2 | 1,31 | 14,8 | 16,2 | 17,7 |
| trans-1,2-Dichloroéthylène | 78 | 18,4 | 1,36 | 17,6 | 17,3 | 18,0 |
| o-Xylène | 121 | 18,4 | 1,29 | 14,0 | 16,1 | 17,5 |
| 1,1-Dichloroéthane | 85 | 18,6 | 1,32 | 16,6 | 16,4 | 27,2 |
| Chloroforme | 81 | 18,8 | 1,35 | 17,3 | 17,7 | 18,9 |
| Benzène | 89 | 18,8 | 1,36 | 16,2 | 16,5 | 18,3 |
| Tétrachloroéthylène | 103 | 19,0 | 1,43 | 15,6 | 18,0 | 18,0 |
| Styrène | 116 | 19,0 | 1,33 | 14,2 | 16,3 | 18,1 |
| Iodoéthane | 81 | 19,2 | 1,37 | 16,7 | 17,5 | 19,1 |
| Dichlorométhane | 64 | 20,0 | 1,39 | 18,8 | 17,5 | 30,4 |
| Iodométhane | 63 | 20,3 | 1,46 | 18,8 | 19,9 | 20,1 |
| 1,2-Dichloroéthane | 79 | 20,3 | 1,48 | 17,1 | 17,1 | 28,2 |
| Sulfure de carbone | 61 | 20,5 | 1,63 | 19,2 | 21,3 | 21,2 |
| 1,2-Dibromoéthane | 90 | 20,9 | 1,41 | 15,7 | 18,3 | 20,9 |
| Bromoforme | 88 | 21,5 | 1,42 | 16,0 | 20,6 | 21,4 |
| Diiodométhane | 81 | 21,6 | 1,45 | 16,4 | 20,9 | 22,3 |
| Dibrome | 51 | 23,5 | 1,73 | 21,1 | 22,9 | 22,9 |

2.1.2) Estimation de l'hydrophobie des molécules à partir des σ -potentiels

Le σ -potentiel est le meilleur moyen de représenter une molécule en tant que solvant⁸⁶ car son allure caractérise les interactions solubilisantes du solvant¹⁶. Les branches du σ -potentiel sont associées à la capacité du solvant à donner ou non des électrons ou des protons, c'est-à-dire à créer des interactions directionnelles. La partie centrale est caractéristique de l'hydrophilie de la molécule : $\mu(0)$ est positif pour l'eau, tandis que sa valeur est négative pour des molécules hydrophobes telles que les alcanes. Un exemple est donné, Figure 104, avec le cas de l'eau et du n-hexane.

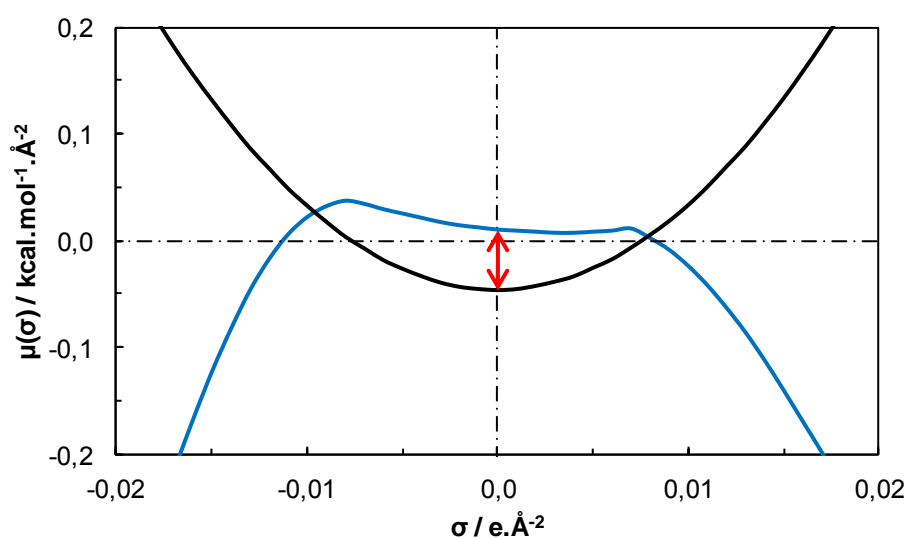


Figure 104. Différence d'hydrophilie (flèche rouge) entre les σ -potentiels de l'eau (bleu) et du n-hexane (noir).

Nous avons tenté d'exprimer le caractère hydrophobe d'un solvant à l'aide d'un paramètre d'hydrophobie, noté $\delta_{hydrophobie}$ (en $\text{MPa}^{1/2}$) défini selon l'Équation 75. Il correspond à la différence de potentiel (en $\text{kJ.mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$) entre l'eau et le solvant étudié pour une densité de charge nulle sur une surface d'aire $A = 1 \text{ nm}^2$, rapportée au volume molaire du solvant (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

$$\delta_{hydrophobie} = \sqrt{\frac{A \cdot (\mu_{eau}(0) - \mu_{solvant}(0))}{V}}$$

Équation 75.

Bien que faibles, des variations existent entre les différentes valeurs de $\mu(0)$ et on peut donc supposer un lien entre l'hydrophobie retranscrite par le σ -potentiel et les interactions dispersives. Cette possible corrélation a été étudiée sur le set de 42 molécules précédemment

utilisées (Tableau 55) et est représentée Figure 105. La tendance est assez confuse ici ($R^2 = 0,63$). L'écart le plus important observé pour le n-hexadécane est dû à son important volume molaire. Pour les autres molécules, toutes les valeurs sont sous-estimées. Si cette méthode représente peut-être l'hydrophobie, elle n'est cependant pas le reflet de δ_d .

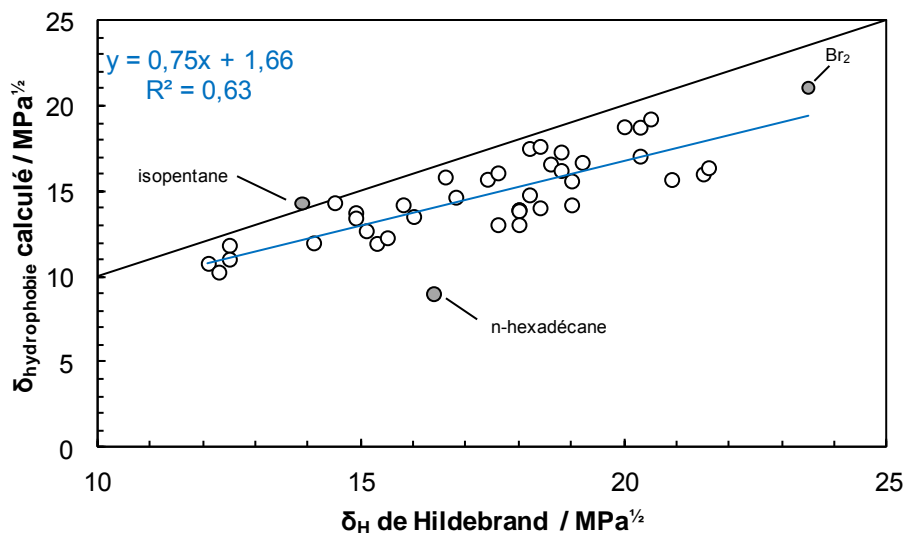


Figure 105. Comparaison du paramètre d'hydrophobie calculé à l'aide des σ -potentiels générés avec COSMO-RS et du paramètre de Hildebrand pour 42 solvants.

2.2) Redéfinition de l'homomorphe à l'aide de COSMO-RS

Le concept d'homomorphe découle d'un raisonnement physico-chimique simple dans son principe. En effet, si l'on veut estimer la contribution dispersive pour une molécule porteuse de fonctions polaires, il « suffit » de déterminer le δ_H de son « homomorphe » qui correspond à un hydrocarbure virtuel ayant la même surface de Van der Waals que la molécule de départ mais qui serait privé de toute possibilité d'interagir par des liaisons polaires (forces de Keesom et Debye) ou acides-bases de Lewis. Cependant, le chapitre 1 (section 1.4.1) a souligné les nombreuses limites de la mise en œuvre de cette méthode. Ces limites se rapportent toutes à deux problèmes de fond : la difficulté d'accès à l'enthalpie de vaporisation de certains homomorphes et/ou la complexité du choix de l'homomorphe approprié. Nous allons examiner la capacité de COSMO-RS à pallier les difficultés rencontrées dans la mise en œuvre du concept de l'homomorphe.

2.2.1) Constitution d'un homomorphe virtuel « vert »

Les excellentes prédictions réalisées à l'aide de COSMO-RS pour les enthalpies de vaporisation de 146 solvants apolaires (alcane et alcène linéaires, cycliques et ramifiés, alcynes et aromatiques) sont présentées dans la Figure 98 par comparaison aux données du Handbook⁴⁶ (cf. section 1.1.2 de ce chapitre). Une légère déviation apparaît au-delà de 50 kJ.mol⁻¹ pour des molécules qui, pour la plupart, ne sont pas liquides à 25°C. Seule l'enthalpie de vaporisation du 2,2,3,3-tétraméthylbutane semble mal prédite avec une valeur calculée de 34,7 kJ.mol⁻¹ contre une valeur de 42,9 kJ.mol⁻¹ dans le Handbook^{46,242}. Cependant, des publications plus récentes proposent une valeur expérimentale sensiblement inférieure (36,05 kJ.mol⁻¹ dans un cas²⁴³, 33,09 kJ.mol⁻¹ dans l'autre²⁴⁴), en très bon accord avec la prédiction. L'approche COSMO-RS permet ainsi de s'affranchir de la difficulté d'accès à l'enthalpie de vaporisation pour certains homomorphes dont les ΔH_{vap} sont inconnus.

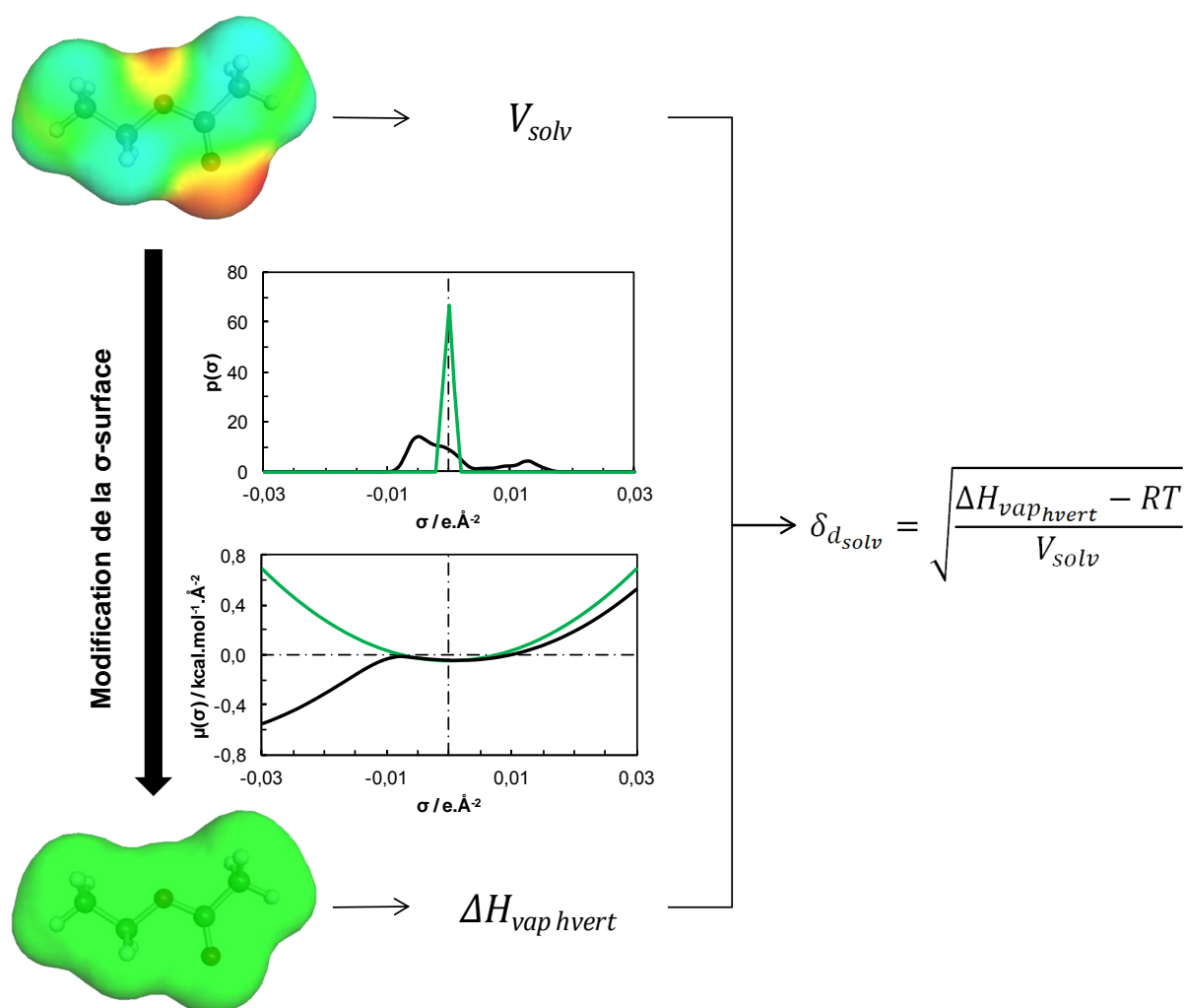


Figure 106. Principe de prédiction de la contribution dispersive des paramètres de Hansen grâce à la génération de « l'homomorphe vert » exemplifié sur l'acétate d'éthyle.

Le choix de l'homomorphe constitue une autre difficulté, comme on a pu le voir avec l'exemple du tétrachlorure de carbone dans le chapitre 1. Selon la définition de Brown⁵³ affinée par Bondi⁵⁴, l'homomorphe doit avoir une taille et une forme similaire à la molécule à laquelle il se rapporte. L'utilisation d'atomes de carbone et d'hydrogène, intrinsèquement différents des atomes qu'ils doivent remplacer – azote, chlore, brome,... – ne peut donc pas convenir. Il faut pouvoir garder strictement la même surface de Van der Waals pour que la similarité structurale soit respectée. Cette molécule doit cependant être privée de son potentiel d'interactions polaire et hydrogène. Ce potentiel se manifeste par des densités de charges positives ou négatives sur la surface de Van der Waals de la molécule alors que les densités de charges nulles renvoient toujours à des surfaces apolaires et ne pouvant interagir que selon les forces de London. Une méthode simple pour construire une molécule virtuelle présentant la plupart des caractéristiques recherchées consiste à conserver sa structure moléculaire mais en annulant toutes les charges de surface. La construction de cet « homomorphe vert » est schématisée Figure 106, sur l'exemple de l'acétate d'éthyle.

Le solvant d'origine est caractérisé par son volume molaire, V_{solv} , et sa σ -surface. L'annulation de l'ensemble des charges de surface conduit à « l'homomorphe vert » de surface et de volume molaire V_{hvert} identiques à ceux du solvant initial mais donc chaque segment de la σ -surface porte une charge nulle. L'examen du σ -profil et du σ -potentiel, en noir pour l'acétate d'éthyle, en vert pour son homomorphe vert (Figure 106), confirme que la molécule est devenue apolaire et ne présente aucune acidité ou basicité de Lewis. L'enthalpie de vaporisation de cet homomorphe, $\Delta H_{vap\ hvert}$, est alors estimée à l'aide du logiciel COSMOtherm à partir de l'Équation 73 et la contribution dispersive, $\delta_{d\ solv}$, est obtenue selon l'Équation 76.

$$\delta_{d\ solv} = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap\ hvert} - RT}{V_{solv}}}$$

Équation 76.

Pour tester la pertinence de cette méthode, nous avons calculé $\delta_{d\ solv}$ de 42 molécules apolaires pour lesquelles on devrait avoir $\delta_d = \delta_H$. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 55 et représentés graphiquement dans la Figure 107. Une tendance acceptable est observée ($R^2 = 0,90$), mais on constate que les valeurs de δ_H sont systématiquement plus élevées que δ_d , en particulier pour les solvants aromatiques riches en électrons π : styrène, benzène, o-xylène. Un seul solvant, le sulfure de carbone, donne un δ_d légèrement supérieur à δ_H ($\delta_d - \delta_H = 0,8\ \text{MPa}^{1/2}$).

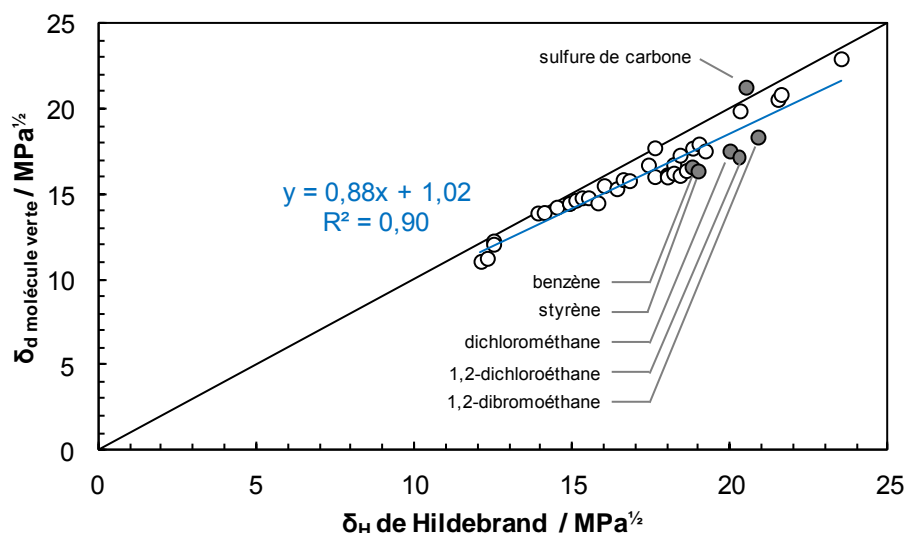


Figure 107. Comparaison des composantes dispersives proposées par Hansen et calculées selon la méthode de la molécule verte pour 42 molécules peu polaires. Les principales anomalies sont identifiées en gris et nommées sur la figure.

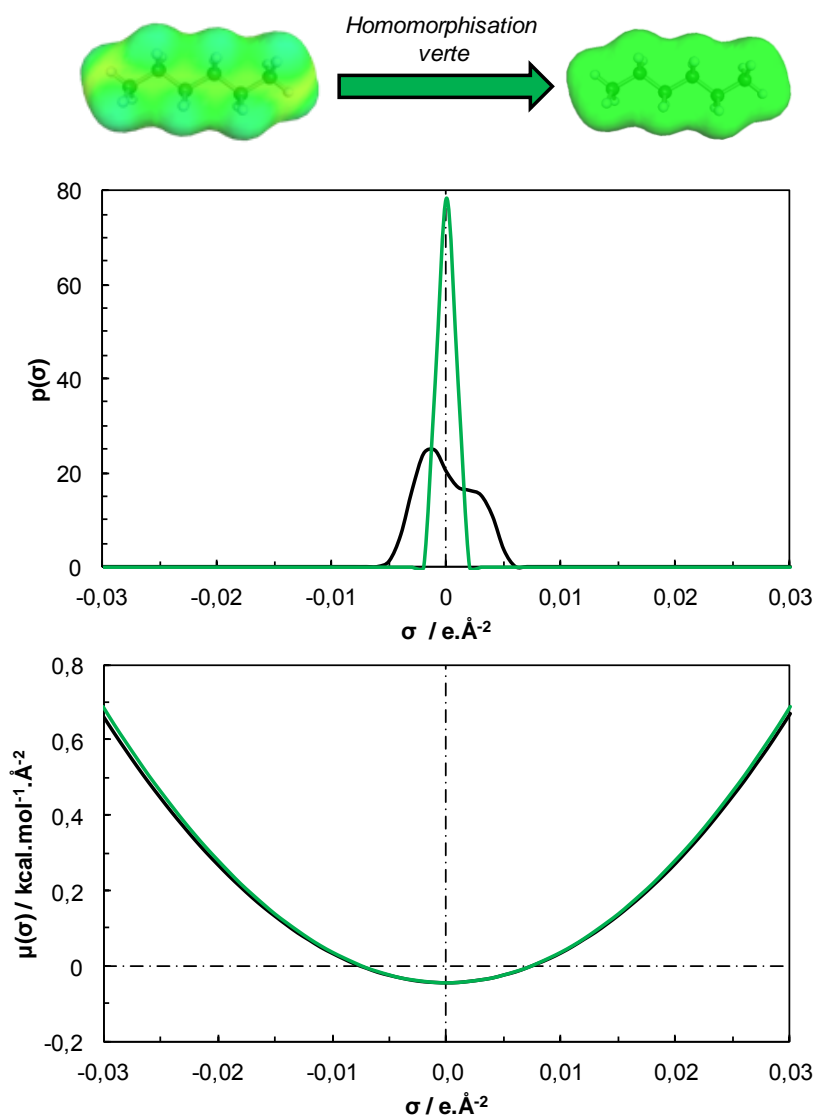


Figure 108. Comparaison des σ -surfaces du *n*-hexane (gauche) et de son homomorphe vert (droite) et conséquences sur le σ -profil (haut) et le σ -potentiel (bas).

La principale objection qui peut être formulée ici est issue du cas le plus simple : les alcanes. Dans le Tableau 55, la composante dispersive calculée pour le n-hexane est de 14,5 MPa^½ contre une valeur publiée de 14,9 MPa^½. Cet écart, bien que faible, révèle que la molécule verte caricature le nuage électronique des molécules apolaires. Les effets de cette simplification sont représentés Figure 108. Considérer qu'un alcane, et plus encore un aromatique, ne présente aucune polarité est une approximation grossière réfutée par l'examen de la σ -surface du n-hexane : celle-ci n'est pas uniformément verte mais présente de faibles variations de polarité sur les liaisons carbone-hydrogène. Bien que cette démarche modifie sensiblement le σ -profil, le σ -potentiel n'est cependant presque pas modifié.

2.2.2) Définition du COSMOMorphe

Il apparaît clairement que « l'homomorphisation verte » d'une molécule supprime la partie des contributions dispersives des électrons π des oléfines et des aromatiques ainsi que des doublets d'électrons des halogènes. En fait, cette méthode suppose implicitement que la composante dispersive d'une molécule apolaire est simplement proportionnelle à sa σ -surface. Ces considérations permettent d'établir les conditions requises pour la définition du meilleur homomorphe possible d'une molécule polaire. Dans la construction de cet homomorphe, tous les hétéroatomes doivent être remplacés par des atomes virtuels ayant :

- la même σ -surface que l'hétéroatome
- la même valence que l'hétéroatome
- le même nuage électronique que l'hétéroatome
- la même électronégativité que le carbone afin d'éviter toute polarité

Pour parvenir à construire une telle molécule, il ne s'agit plus d'établir « l'homomorphe vert » uni mais de « verdir » de façon sélective les hétéroatomes. Ce nouvel homomorphe plus évolué que le précédent est établi à l'aide de COSMO-RS et nous proposons de le nommer *COSMOMorphe*. Afin d'illustrer cette démarche, la Figure 109, présente le cas du benzaldéhyde. Le meilleur homomorphe possible du benzaldéhyde est celui qui conserve l'aromaticité du noyau benzénique et les électrons π de la fonction carbonyle mais pour lequel les charges relatives à l'oxygène sont annulées.

La comparaison des σ -surfaces des différents homomorphes possibles, Figure 109, permet de constater que l'homomorphe vert (b) conserve le même volume molaire, la même valence des atomes ainsi que la même σ -surface mais ne tient pas compte de la contribution

dispersive du noyau aromatique. À l'inverse, le styrène (d), homomorphe construit selon les règles de Hansen, permet de tenir compte de l'aromaticité mais le remplacement de la fonction aldéhyde $-CH=O$ par un groupe alcène $-CH=CH_2$ modifie à la fois la σ -surface et le nuage électronique. Seul le COSMOMorphe (c) parvient à remplir les conditions évoquées au début de cette section à savoir conserver à la fois le nuage électronique, la σ -surface, la valence et l'électronégativité du carbone.

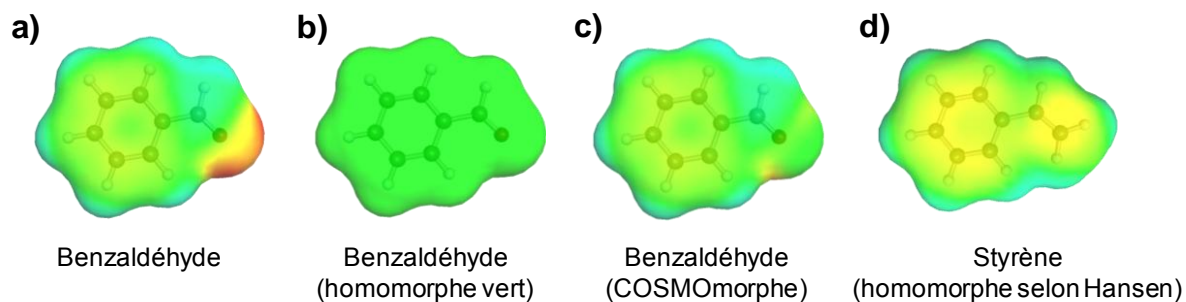


Figure 109. Présentation des différents homomorphes possibles du benzaldéhyde (a) : l'homomorphe vert (b) tel que défini dans la section 2.2.1, le COSMOMorphe (c) proposé dans cette section et le styrène (d), homomorphe selon les règles de construction de Hansen (cf. section 1.4.1 du chapitre 1).

Les σ -profils et σ -potentiels des homomorphes du benzaldéhyde sont donnés dans la Figure 110 et permettent notamment de remarquer que l'homomorphe vert conduit à une modification très importante de la molécule qui ne convient pas. En particulier, l'aromaticité, symbolisée par deux pics presque symétriques centrés autour de $\sigma = 0$ (Figure 110 - gauche), est perdue dans le cas de l'homomorphe vert qui devient alors une caricature d'alcane.

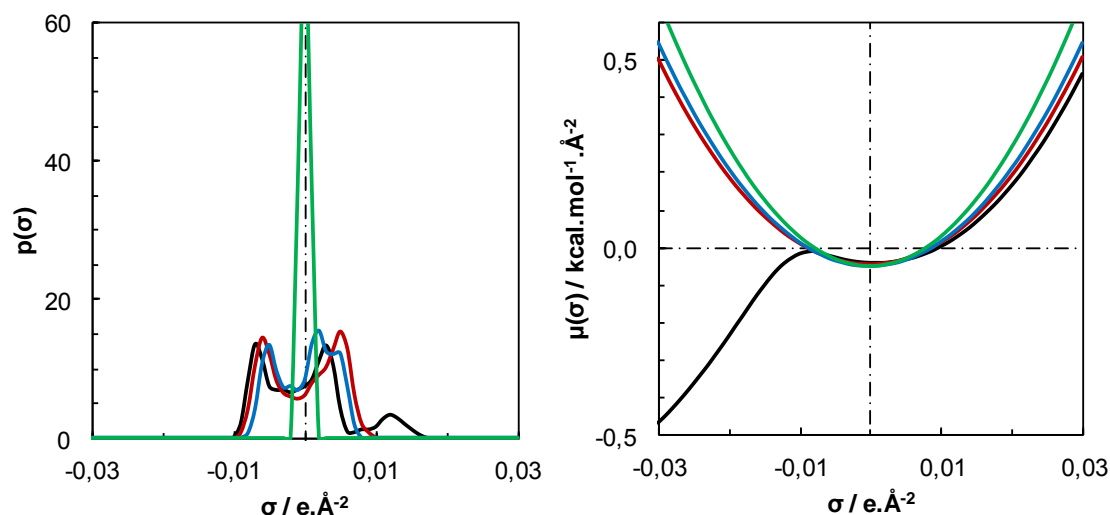


Figure 110. σ -profils (gauche) et σ -potentiels (droite) du benzaldéhyde (noir), de son homomorphe vert (vert), de son COSMOMorphe (bleu) et du styrène (rouge).

La contribution dispersive est constituée non seulement des forces de London – définies comme étant les interactions résultant des fluctuations du nuage électronique (cf. section 1.1.2 du chapitre 1) – mais également des interactions quadrupolaires. Le moment quadrupolaire

correspond au moment de dipôles qui restent opposés à chaque instant. Le tétrachlorométhane, par exemple, possède un moment quadripolaire résultant de la différence d'électronégativité entre l'atome central de carbone et chacun des atomes de chlore ; néanmoins l'orientation de ces dipôles locaux est opposée conduisant à un moment dipolaire nul (Figure 111). De même, le benzène ou encore l'hexafluorobenzène présentent un moment quadripolaire considérable²⁴⁵.

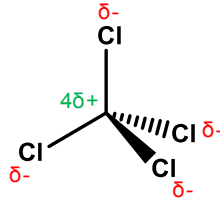


Figure 111. Représentation des différences de charge sur la structure du tétrachlorure de carbone.

Le COSMOMorphe, c'est-à-dire l'homomorphe dont seuls les hétéroatomes ont été traités avec COSMO-RS, est donc représentatif de la contribution dispersive intégrant les forces de London et les interactions quadripolaires. Afin de s'assurer du bien-fondé de ce raisonnement, nous avons calculé $\delta_d^{\text{COSMOMorphe}}$ des 42 molécules apolaires du Tableau 55 pour lesquelles une valeur $\delta_d = \delta_H$ est attendue. Pour cela les hétéroatomes ont été « verdis » sélectivement. Les résultats sont représentés graphiquement dans la Figure 112 et les valeurs correspondantes sont données dans le Tableau 55. Une droite de corrélation a été construite en excluant les points marginaux représentés en noirs. On obtient une excellente corrélation ($R^2 = 0,97$) et une prédiction quantitative bien meilleure que les précédentes. Néanmoins, trois solvants conduisent à des résultats aberrants en présentant une valeur δ_d calculée significativement supérieure à l'énergie totale, δ_H . Ces trois solvants sont des dichloroalcane (dichlorométhane, 1,1-dichloroéthane et 1,2-dichloroéthane), un peu plus polaires que les autres solvants de notre liste.

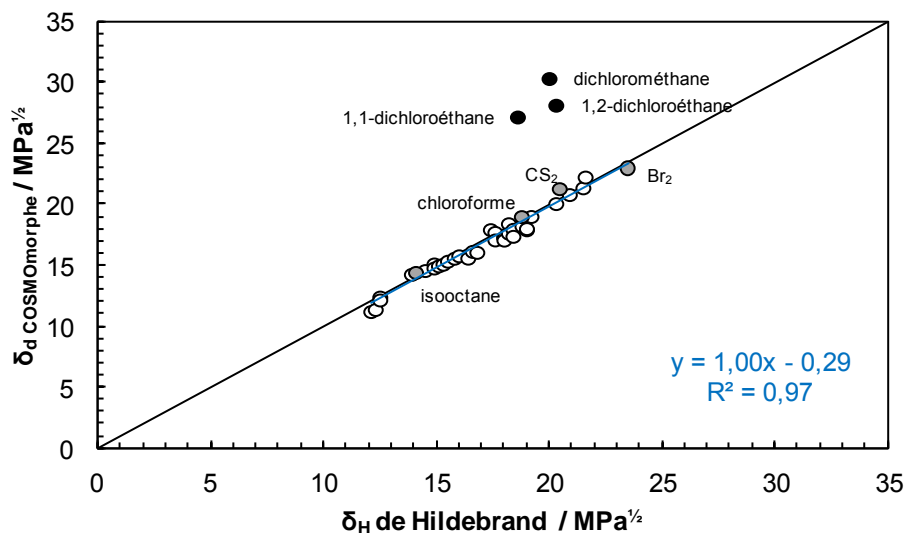


Figure 112. Comparaison du paramètre de Hildebrand et de la composante dispersive calculée par la méthode du COSMOMorphe pour 42 molécules apolaires.

Malgré ces 3 points, les solvants habituellement problématiques (benzène, éthylbenzène, p-xylène, mésitylène, styrène, sulfure de carbone, bromoéthane, iodométhane,...) sont ici correctement traités.

Les quatre méthodes testées (segmentation du σ -profil, calcul de l'hydrophobie, homomorphe vert, COSMOMorphe) donnent des résultats différents. La segmentation du σ -profil est la moins convaincante des 4 méthodes car elle ne permet pas de réaliser un calcul quantitatif direct de la contribution dispersive. Les trois autres méthodes sont comparées dans la Figure 113 au travers de l'erreur moyenne entre le δ_d calculé et le δ_H publié sur le set de 42 molécules apolaires (Tableau 55) ainsi que par le coefficient de corrélation obtenu indiquant la fiabilité de la méthode. La méthode du COSMOMorphe, qui est celle fondée sur les arguments physico-chimiques les plus convaincants, et aussi celle qui conduit à la meilleure qualité de prédiction.

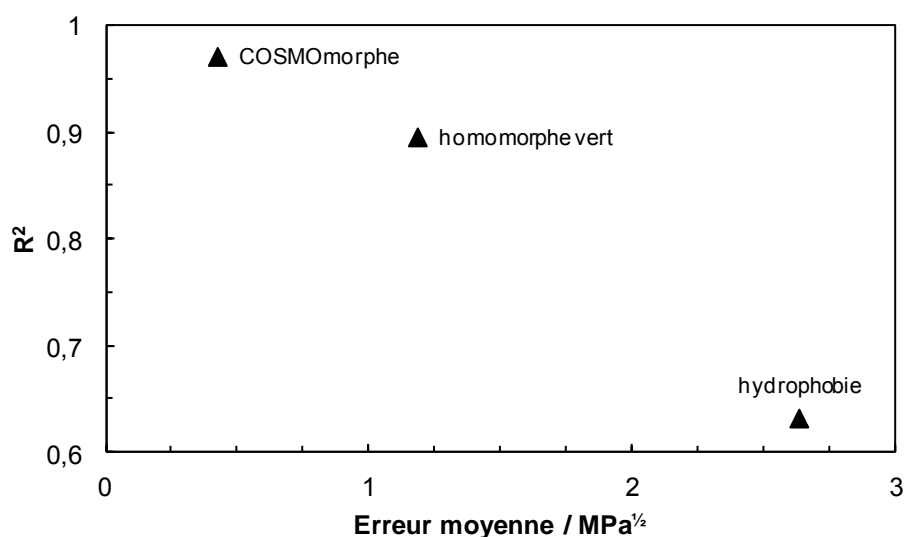


Figure 113. Comparatif de la qualité de trois des méthodes de calcul de la contribution dispersive selon l'erreur moyenne à laquelle elles conduisent dans l'estimation de δ_d et la qualité de la corrélation donnée par le coefficient de régression R^2 .

La méthode du COSMOMorphe, satisfaisante pour les solvants apolaires et peu polaires a ensuite été appliquée à des solvants polaires. La Figure 114 représente les σ -profils du tétrahydrofurane, du 1,4-dioxane et de leurs COSMOMorphes respectifs ainsi que leurs σ -surfaces. La polarité induite par l'oxygène du THF se manifeste par les reliefs de la courbe pour des densités de charge σ supérieures à 0,01 e.Å⁻². Cette polarité est absente du COSMOMorphe, indiquant le succès de l'opération. L'analyse est similaire pour le 1,4-dioxane.

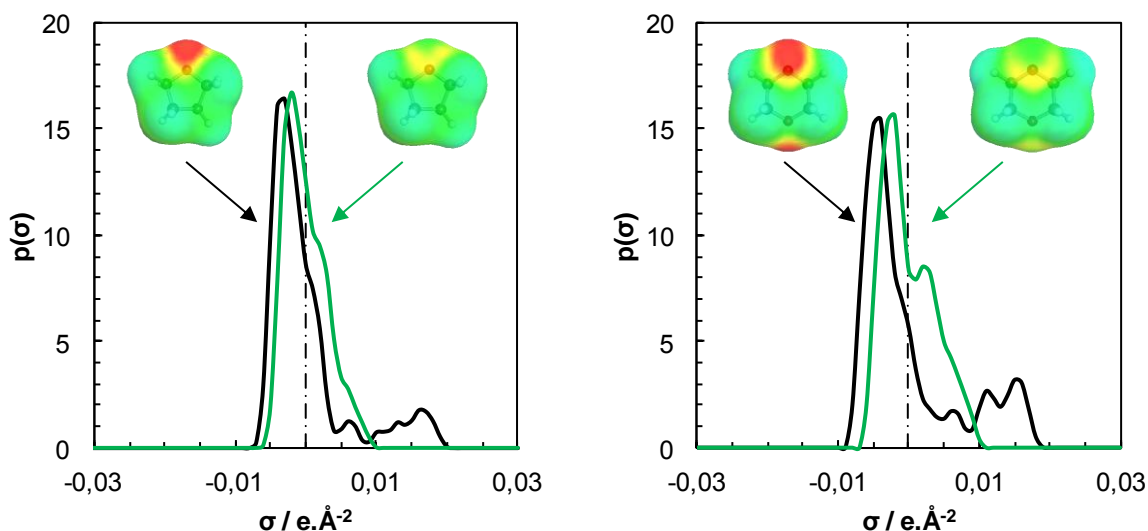


Figure 114. σ -profils et σ -surfaces du tétrahydrofurane (gauche-noir) et du 1,4-dioxane (droite-noir) et de leurs COSMOmorphes respectifs (vert).

Les enthalpies de vaporisation des 4 molécules ont été calculées à l'aide de COSMOtherm afin de déterminer les valeurs des paramètres δ_H et δ_d (Tableau 56). Alors que les valeurs sont plausibles dans le cas du tétrahydrofurane, le cas du 1,4-dioxane est aberrant. En effet, l'enthalpie de vaporisation calculée pour le COSMOmorphe ($\Delta H_{\text{vap}} = 66,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est très largement supérieure à celle du 1,4-dioxane ($\Delta H_{\text{vap}} = 37,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Un tel résultat ne peut être correct car l'enthalpie de vaporisation du 1,4-dioxane donne la valeur totale de l'énergie de cohésion du solvant et le COSMOmorphe ne peut donc, en toute rigueur, qu'avoir une valeur ΔH_{vap} inférieure ou égale.

L'homomorphe du 1,4-dioxane selon Hansen est le cyclohexane, pour lequel une valeur d'enthalpie de vaporisation de $29,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est prédite. En théorie, le COSMOmorphe devrait donc avoir une valeur ΔH_{vap} comprise entre $29,6$ et $37,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ alors que le calcul prédit $66,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Nous n'avons pas trouvé d'explication à ce résultat très surprenant sur lequel nous poursuivons nos réflexions.

Tableau 56. Paramètres utiles au calcul de la composante dispersive du tétrahydrofurane (THF) et du 1,4-dioxane par la méthode du COSMOmorphe. Les valeurs en italique résultent du calcul mais sont aberrantes.

| Propriété | THF | 1,4-Dioxane |
|---|------|-------------|
| Volume molaire ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$) | 79,7 | 88,5 |
| Enthalpie de vaporisation (kJ.mol^{-1}) | 30,3 | 37,2 |
| Enthalpie de vaporisation du COSMOmorphe (kJ.mol^{-1}) | 28,5 | <i>66,1</i> |
| δ_H calculé ($\text{MPa}^{1/2}$) | 18,7 | 19,8 |
| δ_d calculé grâce au COSMOmorphe ($\text{MPa}^{1/2}$) | 18,1 | <i>26,8</i> |

3) Solubilité du buckminsterfullerène C_{60} : aux confins du δ_d

Pour comparer les performances des approches de Hildebrand, Hansen et COSMO-RS, nous avons choisi un soluté exceptionnel à plusieurs titres, le buckminsterfullerène C_{60} . En effet, cette molécule est quasiment sphérique, très volumineuse (environ 5 fois le volume molaire du benzène), constituée uniquement d'atomes de carbone et comporte une cavité dans laquelle les solvants ne peuvent pénétrer (Figure 115). Nous pensions initialement qu'une telle molécule parfaitement apolaire n'échangerait avec les molécules de solvants que des liaisons de type London et constituerait donc un modèle idéal pour évaluer les méthodes de calcul de δ_d . En outre, la simplicité géométrique et chimique du C_{60} permettait d'espérer une modélisation facile et précise de cette molécule *via* COSMO-RS. Les paragraphes suivants montrent qu'aucun de ces présupposés ne s'est révélé exact.

3.1) Présentation du C_{60} et de ses solvants

L'appellation « fullerène » recouvre une famille de molécules uniquement constituées d'atomes de carbone dont la découverte en 1985²⁴⁶⁻²⁴⁷ valut le prix Nobel de chimie à Curl, Kroto and Smalley en 1996. Le plus représentatif d'entre eux est le buckminsterfullerène, aussi appelé C_{60} , dont la structure constituée de 12 pentagones et 20 hexagones est un icosaèdre tronqué similaire à la forme d'un ballon de football (Figure 115). La molécule tient son nom de l'Américain Richard Buckminster Fuller, architecte qui inventa les dômes géodésiques. L'étude du C_{60} connaît un nouveau souffle depuis les récents progrès dans le domaine de la superconductivité, des films minces et des assemblages supramoléculaires. On retrouve ainsi cette molécule dans des applications diverses telles que l'électronique, le photovoltaïque, la cosmétique ou encore les revêtements²⁴⁸.

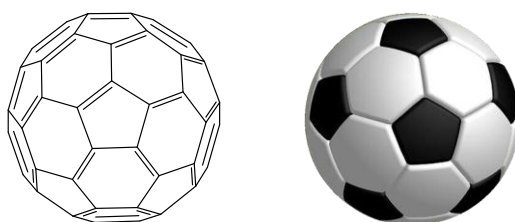


Figure 115. Structure du C_{60} (gauche) aussi appelé footballène en raison de sa forme icosaédrique tronquée analogue à celle des ballons de football (droite).

La solubilité du C_{60} présente à la fois un intérêt pratique pour les étapes d'extraction et de purification mais également fondamental en raison de sa taille ($r \simeq 1\text{nm}$), de sa nature et de sa structure en cage très particulière. Le buckminsterfullerène est l'une des molécules dont la solubilité a le plus été étudiée et pour laquelle les données expérimentales sont abondantes et de qualité²⁴⁹. Une récente revue de Mchedlov-Petrosyan²⁴⁸ souligne la complexité de l'étude des

fullerènes en solution en décrivant les difficultés expérimentales et en recensant les solvants présentant des comportements inhabituels. En particulier, l'équilibre thermodynamique des solutions de C₆₀ est long à atteindre et une agitation excessive peut conduire à une sursaturation du milieu tandis que l'application trop longue d'ultra-sons implique de façon surprenante une diminution de la concentration.

De manière générale, les solvants aromatiques apolaires ou de faible polarité ainsi que le sulfure de carbone peuvent être considérés comme de « bons solvants » bien que la solubilité reste dans ces cas-là très faible (0,07 M pour le C₆₀ dans le 1-phénylnaphtalène). A l'inverse, les hydrocarbures saturés et les solvants donneurs d'hydrogène ont un très faible pouvoir solubilisant vis-à-vis du C₆₀. Malgré la grande polarisabilité du buckminsterfullerène, sa solubilité dans les solvants polaires est négligeable. Néanmoins, parmi les molécules polaires, certains solvants azotés semblent avoir un pouvoir solubilisant accru.

Ce comportement est observé pour les amines hétérocycliques (pyrrolidine et pipéridine) ainsi que pour la NMP et semble indiquer un mode de solubilisation différent. Parmi la quantité de données disponibles dans la littérature, Beck a identifié ces solvants comme étant réactifs²⁴⁹ car leur interaction avec le soluté n'est pas uniquement solubilisante. Ainsi, certains solvants donneurs d'électrons tels que le tétrathiafulvalène²⁴⁸ ou les amines hétérocycliques sont-ils capables de former avec le buckminsterfullerène des complexes par transfert de charge²⁵⁰ comme illustré dans la Figure 116. Des comportements complexes d'agrégation des fullerènes ont également été observés dans la NMP²⁵¹, la taille des agrégats variant avec le temps et la procédure expérimentale²⁵² – notamment le recours ou non à une agitation ultrasonique.

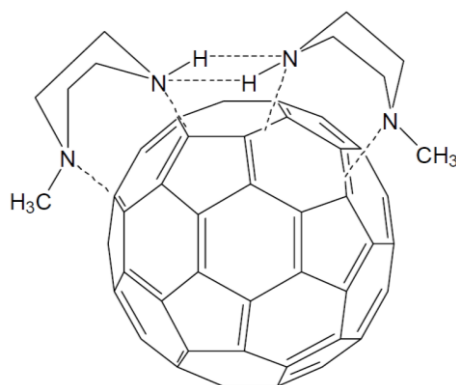


Figure 116. Structure du complexe 1-méthylpipérazine:C₆₀ (repris des travaux de Mizyed et al.²⁵⁰).

Les valeurs de solubilité du C₆₀ utilisées dans la suite sont issues de la revue de Mchedlov-Petrosyan²⁴⁸ et de la publication de Hansen²⁵³ qui s'appuient sur une compilation critique de travaux divers. Les paragraphes suivants s'appuieront sur cette collection de données pour tenter de prédire la solubilité du C₆₀.

Tableau 57. Solubilité du buckminsterfullerène dans 44 solvants organiques exprimée en fraction molaire x , comparée au paramètre dispersif δ_a de Hansen et aux valeurs calculées selon la méthode utilisée avec COSMO-RS.

| Solvant | log(x) | δ_a (MPa ^{1/2}) | log(x) calculé | | | | |
|----------------------------|--------|-------------------------------------|----------------|--------|---------------------|-------|--------|
| | | | BP-TZVP | normal | n ² =2,2 | mc | ajusté |
| 1-Phénylnaphtalène | -1,75 | 20,3 | -2,06 | -1,98 | -2,02 | -2,47 | -3,11 |
| Piperidine | -1,99 | 17,3 | -3,13 | -3,13 | -3,18 | -3,53 | -4,96 |
| 1-Chloronaphtalène | -2,02 | 20,5 | -2,01 | -1,97 | -1,99 | -2,01 | -2,64 |
| Pyrrolidine | -2,13 | 17,9 | -2,97 | -3,05 | -3,16 | -3,72 | -5,15 |
| o-Dichlorobenzène | -2,16 | 19,2 | -2,18 | -2,00 | -2,01 | -2,11 | -2,75 |
| 1-Méthylnaphtalène | -2,19 | 19,7 | -2,02 | -2,19 | -2,23 | -2,43 | -3,07 |
| Bromobenzène | -2,31 | 19,2 | -1,38 | -1,37 | -1,39 | -1,12 | -1,75 |
| 1,2,3,5-Tétraméthylbenzène | -2,36 | 18,6 | -2,36 | -2,63 | -2,63 | -2,87 | -3,51 |
| Tétrahydronaphtalène | -2,52 | 19,6 | -2,41 | -2,52 | -2,52 | -2,52 | -3,15 |
| Iodobenzène | -2,52 | 19,9 | -1,46 | -1,15 | -1,15 | -1,15 | -1,78 |
| Mésitylène | -2,57 | 18,0 | -2,17 | -2,56 | -2,57 | -2,62 | -3,26 |
| o-Xylène | -2,65 | 17,8 | -2,04 | -2,53 | -2,56 | -2,66 | -3,29 |
| 1,2,4-Trichlorobenzène | -2,75 | 20,2 | -2,40 | -2,04 | -2,04 | -2,47 | -3,11 |
| m-Dichlorobenzène | -2,89 | 19,2 | -2,22 | -2,31 | -2,32 | -2,42 | -3,06 |
| 1,2,3,4-Tétraméthylbenzène | -2,92 | 18,8 | -2,30 | -2,53 | -2,53 | -2,66 | -3,29 |
| Quinoléine | -2,93 | 20,5 | -2,12 | -1,92 | -2,04 | -2,84 | -4,25 |
| Chlorobenzène | -2,99 | 19,0 | -2,01 | -2,25 | -2,29 | -2,34 | -2,98 |
| 1,1,2,2-Tétrachloroéthane | -3,11 | 18,8 | -3,54 | -2,85 | -2,90 | -3,73 | -4,38 |
| Benzène | -3,16 | 18,4 | -1,68 | -2,26 | -2,32 | -2,51 | -3,15 |
| Sulfure de carbone | -3,18 | 20,2 | 0,00 | -0,91 | -0,83 | -1,18 | -1,82 |
| Styrène | -3,22 | 18,6 | -1,88 | -2,38 | -2,44 | -2,73 | -3,37 |
| Toluène | -3,38 | 18,0 | -1,88 | -2,63 | -2,66 | -2,77 | -3,40 |
| Tétrachlorométhane | -3,42 | 17,8 | -3,06 | -2,43 | -2,36 | -3,26 | -3,90 |
| Trichloroéthylène | -3,76 | 18,0 | -2,56 | -2,21 | -2,19 | -2,76 | -3,40 |
| Cyclohexène | -3,78 | 17,2 | -2,56 | -2,81 | -2,77 | -2,90 | -3,53 |
| Anisole | -3,88 | 17,8 | -2,43 | -2,92 | -3,01 | -2,95 | -3,69 |
| Fluorobenzène | -3,92 | 18,1 | -1,89 | -2,50 | -2,55 | -2,61 | -3,24 |
| N-Méthyl-2-pyrrolidone | -3,93 | 18,0 | -3,10 | -3,62 | -3,83 | -4,85 | -4,17 |
| Nitrobenzène | -3,94 | 20,0 | -2,86 | -2,76 | -2,90 | -3,59 | -4,38 |
| Pyridine | -4,00 | 19,0 | -2,05 | -2,08 | -2,25 | -3,30 | -4,72 |
| Benzonitrile | -4,24 | 18,8 | -2,28 | -2,16 | -2,35 | -3,57 | -4,68 |
| Thiophène | -4,36 | 18,9 | -1,49 | -1,94 | -2,02 | -2,23 | -2,86 |
| n-Octane | -4,66 | 15,5 | -3,52 | -3,70 | -3,61 | -3,65 | -4,29 |
| Dichlorométhane | -4,70 | 17,0 | -3,38 | -3,31 | -3,43 | -4,08 | -4,72 |
| Chloroforme | -4,75 | 17,8 | -3,10 | -2,56 | -2,61 | -3,46 | -4,10 |
| Diiodométhane | -4,75 | 22,0 | 0,00 | 0,00 | -0,68 | -0,69 | -1,33 |
| Octan-1-ol | -4,99 | 16,0 | -4,37 | -4,39 | -4,41 | -3,63 | -4,89 |
| n-Hexane | -5,11 | 14,9 | -3,27 | -3,68 | -3,59 | -3,64 | -4,28 |
| Tétrahydrofurane | -5,16 | 16,8 | -2,75 | -3,19 | -3,30 | -3,70 | -5,13 |
| Cyclohexane | -5,27 | 16,8 | -3,31 | -3,33 | -3,24 | -3,28 | -3,91 |
| Acétone | -6,84 | 15,5 | -3,03 | -4,56 | -4,79 | -5,34 | -6,70 |
| Ethanol | -7,09 | 15,8 | -4,51 | -5,58 | -5,72 | -5,73 | -7,08 |
| Acétonitrile | -8,38 | 15,3 | -3,79 | -4,40 | -4,82 | -6,68 | -7,95 |
| Méthanol | -8,7 | 14,7 | -4,87 | -6,44 | -6,65 | -6,73 | -8,08 |

3.2) Solubilité du C₆₀ par les approches de Hildebrand et de Hansen

3.2.1) Solubilité du C₆₀ selon l'approche de Hildebrand

La théorie rigoureuse de Hildebrand²⁷, limitée aux solutés apolaires, devrait être applicable au C₆₀ permettant ainsi le calcul de l'énergie libre de Gibbs ΔG_m selon l'Équation 77 où φ est la fraction volumique, x la fraction molaire et δ_H le paramètre de Hildebrand. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1, la solubilité est alors accessible par calcul en appliquant la théorie des solutions régulières¹⁹.

$$\Delta G_m = V_{\text{soluté}} (\delta_{H_{\text{soluté}}} - \delta_{H_{\text{solvant}}})^2 \varphi_{\text{solvant}}^2 - RT (x_{\text{solvant}} \ln x_{\text{solvant}} + x_{\text{soluté}} \ln x_{\text{soluté}})$$

Équation 77.

Cependant, le calcul de l'enthalpie libre de mélange selon l'Équation 77 nécessite la détermination du paramètre de Hildebrand du C₆₀. Celui-ci est obtenu à partir de l'Équation 78 qui repose sur la connaissance de l'enthalpie de vaporisation ΔH_{vap} et du volume molaire V du C₆₀. La fusion et l'état liquide du C₆₀ n'ont jamais été observés, empêchant toute détermination de ΔH_{vap} . De plus, Ruelle *et al.*²⁵⁴ ont montré que le volume molaire du C₆₀ était susceptible de varier selon le solvant d'étude. Le calcul du paramètre de Hildebrand du C₆₀ par l'Équation 78 ne peut pas être appliqué ici.

$$\delta_H = \sqrt{\frac{\Delta H_{\text{vap}} - RT}{V}}$$

Équation 78.

Néanmoins, Ruoff a trouvé une valeur du paramètre de Hildebrand égale à 20,05 MPa^½ pour le buckminsterfullerène²⁵⁵ en remplaçant l'enthalpie de vaporisation dans l'Équation 78 par l'enthalpie de sublimation ($\Delta H_{\text{sub}} = 173,28 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 25 °C). On observe grâce à la Figure 117 que les meilleurs solvants, à l'exception notable de la tétraline ($\delta_H = 18,41 \text{ MPa}^{1/2}$, $s = 16 \text{ mg.mL}^{-1}$), ont un paramètre de Hildebrand proche de celui du buckminsterfullerène. Cependant, certains solvants tels que l'acétone ($\delta_H = 20,04 \text{ MPa}^{1/2}$, $s = 0,001 \text{ mg.mL}^{-1}$) ou le dichlorométhane ($\delta_H = 19,84 \text{ MPa}^{1/2}$, $s = 0,26 \text{ mg.mL}^{-1}$) solubilisent mal le fullerène C₆₀ alors que leurs paramètres de solubilité semblent idéaux. En effet, leur polarité non négligeable s'oppose à la solubilisation du soluté ; phénomène qui devrait être perçu par les paramètres de Hansen.

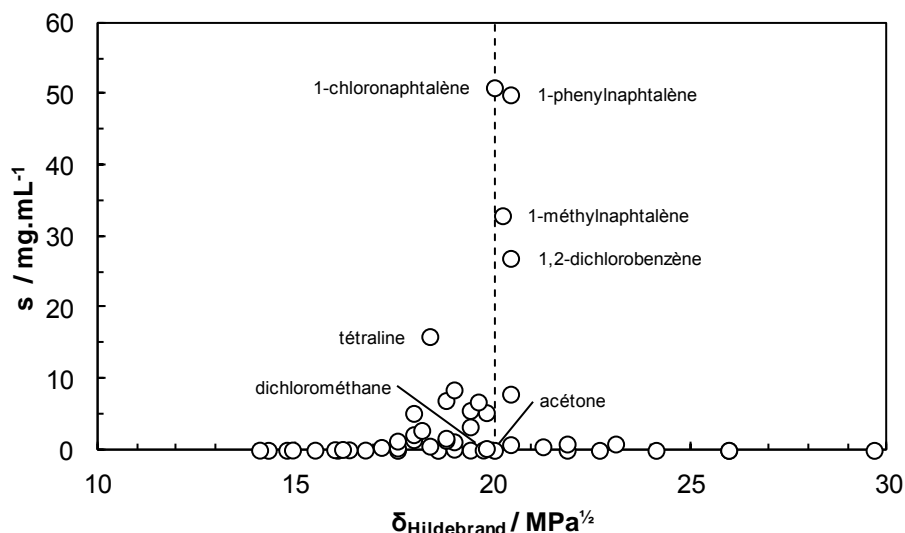


Figure 117. Solubilité du buckminsterfullerène en fonction du paramètre de Hildebrand. Le paramètre de Hildebrand du C_{60} calculé par Ruoff²⁵⁵ est indiqué par la ligne en pointillés.

3.2.2) Solubilité du C_{60} selon l'approche de Hansen

Les données de solubilité de Ruoff²⁵⁵ pour les 47 solvants précédents ont été représentées dans les différentes projections de l'espace de Hansen (Figure 118). La sphère de solubilité a été construite à l'aide du logiciel HSPiP (version 4.0.05) en attribuant la note de 1 aux solvants permettant une solubilité supérieure ou égale à 1%_{w/v} et une note de 0 aux autres.

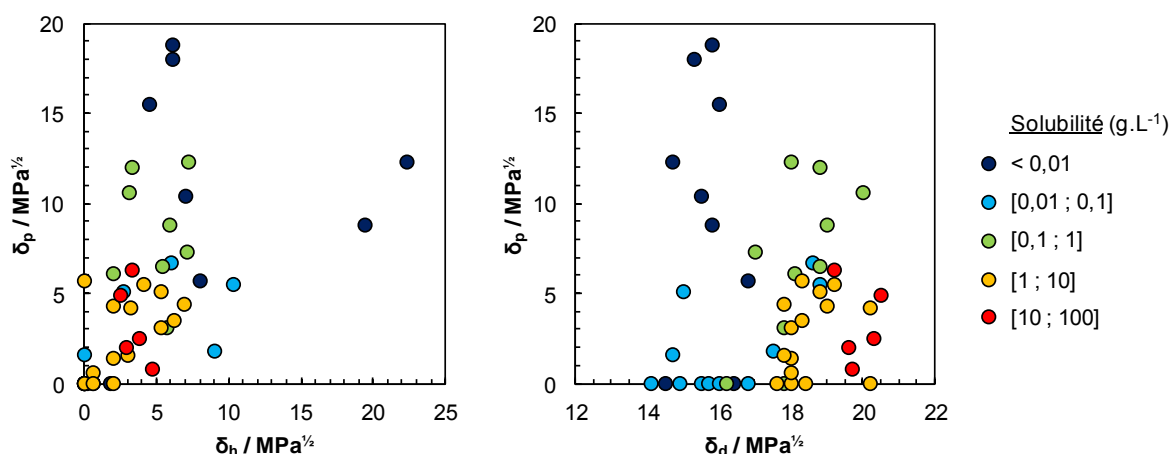


Figure 118. Représentation des 47 solvants utilisés par Ruoff²⁵⁵ pour l'évaluation de la solubilité du buckminsterfullerène dans les projections de l'espace de Hansen.

Les résultats obtenus sont repris dans le Tableau 58 et comparés à ceux proposés par Hansen lui-même²⁵³. Le calcul de la sphère à 1%_{w/v} permet d'obtenir des résultats similaires à ceux de Hansen tandis que le rayon de la sphère à 10%_{w/v} est confirmé. On remarque ici que la

contribution dispersive est particulièrement élevée tandis que les autres paramètres sont relativement faibles. En utilisant le formalisme de Tea³², on calcule ainsi pour la sphère à 1%_{w/v} la contribution relative des paramètres δ_d , δ_p et δ_h : 83%, 8% et 9%.

Tableau 58. Coordonnées de la sphère de solubilité du buckminsterfullerène (unité : MPa^{1/2}) calculées à partir des données de Ruoff et comparées à celles de la littérature.

| Méthode | δ_d | δ_p | δ_h | R |
|-----------------------------|------------|------------|------------|-----|
| Sphère à 10% _{w/v} | 20,4 | 3,6 | 5,3 | 3,2 |
| Sphère à 1% _{w/v} | 20,1 | 2,0 | 2,2 | 5,6 |
| Littérature ²⁵³ | 19,7 | 2,9 | 2,7 | 3,9 |

La prédominance du caractère dispersif par rapport aux composantes polaire et hydrogène est mise en évidence par la corrélation des valeurs de solubilité du C₆₀ avec leurs paramètres partiels de solubilité. La Figure 119 montre ainsi, en accord avec la littérature²⁵⁶, que les meilleurs solvants ont systématiquement des composantes polaire et hydrogène particulièrement faibles. Cependant cette condition n'est pas suffisante pour assurer une bonne solubilité du C₆₀. La solubilité semble, par contre, clairement guidée par la composante dispersive (Figure 119) : les solvants ayant les composantes dispersives les plus élevées tels que le 1-bromonaphtalène conduisent à une solubilité accrue. Cette conclusion doit être nuancée par l'occurrence de nombreuses exceptions à l'image du nitrobenzène qui est un moins bon solvant que la tétraline ($s = 0,8 \text{ mg.mL}^{-1}$ et $s = 16 \text{ mg.mL}^{-1}$ respectivement) malgré sa composante dispersive plus élevée ($\delta_d = 20 \text{ MPa}^{1/2}$ et $\delta_d = 19,6 \text{ MPa}^{1/2}$ respectivement). De fait, l'utilisation de COSMO-RS pour tenter de proposer une description idoine de la solubilité du buckminsterfullerène a été envisagée dans les paragraphes suivants.

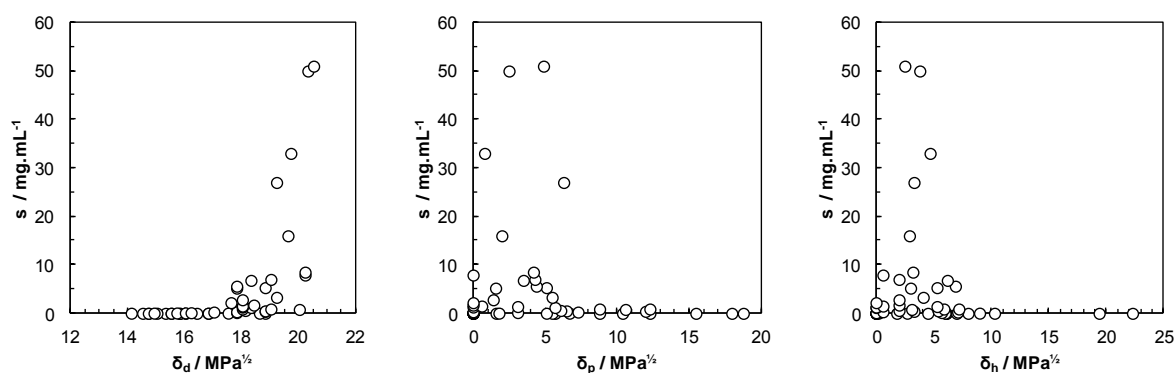


Figure 119. Solubilité du C₆₀ dans 47 solvants organiques en fonction de leurs paramètres de solubilité de Hansen.

3.3) Modélisation du C₆₀ avec COSMO-RS

La précision des prédictions de COSMO-RS⁹⁷ pour les potentiels chimiques de molécules simples est d'environ 0,3 kcal.mol⁻¹ et a récemment été évaluée à 0,46 kcal.mol⁻¹ pour certains aromatiques polycycliques²⁵⁷. Géométriquement, le C₆₀ peut être considéré comme un oligomère composé de 4 motifs, chaque motif comprenant 3 pentagones pour 5 hexagones. Par conséquent, l'erreur typique applicable à un motif est multipliée par 4 pour la molécule. Localement, on peut même considérer chaque atome de carbone comme étant équivalent : ainsi la moindre erreur sur la modélisation d'un atome de carbone sera-t-elle répercutée avec un facteur 60. D'autre part, le buckminsterfullerène se situe entre l'échelle moléculaire (10⁻¹⁰ m) et celle des nanoparticules (10⁻⁸ m), soit environ un facteur de taille et donc d'erreur d'environ 10. De fait, la symétrie et la taille du C₆₀ sont susceptibles d'induire une incertitude comprise entre 1,84 et 4,6 unités de log s. Il sera donc crucial de modéliser le C₆₀ le plus finement possible.

Une première modélisation du buckminsterfullerène a été réalisée en dessinant la molécule sous ArgusLab à partir de sa structure cristallographique et en effectuant une optimisation sur COSMOtherm au niveau BP-TZVP sous le paramétrage C30_1301. Elle permet d'obtenir le σ -profil représenté en rouge dans la Figure 120. Il est similaire à celui de Peukert²⁵⁸, unique référence bibliographique disponible à ce jour sur l'utilisation de COSMO-RS pour la modélisation du buckminsterfullerène. Le C₆₀ offre un cas rare où l'on obtient une molécule creuse qui possède deux surfaces. La première, extérieure, correspond à la surface de Van der Waals qui interagit avec les solvants. La seconde, intérieure à la molécule, se traduit par l'apparition d'un maximum local du σ -profil à -0,007 e.Å⁻² (Figure 120 – ligne rouge). Cette surface interne est prise en compte dans le calcul des interactions par COSMO-RS alors qu'elle ne contribue pas à la solubilité puisqu'aucun solvant ne peut entrer à l'intérieur du fullerène.

Pour éliminer la surface interne, l'étape d'optimisation a été réalisée par lignes de commandes dans le script de Turbomole. En particulier, à la fin des calculs BP-TZVP, la fonction *contcav* est introduite pour éliminer la cavité intérieure indésirable. Les deux vues de l'intérieur du C₆₀, Figure 120, permettent de constater le succès de l'opération ; les polygones verts représentant les segments utilisés par COSMO-RS pour les calculs ultérieurs. Cette nouvelle modélisation permet ainsi d'obtenir un σ -profil constitué d'un pic unique et étroit centré autour des densités de charge nulles (Figure 120 – ligne bleue). L'examen de ce σ -profil révèle aussi que la molécule de C₆₀ ne ressemble pas aux aromatiques classiques, caractérisés par un dédoublement du pic central. Ce σ -profil est en accord avec l'observation par Schürer²⁵⁸ de la proximité entre le C₆₀ et les oléfines, et de la conclusion de Chen²⁵⁹ qui exclue toute « super-aromaticité » ou même aromaticité du C₆₀.

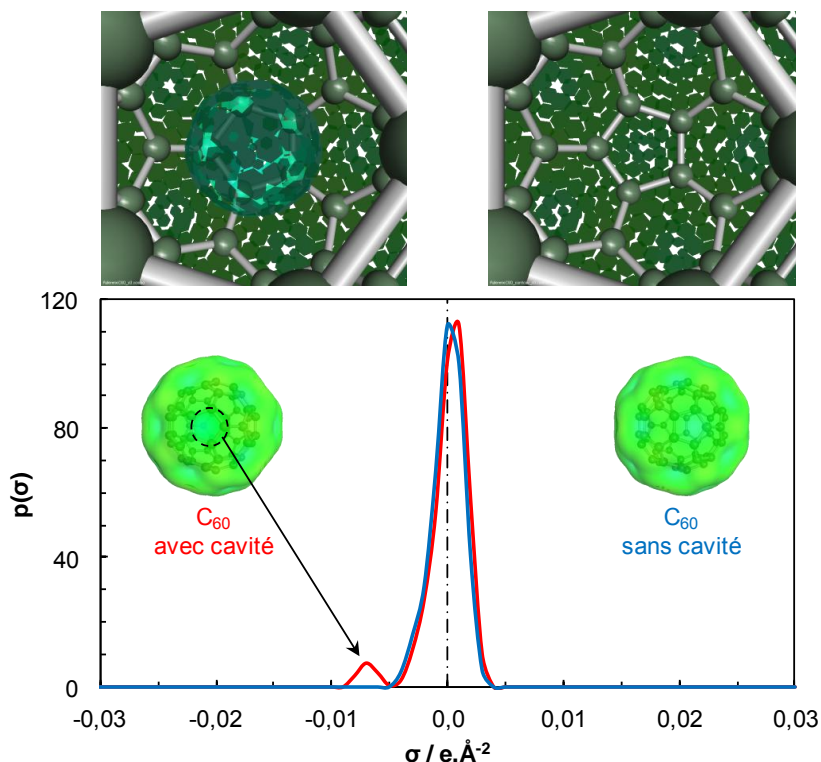


Figure 120. Vue de l'intérieur du C₆₀ avec (gauche) et sans (droite) cavité interne et σ -profils correspondants en rouge et en bleu. Les éléments de surface utilisés pour les calculs ultérieurs sont représentés dans les deux images du haut par les petits hexagones de couleur verte.

La forme du σ -profil du C₆₀ intermédiaire entre celui de l'hexane – alcane très peu polaire – et celui du perfluorocyclohexane – halogénoalcane le plus apolaire – est révélatrice d'une très forte apolarité (Figure 121). Cette observation est en contradiction avec les paramètres de Hansen ($\delta_p = 2,9 \text{ MPa}^{1/2}$) et permet de rappeler que l'approche pragmatique de Hansen ne repose pas sur une démarche purement physico-chimique mais sur un ajustement empirique aux résultats expérimentaux. L'approche de Hansen et COSMO-RS se recourent cependant pour prédire de faibles performances solubilisantes des solvants les plus polaires vis-à-vis du C₆₀.

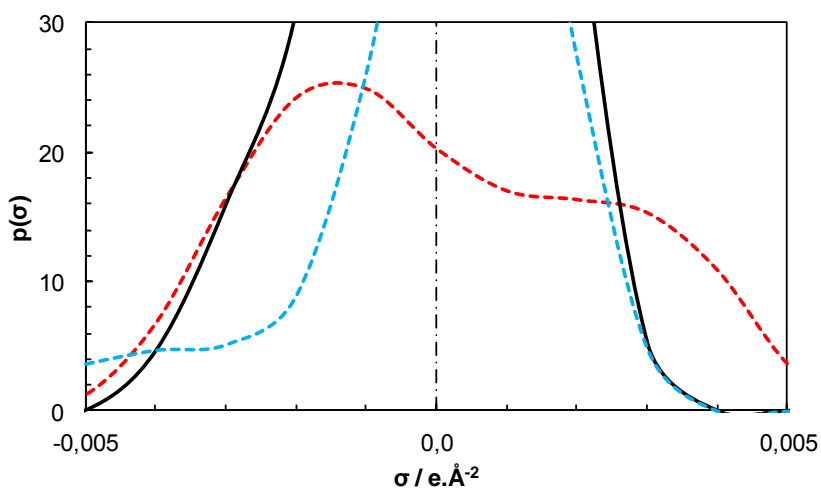


Figure 121. Agrandissement du σ -profil du buckminsterfullerène (ligne noire) par comparaison avec le n-hexane (pointillés rouges) et le perfluorocyclohexane (pointillés bleus).

3.4) Calcul de la solubilité du C₆₀ par l'approche COSMO-RS

La prédiction de la solubilité du C₆₀ dans les solvants organiques à l'aide de COSMO-RS a été envisagée selon deux voies différentes. La première approche, théorique, cherche à améliorer progressivement la qualité de la prédiction en augmentant le niveau de calcul utilisé sur COSMO-RS. La seconde approche, pragmatique, développe une stratégie de comparaison et d'ajustement des valeurs calculées à quelques valeurs de solubilité typiques.

3.4.1) Amélioration de la cohérence prédictive par affinage du niveau de calcul

- **Présentation des niveaux de calcul disponibles dans COSMOtherm**

Les structures électroniques obtenues avec COSMOtherm s'appuient sur la méthode DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) qui postule que l'énergie électronique totale, $E(\rho)$, d'un système peut être décrite sous la forme d'une somme de fonctions (Équation 79)²⁶⁰.

$$E(\rho) = T(\rho) + E^{Ne}(\rho) + J(\rho) + E^{XC}(\rho)$$

Équation 79.

Où

$T(\rho)$: fonctionnelle « énergie cinétique des électrons »

$E^{Ne}(\rho)$: fonctionnelle « énergie d'attraction électron-noyau »

$J(\rho)$: fonctionnelle coulombienne des « interactions classiques électron-électron »

$E^{XC}(\rho)$: fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient les « interactions électron-électron non classiques »

$E^{XC}(\rho)$, le dernier terme, est le plus difficile à décrire dans le cadre de la DFT. L'énergie d'échange et de corrélation, E^{XC} , est scindée en deux composantes (Équation 80), l'une d'échange (E^X) associée aux interactions des électrons de même spin, l'autre de corrélation (E^C) associée aux électrons de spin opposé ; ces termes étant fonctions de la densité électronique ρ .

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho)$$

Équation 80.

Le logiciel COSMOtherm utilise une fonctionnelle de Becke-Perdew (BP). Cette fonctionnelle est dérivée de l'approximation généralisée des gradients qui consiste à introduire une dépendance de l'énergie sur le gradient de la densité, en plus de la densité électronique elle-même : cette dépendance permet de décrire la densité électronique non pas comme uniforme mais comme possédant une variation spatiale²⁶¹. Le calcul réalisé dans COSMOtherm s'appuie toujours sur la fonctionnelle d'échange de Becke²⁶² et la fonctionnelle de corrélation de Perdew^{263,264}, le niveau de calcul variant selon la base choisie.

Les fonctions de bases, appelées orbitales atomiques, définissent l'ensemble des orbitales moléculaires. Elles peuvent être utilisées seules ou en combinaisons, permettant une finesse de représentation différente et donc un niveau de calcul plus ou moins élevé. Ces fonctions sont de deux types : orbitales de Slater ou orbitales gaussiennes. Ces dernières sont celles utilisées par COSMO mais également dans la plupart des autres modèles *ab initio* car leur forme mathématique permet de les combiner facilement, ce qui facilite le calcul pour des molécules réelles²⁶⁵. Les 3 principales bases de COSMOtherm sont SVP, TZVP et TZVPD-FINE :

- La base SVP (**S**plit **V**alence **P**olarization) s'appuie sur la base minimale, c'est-à-dire celle qui associe une seule fonction par orbitale atomique de cœur, et double les orbitales atomiques de valence. Cette base est complétée par une fonction de polarisation qui permet de tenir compte d'une modification de la forme de la densité électronique autour d'un noyau et donc de décrire les effets de polarisation électronique²⁶⁶. Cette base permet une grande rapidité de calcul mais une représentation médiocre de la densité électronique à proximité et à grande distance du noyau. Dans COSMOtherm, le niveau de calcul BP-SVP est associé à une segmentation simple de la surface de Van der Waals : les résultats sont de faible qualité mais permettent le screening de molécules nombreuses.
- La base TZVP (**T**riple **Z**eta **V**alence with **P**olarization) triple le nombre d'orbitales atomiques conférant ainsi une meilleure description de la répartition électronique²⁶⁷. La polarisation, comme dans la base SVP, consiste en l'ajout d'orbitales de type p pour l'hydrogène et d'orbitales de types d pour les gros atomes. Elle constitue le standard des calculs COSMO²⁶⁸ en alliant un temps raisonnable de calcul, une bonne qualité de description orbitalaire et une segmentation simple de la surface de Van der Waals.
- La base TZVPD-FINE (**T**riple **Z**eta **V**alence with **P**olarization, **D**iffuse fonctions and **F**INE cavity construction) correspond à la base TZVP à laquelle est ajoutée une fonction diffuse qui permet de décrire la modification de la densité électronique à longue distance²⁶⁹. L'ajout d'une fonction diffuse offre une amélioration quantitative des calculs de structures électroniques²⁷⁰. La surface de Van der Waals est très finement segmentée par des polygones plus fins qui améliorent l'uniformité de la couverture.

Les performances des combinaisons fonctionnelles-bases utilisées dans COSMOtherm sont qualitativement résumées dans le Tableau 59.

Tableau 59. Performances associées aux trois principaux niveaux de calcul implémentés dans COSMOtherm.

| Niveau de calcul | Qualité de la base | Finesse du pavage | Rapidité de calcul |
|------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| BP-SVP | + | ++ | +++ |
| BP-TZVP | ++ | ++ | ++ |
| BP-TZVPD-FINE | +++ | +++ | + |

▪ Prédiction de la solubilité du C₆₀ au niveau BP-TZVP

Les prédictions de solubilité du buckminsterfullerène, exprimées en fraction molaire x , ont été réalisées au niveau standard (BP-TZVP) et au niveau le plus élevé (BP-TZVPD-FINE avec la paramétrisation C30_1401 – nommé « FINE14 » par la suite) et sont données Figure 122. Les résultats au niveau standard sont qualitativement et quantitativement médiocres. En effet, ce niveau n'est pas le plus fin (Tableau 59) et l'erreur répercutée s'avère donc considérable du fait des effets de taille et de symétrie. Le niveau FINE14 sera pris pour référence pour la suite en raison des meilleurs résultats qu'il offre par rapport à la méthode standard (Figure 122). Cependant, les prédictions sont très dispersées ($R^2=0,73$) et quantitativement non satisfaisantes. Différentes améliorations sont donc testées successivement dans les paragraphes suivants.

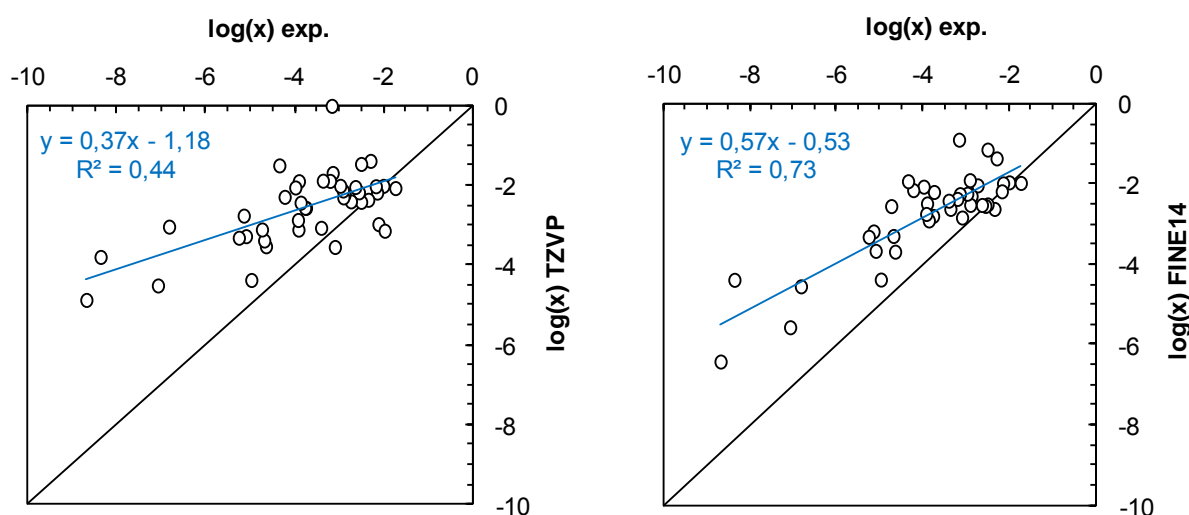


Figure 122. Comparaison des solubilités expérimentales du C₆₀ avec les solubilités prédites par COSMO-RS au niveau BP-TZVP (gauche) et au niveau BP-TZVPD-FINE14 (droite).

▪ Introduction de l'indice de réfraction

Le buckminsterfullerène, on l'a vu, est une molécule riche en électrons, ce qui lui confère une forte polarisabilité. Localement, la distribution électronique peut donc être déformée et le champ électrique microscopique diffère alors du champ électrique macroscopique par une correction proportionnelle à α , la polarisabilité du milieu²⁰. La polarisabilité est reliée à l'indice de réfraction n par l'équation de Lorentz-Lorenz (Équation 81) où N est le nombre de molécules par unité de volume. La connaissance de l'indice de réfraction du soluté permet donc d'améliorer le calcul des interactions électrostatiques ce qui devrait améliorer la qualité des prédictions.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha$$

Équation 81.

L'indice de réfraction du C₆₀ varie selon les auteurs mais la valeur de 2,2 semble être la plus communément partagée^{247,271}. Cette valeur a été introduite dans COSMOtherm grâce à l'association d'un fichier .vap au fichier .cosmo du buckminsterfullerène. Par défaut, COSMOtherm fait l'approximation pour les solides d'un indice de réfraction égal à 2. L'influence de l'indice de réfraction sur les énergies d'interaction du buckminsterfullerène au niveau BP-TZVPD-FINE14 est reportée dans le Tableau 60.

Tableau 60. Energies d'interaction (en kcal.mol⁻¹) du buckminsterfullerène selon l'indice de réfraction choisi.

| n^2 | H_{int} | H_{MF} | H_{HB} | H_{vdw} |
|-------|-----------|----------|----------|-----------|
| 2,0 | -16,01 | 4,39 | 0 | -20,41 |
| 2,2 | -15,95 | 4,48 | 0 | -20,43 |

L'énergie totale d'interaction, H_{int} , change très peu. La valeur pour les liaisons hydrogène H_{HB} reste nulle, en accord avec la structure moléculaire. La principale différence vient de l'énergie électrostatique, H_{MF} , qui montre que la partie électrostatique des interactions avait été sous-estimée. Une légère différence est visible pour l'énergie des interactions de Van de Waals, H_{vdw} , car l'introduction de l'indice de réfraction modifie la manière dont les segments sont en contact. L'introduction de l'indice de réfraction dans le calcul conduit à une très légère amélioration de la corrélation (Figure 123).

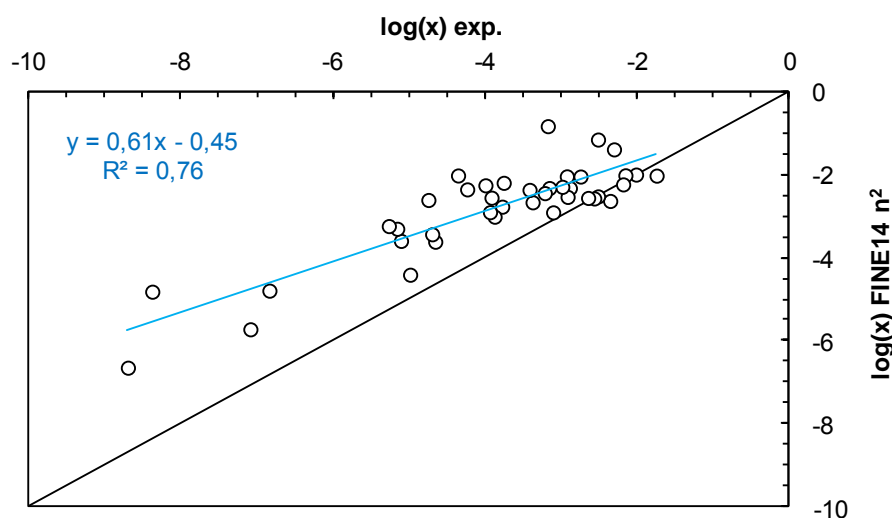


Figure 123. Comparaison des solubilités expérimentales du C₆₀ avec les solubilités prédites par COSMO-RS au niveau BP-TZVPD-FINE14 prenant en compte l'indice de réfraction.

▪ Amélioration du traitement de la polarisabilité

Dans COSMO-RS, l'énergie électrostatique est exprimée selon l'Équation 82 où f_{pol} est un facteur de réduction prenant en compte la polarisabilité électronique du solvant d'après Onsager²⁷². f_{pol} vaut approximativement 0,6 ce qui correspond environ au cas typique $\epsilon = n^2 = 2$ rencontré pour les solvants organiques. σ et σ' sont les densités de charges locales de

polarisation de deux segments en interaction, calculés avec un rayon moyen de 0,5 Å. σ^\perp et $\sigma^{\perp'}$ sont les composantes orthogonales associées aux valeurs σ moyennées par un rayon plus grand (1 Å). Ces descripteurs rendent compte de l'inhomogénéité locale de la densité de charge de polarisation. Cependant, f_{pol} ne dépend ni du solvant, ni du soluté.

$$E_{misfit}(\sigma, \sigma^\perp; \sigma', \sigma^{\perp'}) = \frac{\alpha_{misfit}}{2} f_{pol} \cdot (\sigma + \sigma') [(\sigma + \sigma') + f_{corr}(\sigma^\perp + \sigma^{\perp'})]$$

Équation 82.

Une modification a été apportée dans une nouvelle version de COSMOtherm en développement afin de prendre en compte le changement de l'énergie électrostatique avec la polarisabilité moléculaire. Ainsi, la fonction f_{pol} a-t-elle été redéfinie pour refléter les différences de polarisabilité électronique entre différentes molécules selon l'Équation 83 où n^2 et n'^2 sont les carrés des indices de réfraction de deux molécules en contact et f_{pol}' un préfacteur ajustable. Cette nouvelle conception permet donc de tenir compte des interactions de Debye. Par défaut, la valeur n^2 est estimée par COSMOtherm à l'aide d'un modèle QSPR. Grâce à cette nouvelle équation, l'énergie électrostatique est réduite pour les molécules les plus polarisables ($n^2 > 2$) alors qu'elle est augmentée dans le cas contraire.

$$f_{pol} = f_{pol}^0 - f_{pol}'(n^2 + n'^2 - 4)$$

Équation 83.

Cette version de COSMO-RS en cours de développement, notée ici FINE14 n^2 mc, a été testée dans le cas de la solubilité du C_{60} en introduisant la valeur 2,2 pour indice de réfraction grâce à la création d'un fichier .vap. Les résultats sont présentés Figure 124 et montrent une nette amélioration des prédictions. Le coefficient de corrélation est augmenté, grâce à l'amélioration notable du traitement des solvants les moins performants du point de vue de la solubilité.

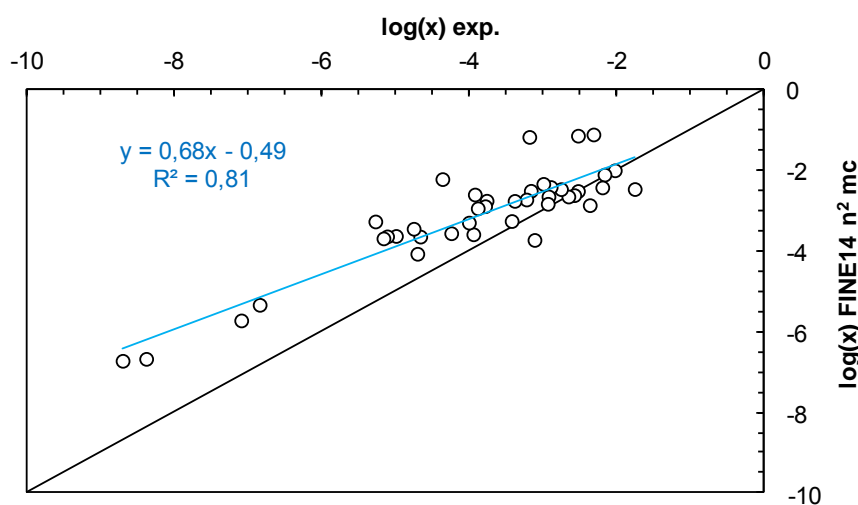


Figure 124. Comparaison des solubilités expérimentales du C_{60} avec les solubilités prédites par COSMO-RS au niveau BP-TZVPD-FINE14 n^2 mc, en tenant compte de l'indice de réfraction et d'une correction de l'énergie électrostatique.

▪ Bilan des prédictions de solubilité du C₆₀

La droite de corrélation a été choisie comme indicateur de la qualité de la prédiction. Deux informations principales y sont attachées : le coefficient de corrélation R^2 indicatif de la qualité intrinsèque du niveau de calcul et la pente dont une valeur proche de 1 signifie une qualité prédictive quantitative. Ces deux données sont reprises dans la Figure 125 afin de comparer les performances des différentes modélisations réalisées. Comme attendu, le niveau BP-TZVP est systématiquement moins performant que la base BP-TZVPD-FINE. Le passage du niveau de calcul standard au niveau de calcul plus fin est en effet assorti d'une augmentation de la pente de 0,2 unité logarithmique et d'une amélioration de la corrélation d'environ 0,2. L'introduction de l'indice de réfraction apporte une réelle amélioration physico-chimique en donnant une information sur la polarisabilité de la molécule. Appliqué à la base BP-TZVP ou BP-TZVPD-FINE, il permet une légère amélioration de la pente de la régression ainsi que du coefficient de corrélation. Enfin, l'utilisation d'une nouvelle expression de l'énergie électrostatique (dans la version en développement de COSMOtherm) permet d'accéder à une qualité de prédiction correcte. Bien que la pente, 0,68, reste trop faible pour que les prédictions soient quantitativement satisfaisantes, le coefficient de corrélation, supérieur à 80%, permet de conclure à la fiabilité du modèle.

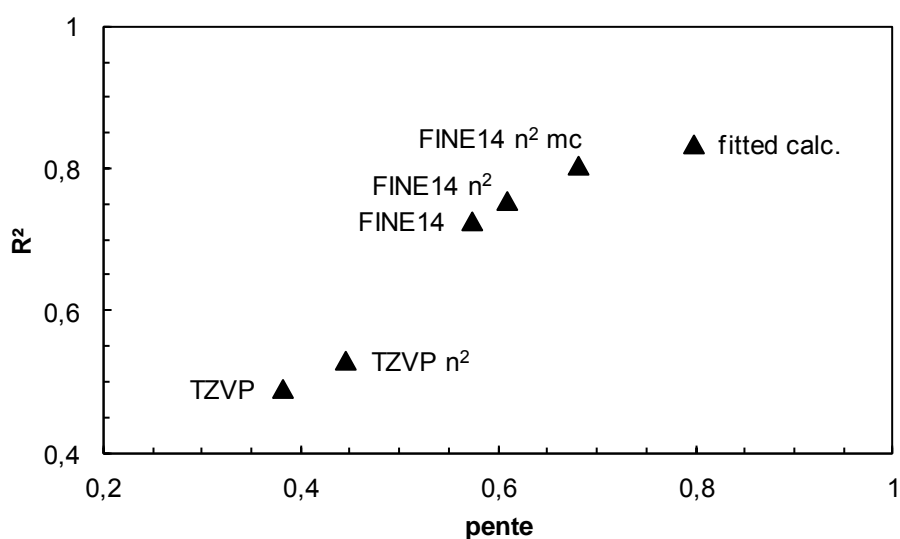


Figure 125. Coefficient de corrélation obtenu et pente de la régression pour chacun des niveaux de calcul testés. TZVP = calcul au niveau standard BP-TZVP. FINE14 = calcul au niveau élevé BP-TZVPD FINE dans sa version 2014. n^2 = introduction de la donnée « indice de réfraction ». mc = misfit correction apportée par la version en développement de COSMO-RS. fitted calc. = ajustement des prédictions sur des solubilités de référence (cf. section suivante).

3.4.2) Amélioration quantitative des résultats par l'introduction de solubilités de référence

L'utilisation du niveau de calcul le plus élevé combiné à l'introduction du facteur de polarisabilité permet d'obtenir une plus grande cohérence des résultats : les solubilités prédites suivent de manière assez homogène une droite de corrélation. Toutefois, les valeurs attendues par le calcul ne correspondent pas aux valeurs expérimentales. La taille nanométrique du C₆₀ et sa solubilité complexe autorisent le raffinement des prédictions par l'introduction de solubilités de référence selon une démarche analogue à celle de Loschen et Klamt²⁷³ et explicitée ci-après.

Comme nous l'avons vu dans la section 2.3.1 du chapitre 1, la solubilité (x_i , fraction molaire) d'un soluté X dans un solvant i est calculée à partir du potentiel chimique du soluté pur (μ_X^X) et du soluté en solution (μ_i^X) selon l'Équation 84.

$$\log_{10}(x_i) = \frac{\mu_X^X - \mu_i^X - \Delta G_{fus}^X}{RT \ln(10)}$$

Équation 84.

L'énergie libre de fusion (ΔG_{fus}) du C₆₀ est inconnue car il n'a pas d'état liquide identifié. Sa valeur peut être estimée à partir d'une ou plusieurs valeurs expérimentales de solubilité. Pour ne privilégier aucun solvant particulier, nous avons choisi quatre solvants de référence présentant des σ -potentiels très différents (Figure 126) : le toluène (solvant apolaire), le dichlorométhane (solvant halogéné asymétrique), le tétrahydrofurane (faiblement donneur d'électrons) et l'éthanol (solvant amphiprotique).

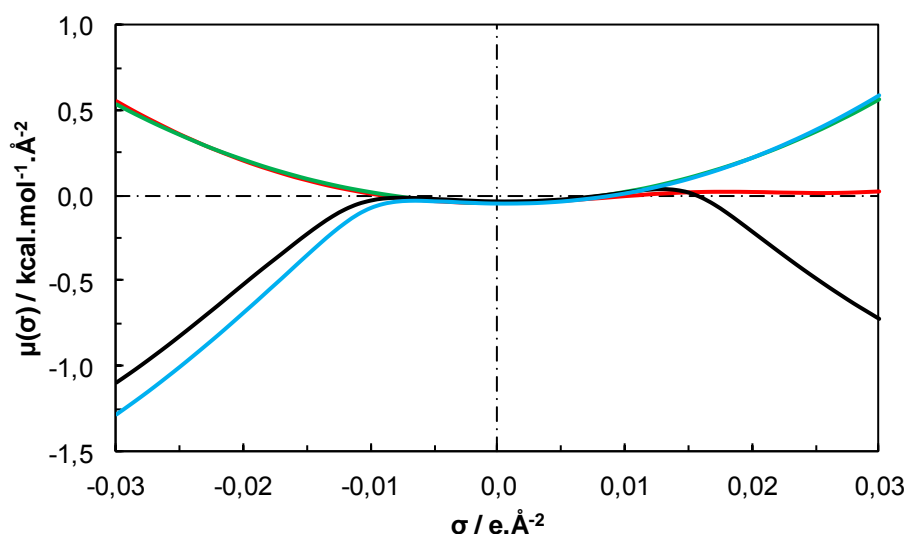


Figure 126. σ -potentiels du toluène (vert), du dichlorométhane (rouge), du tétrahydrofurane (bleu) et de l'éthanol (noir)

Tableau 61. Calcul de l'énergie libre de fusion, $\Delta G_{fus,i}$, pour les quatre solvants choisis comme référence, et de la correction associée, $\Delta\mu_{i,corr}^X$, à partir de leur solubilité publiée, x_i , et du potentiel chimique, μ_i^X , calculé par COSMO-RS.

| Solvant <i>i</i> | $\log_{10}(x_i)$ | μ_i^X (kcal.mol ⁻¹) | $\Delta G_{fus,i}$ (kcal.mol ⁻¹) | $\Delta\mu_{i,corr}^X$ (kcal.mol ⁻¹) |
|------------------|------------------|--|---|---|
| Dichlorométhane | -4,70 | -17,48 | 2,71 | -0,53 |
| Ethanol | -7,09 | -15,23 | 3,72 | 0,47 |
| Tétrahydrofurane | -5,16 | -18,00 | 3,86 | 0,61 |
| Toluène | -3,38 | -19,27 | 2,70 | -0,55 |

Ces quatre solvants de référence sont nommés *i* dans les équations suivantes. A partir des données de solubilité, on calcule ainsi l'énergie libre de fusion (4^e colonne du Tableau 61). Ces résultats permettent d'obtenir une valeur moyenne, $\langle \Delta G_{fus}^X \rangle$, de l'énergie libre de fusion (Équation 85) égale à 13,6 kJ.mol⁻¹. En adoptant l'estimation QSPR proposée par COSMOtherm (7,8 kJ.mol⁻¹), cette valeur aurait été sous-estimée de 43%.

$$\langle \Delta G_{fus}^X \rangle = \frac{1}{4} \cdot \sum_{i=1}^4 \Delta G_{fus,i}^X$$

Équation 85.

On définit une correction, $\Delta\mu_{i,corr}^X$, à apporter au potentiel chimique du soluté en solution comme étant la différence entre l'énergie libre de fusion trouvée à partir du solvant de référence *i* et l'énergie de fusion moyenne sur l'ensemble des solvants de référence (Équation 86). Les termes correctifs calculés sont repris dans le Tableau 61.

$$\Delta\mu_{i,corr}^X = \Delta G_{fus,i}^X - \langle \Delta G_{fus}^X \rangle$$

Équation 86.

Afin de prédire au mieux la solubilité du soluté *X* dans un nouveau solvant *j*, il faut déterminer le degré de similarité, w_{ij} , du solvant *j* avec les solvants *i* de référence. Ce facteur se calcule à partir de la différence entre les σ -potentiels selon l'Équation 87 dérivée des travaux de Thormann *et al.*²⁷⁴.

$$w_{ij} = \exp\left(-\sum_{\sigma_m=-0,02}^{\sigma_m=0,02} |\mu_j^X(\sigma_m) - \mu_i^X(\sigma_m)|\right)$$

Équation 87.

Le facteur de similarité est accentué par un coefficient de puissance *A* puis normalisé afin de définir la ressemblance relative c_{ij} du solvant *j* par rapport à chacun des solvants de référence *i* (Équation 88). Le coefficient *A* est choisi arbitrairement.

$$c_{ij} = \frac{w_{ij}^A}{\sum_i w_{ij}^A}$$

Équation 88.

Le terme correctif, $\Delta\mu_{j,corr}^X$, pour le potentiel chimique du soluté X dans le solvant j est alors obtenu par interpolation à l'aide de l'Équation 89.

$$\Delta\mu_{j,corr}^X = \sum_{i=1}^4 c_{ij} \Delta\mu_{i,corr}^X$$

Équation 89.

On accède ainsi à la solubilité x_j du soluté X dans le solvant j (Équation 90) :

$$x_j = \exp\left(\frac{\mu_X^X - \mu_j^X - \Delta\mu_{j,corr}^X - \langle\Delta G_{fus}^X\rangle}{RT}\right)$$

Équation 90.

Le facteur A utilisé dans l'Équation 88 permet d'exalter la différence entre les profils du solvant d'intérêt et des solvants de référence. Son influence sur la qualité des résultats a été étudiée selon deux critères : le coefficient de corrélation R^2 et la pente de la droite de corrélation. Plus la valeur de chacun de ces indicateurs est proche de 1, meilleure est la qualité des prédictions. Les résultats obtenus sont représentés Figure 127. Compris entre 0,837 pour $A = 1$ et 0,845 pour $A = 0,17$, le coefficient de corrélation ne connaît que peu de variation. Cette faible amplitude de variation s'explique par le fait que la procédure d'ajustement est focalisée sur les valeurs de solubilité et non pas sur la dispersion de ces valeurs. La pente, par contre, varie de façon notable, allant de 0,682 ($A = 0$) à 0,798 ($A = 1$), ce qui correspond à une amélioration globale des prédictions de solubilité de l'ordre de 18%. Par conséquent, la valeur 1 est choisie pour le paramètre A , donnant des performances accrues par rapport aux modèles non ajustés (Figure 125 - « fitted calc. »).

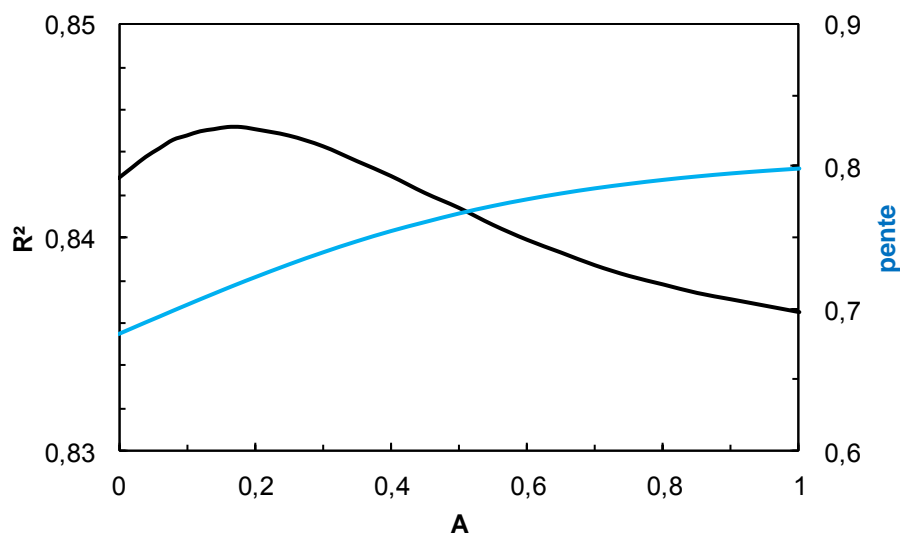


Figure 127. Variation du coefficient de corrélation (courbe noire) et de la pente de la droite de corrélation (courbe bleue) en fonction du paramètre A .

En appliquant cette procédure à l'acétone par exemple, on calcule un logarithme de la solubilité de -6,70, le résultat expérimental étant de -6,84 : on obtient donc un écart de 0,14 contre 1,5 sans ajustement ce qui correspond à une amélioration d'un facteur 10. L'amélioration est spectaculaire pour les alcools, les alcanes, les solvants azotés et les solvants halogénés les plus simples. Cette tendance n'est cependant pas systématique et l'on constate que les prédictions relatives aux solvants aromatiques et aromatiques polycycliques sont légèrement dégradées du fait de la ressemblance trompeuse calculée avec le dichlorométhane. L'allure générale des résultats est présentée Figure 128.

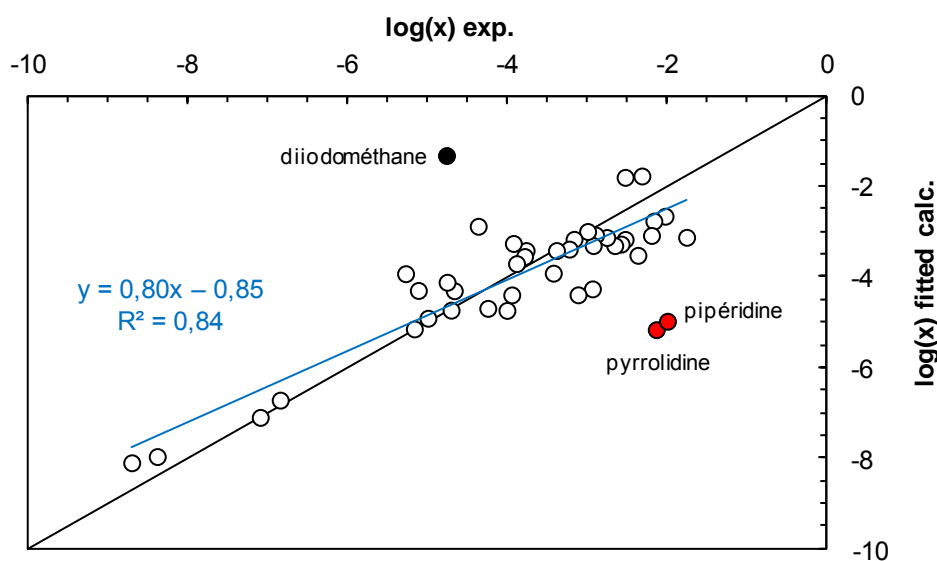


Figure 128. Comparaison des solubilités expérimentales du C₆₀ avec les solubilités prédites par COSMO-RS et ajustées à l'aide de quatre solubilités de référence.

3.4.3) Analyse des anomalies récurrentes

Certains solvants sont systématiquement mal prédits, quelque soit le niveau de calcul choisi, y compris lorsqu'il y a un ajustement des valeurs. La pipéridine et la pyrrolidine, identifiées par les points rouges dans la Figure 128 sont des « solvants réactifs »²⁴⁹ (cf. section 3.1). Ils n'ont pas uniquement une action solubilisante et peuvent s'associer au buckminsterfullerène. Ce phénomène supplémentaire explique pourquoi la solubilité vraie, prédite avec COSMO-RS, est très inférieure à la mesure expérimentale.

A l'inverse, la valeur prédite de solubilité du C₆₀ dans le diiodométhane (point noir, Figure 128) est très supérieure à celle mesurée. Le modèle COSMO-RS peine, en effet, à décrire le comportement des solvants très polarisables. L'examen de la σ -surface du diiodométhane générée par COSMO (Figure 129-gauche) montre l'existence d'anneaux jaunes caractéristiques.

On peut remarquer sur la Figure 129–droite que l'extrémité de l'atome d'iode sur la liaison carbone-iode présente une densité de charge σ négative (bleue) entourée par une zone neutre (verte) et suivie par la ceinture de charges σ positives (jaune). Centrée par rapport à l'axe carbone-iode, cette tâche bleue très caractéristique est appelée « σ -hole » dans la littérature et peut interagir avec des surfaces de densité $\sigma > 0$ impliquant des effets directionnels²⁷⁵. L'ordre de négativité des σ -holes (I > Br > Cl) est opposé à l'ordre des électronégativités (Cl > Br > I). Un phénomène d'association des molécules de diiodométhane est donc plausible.

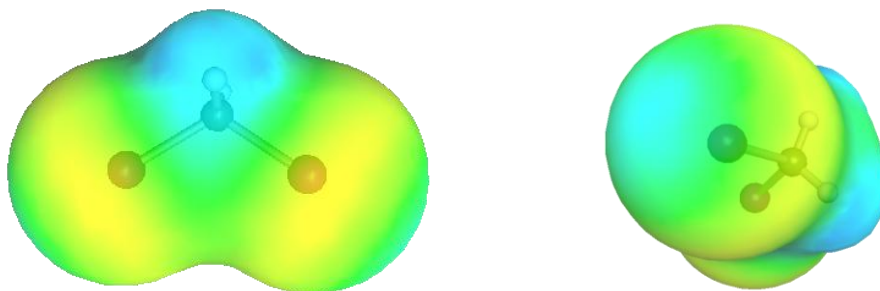


Figure 129. Deux vues de la σ -surface du diiodométhane.

Les principales interactions rencontrées pour les dihalométhanés sont des interactions de type halogène-halogène, hydrogène-halogène ainsi que les forces de dispersion²⁷⁶. Les interactions halogène-halogène sont directionnelles²⁷⁷ et la distance entre les deux atomes d'halogène peut être inférieure à la somme de leurs rayons de Van der Waals. De fait, la force de ces interactions est difficile à appréhender par la communauté scientifique²⁷⁸. La force de l'interaction halogène-halogène augmente dans l'ordre Cl < Br < I.

Ainsi, une association est-elle bien plus probable pour le diiodométhane que pour le dichlorométhane. Effectivement, les prédictions relatives au dichlorométhane sont concordantes avec les valeurs expérimentales (cf. Tableau 57).

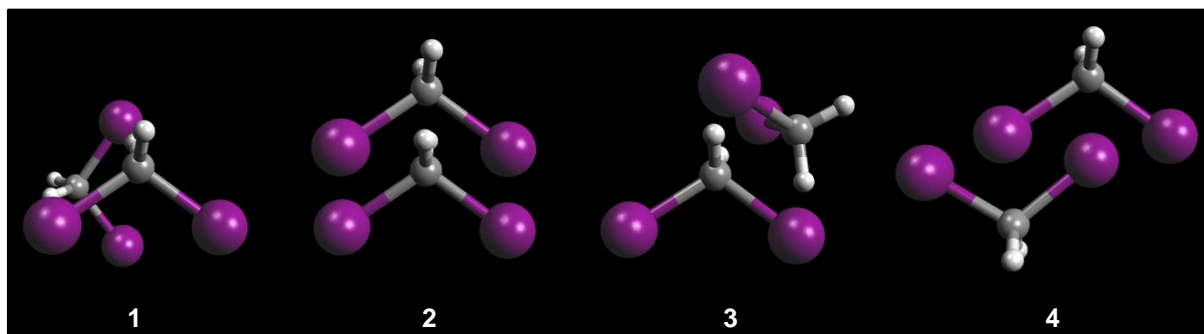


Figure 130. Dimères physiques du diiodométhane suggérés par la modélisation moléculaire.

Nous avons réalisé une étude par modélisation moléculaire pour analyser plus précisément si l'existence d'un dimère de diiodométhane était plausible. Les modélisations ont été réalisées sous MOPAC par méthode PM6 dans un milieu de constante diélectrique $\epsilon = 5,32$ (séquence de commande : MOPAC 2012 EF GNORM=0,100 MMOK GEO-OK EPS=5,32 NSPA=92 AUX PM6-DH2X). L'enthalpie de formation, H_f , de l'association entre deux molécules de diiodométhane est ainsi calculée (Tableau 62). Dans le cas de référence, les deux molécules n'interagissent pas et l'enthalpie calculée est de 50,76 kcal.mol⁻¹ (2 x 25,38). Quatre associations ont été trouvées conduisant à une enthalpie de formation inférieure à l'état de référence. Celles-ci sont représentées schématiquement dans la Figure 130.

Tableau 62. Enthalpie de formation de dimères potentiels du diiodométhane et différence d'enthalpie par rapport à deux molécules de diiodométhane non associées.

| Structure | H_f (kcal.mol ⁻¹) | ΔH_f (kcal.mol ⁻¹) |
|---------------|---------------------------------|--|
| Diiodométhane | 25,38 | |
| Dimère 1 | 45,29 | -5,5 |
| Dimère 2 | 45,76 | -5,0 |
| Dimère 3 | 46,01 | -4,8 |
| Dimère 4 | 40,48 | -10,3 |

Le différentiel d'enthalpie, ΔH_f , par rapport à l'état de référence est donné dans le Tableau 62. Les quatre valeurs négatives suggèrent que les quatre structurations présentées dans la Figure 130 sont plausibles. Néanmoins, le dimère n°4 est nettement plus stable d'après les calculs. D'après cette analyse, on peut donc suggérer que le diiodométhane à l'état liquide peut s'auto-associer (cas n°4 de la Figure 130) devenant de fait moins efficace pour solubiliser le C₆₀, ce qui explique la différence considérable entre la solubilité monomoléculaire prédite et celle effectivement mesurée.

4) Création de composantes acide et basique de Lewis

4.1) Importance des interactions acido-basiques de Lewis

Les interactions acide-base permettent de rationaliser l'exothermicité de certains mélanges de solvants comme le chloroforme et l'acétone (Figure 131-a). De même, elles offrent une explication simple de l'effet hydrophobe qui conduit à la non-miscibilité de l'eau et du n-hexadécane : l'eau évite l'alcane de façon à maintenir ses liaisons acide-base (Figure 131-b). Enfin, la Figure 131-c représente le cas où deux molécules ont une acidité et une basicité similaires, à l'image du méthanol et de l'éthanol, ce qui permet de les substituer l'une l'autre dans le réseau de liaisons hydrogène d'où un comportement très proche de celui d'une solution idéale. De façon surprenante, ce type d'interactions à l'état liquide n'est pas réellement pris en compte dans l'approche de Hansen^{124,279,280}. Par exemple, le calcul d'une distance entre l'acétone et le chloroforme de 8,7 MPa^{1/2} ne laisse en rien présager leur complémentarité et l'exothermicité lors du mélange. L'importance des interactions hydrogène dans les phénomènes de cohésion des liquides et de solubilisation des solutés est pourtant connue depuis longtemps. On peut citer la classification établie par Pimentel et McClellan²⁸¹ en 1960 qui distingue les solvants selon leur caractère donneur de proton (ex. : chloroforme), accepteur de proton (ex. : méthylal, benzaldéhyde, acétone), donneur/accepteur de proton (ex. : éthanol, eau, acide acétique, butylamine), non-donneur/non-accepteur de proton (ex. : hexane, sulfure de carbone).

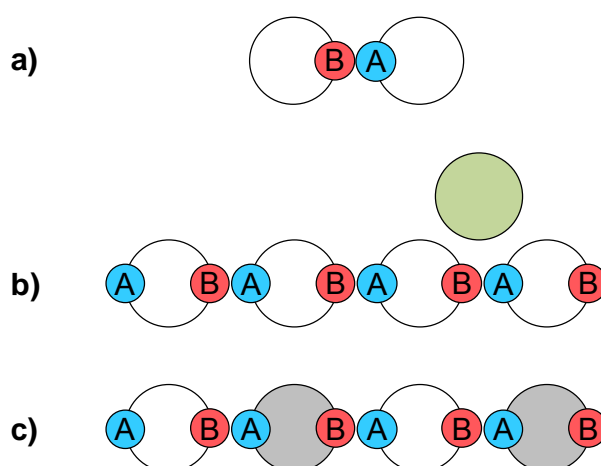


Figure 131. Schématisation de quelques cas typiques d'interactions acido-basiques avec l'exemple (a) de l'interaction d'un acide avec une base, (b) de l'absence d'interaction entre deux molécules lorsque l'une d'entre elles s'auto-associe et (c) et d'une solution proche de l'idéalité constituée de deux molécules ayant une acidité et une basicité similaires (d'après Elliott⁹⁴).

Afin de rationaliser la prise en compte des liaisons hydrogène, il est nécessaire de rappeler que celles-ci sont un cas particulier d'interaction acide-base de Lewis où l'accepteur d'électron est un acide de Brønsted dont l'hydrogène est capable de s'approcher au plus près de la base conduisant à des énergies de liaison plus fortes²⁸². Ainsi faut-il séparer acidité et basicité au sens de Lewis. Ces considérations ont déjà été énoncées par le modèle MOSCED (**MO**dified **S**eparation of **C**ohesive **E**nergy **D**ensity)^{51,52} en 1984, souvent considéré comme la nouvelle forme des paramètres de Hansen mais paradoxalement très peu utilisé voire méconnu (30 références sur Scifinder). La composante δ_h y est scindée en une contribution acide et une contribution basique. Cette méthode, relativement satisfaisante bien que peu pratique⁹⁴, repose sur un ajustement mathématique des paramètres effectué sur plus d'une centaine de solvants⁵², limitant ainsi le réel pouvoir prédictif du modèle MOSCED pour des solvants inconnus.

Les paramètres d'Abraham, plus utilisés (> 300 références sur Scifinder), présentés en 1993 distinguent eux aussi l'acidité et la basicité⁷⁸. Ces 5 paramètres constituent probablement la base de descripteurs la plus représentative de la dimensionnalité de l'espace des solvants⁷⁹. Il est ainsi possible d'exprimer une propriété donnée (Pr.) du soluté comme une combinaison linéaire de ces descripteurs (Équation 91) avec les coefficients c , e , s , a , b et v à déterminer par régression sur des données expérimentales. E représente l'excès de réfraction molaire (obtenu par l'intermédiaire de l'indice de réfraction), S est la polarisabilité (mesurée par chromatographie), V est le volume molaire, A l'acidité et B la basicité.

$$\log(Pr.) = c + eE + sS + aA + bB + vV$$

Équation 91.

Le modèle MOSCED et les paramètres d'Abraham s'appuient sur des valeurs quantitatives d'acidité et de basicité qui classent relativement la force des acides ou des bases par rapport à des composés de référence. Pour mesurer l'acidité, par exemple, on peut mélanger la pyridine avec de l'acétone, du benzène, du chloroforme et de l'acide acétique. Les molécules les plus acides se lieront plus fortement à l'atome d'azote de la pyridine ce qui aura pour conséquence de déplacer le pic d'absorption en ultraviolet de façon plus importante permettant une classification relative. Les paramètres issus des méthodes solvatochromiques, en particulier, popularisées par Kamlet et Taft^{283,284} ou encore Reichardt²⁸⁵ sont généralement admis comme descripteurs pertinents pour l'acidité et la basicité.

Par ailleurs, COSMO-RS est également capable de prédire les interactions acido-basiques comme nous avons pu le voir avec le cas de la solubilisation de l'avobenzène par le chloroforme (section 2.2.1 du chapitre 2). De tels effets sont identifiables par la complémentarité des σ -profils des molécules mais peuvent, nous allons le voir, aussi être quantifiés.

4.2) Calcul de l'acidité et de la basicité au sens de Lewis avec COSMO-RS

COSMO-RS quantifie la capacité d'un solvant à interagir comme donneur ou accepteur d'hydrogène. L'énergie de liaison hydrogène du contact entre un segment donneur et un segment accepteur, dont la surface de contact est a_{eff} , est obtenue à partir des densités de charge $\sigma_{donneur}$ et $\sigma_{accepteur}$. Une liaison hydrogène ne peut s'établir que si les segments sont de polarité opposée, et suffisamment forte. De plus, l'énergie de liaison hydrogène augmentant avec la polarité du donneur et de l'accepteur, COSMO-RS l'estime⁸⁷ selon l'Équation 92 :

$$E_{HB}(\sigma, \sigma') \cong a_{eff} c_{HB}(T) \min \left(0; \min(0; \sigma_{donneur} + \sigma_{HB}) \max(0; \sigma_{accepteur} + \sigma_{HB}) \right)$$

Équation 92.

La liaison hydrogène impose des contraintes fortes sur la distance et l'orientation des atomes ce qui a pour effet de provoquer une perte considérable d'entropie. L'ampleur de cette perte dépend de la température et est prise en compte dans l'Équation 92 grâce au coefficient c_{HB} . La valeur σ_{HB} à partir de laquelle devient plausible une liaison hydrogène est d'environ 0,009 e.Å⁻² avec de légères variations selon le degré de précision souhaité⁷⁷. Ces « liaisons hydrogène » selon COSMO-RS sont en fait des interactions acide-base de Lewis.

Klamt définit, plus généralement, un indicateur relatif de l'acidité A^X et de la basicité B^X de Lewis d'une molécule X par le calcul de l'aire sous le σ -profil au-delà de la limite σ_{AB} selon l'Équation 93 et l'Équation 94 respectivement⁸⁶.

$$A^X = \int p^X(\sigma) f_{acide}(\sigma) d\sigma$$

Équation 93.

$$B^X = \int p^X(\sigma) f_{base}(\sigma) d\sigma$$

Équation 94.

Les fonctions f_{acide} (Équation 95) et f_{base} (Équation 96) permettent de ne sélectionner que la partie adéquate du σ -profil, et correspondent conceptuellement aux deux branches des courbes de σ -potentiels. Ces fonctions sont les mêmes, quelque soit la molécule étudiée.

$$f_{acide}(\sigma) = \begin{cases} 0 & \text{si } \sigma > -\sigma_{AB} \\ -\sigma - \sigma_{AB} & \text{si } \sigma \leq -\sigma_{AB} \end{cases}$$

Équation 95.

$$f_{base}(\sigma) = \begin{cases} 0 & \text{si } \sigma < \sigma_{AB} \\ \sigma - \sigma_{AB} & \text{si } \sigma \geq \sigma_{AB} \end{cases}$$

Équation 96.

Le logiciel COSMOtherm permet d'obtenir 4 valeurs différentes pour A^X et B^X qui dépendent de la valeur choisie pour la limite σ_{AB} , comme indiqué dans le Tableau 63. Dans la terminologie de COSMOtherm, A^X est nommé HB_{don} et B^X , HB_{acc} . Certains auteurs tels que Stefanis et Panayiotou⁷⁰ font le choix de travailler avec le couple A_3/B_3 . Fidèles aux recommandations de

l'équipe en charge du développement de COSMO-RS²⁸⁶, nous choisissons le couple A_2/B_2 , soit $\sigma_{AB} = \pm 0,01 \text{ e.Å}^{-2}$.

Tableau 63. Limites de densité de charges (en e.Å^{-2}) au-delà desquelles des interactions acide-base sont plausibles.

| | A_1 / B_1 | A_2 / B_2 | A_3 / B_3 | A_4 / B_4 |
|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $ \sigma_{AB} (\text{e.Å}^{-2})$ | 0,008 | 0,010 | 0,012 | 0,014 |

La démarche est illustrée ici sur le cas du 1,4-dioxane dont le σ -profil est présenté dans la Figure 132. Grâce à ses deux oxygènes électro-donneurs très exposés, le 1,4-dioxane est une base de Lewis. La σ -surface du solvant fait clairement apparaître cette basicité par la présence de deux spots de couleur rouge vif. Ce caractère basique se traduit par le relief du σ -profil du dioxane dans la zone accepteur d'hydrogène, c'est-à-dire au-delà de $\sigma = 0,01 \text{ e.Å}^{-2}$. La fonction $f_{base}(\sigma)$, représentée en rouge dans la Figure 132, vaut 0 lorsque σ est inférieur à $0,01 \text{ e.Å}^{-2}$ et $\sigma - 0,01$ lorsque σ est supérieur ou égal à $0,01 \text{ e.Å}^{-2}$, comme indiqué dans l'Équation 96. Le produit du σ -profil avec $f_{base}(\sigma)$ permet de donner une importance accrue aux segments de la σ -surface ayant les densités de charges les plus fortes, et est représenté par la courbe bleue (Figure 132). Le calcul de l'aire sous la courbe du produit (surface bleutée de la Figure 132) selon l'Équation 94 donne alors la valeur de $B_2^{dioxane}$, ici égale à 7,6, conformément à la valeur fournie par COSMOTHERM.

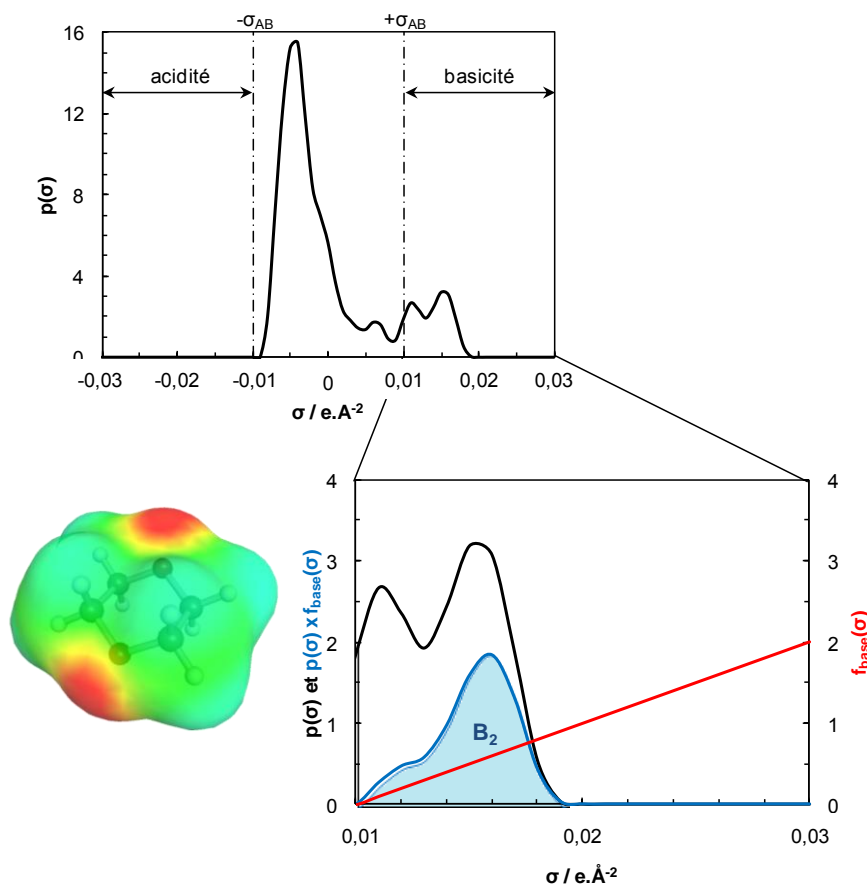


Figure 132. σ -profil (haut) du 1,4-dioxane (bas - gauche) et agrandissement (bas - droite) de la zone accepteur de liaison hydrogène avec la fonction f_{base} (rouge) et le produit (bleu) de f_{base} avec le σ -profil dont l'intégrale (aire bleutée) donne la valeur de B_2 .

4.3) Classification des acides et des bases

Les paramètres donneurs et accepteurs des 153 solvants usuels de la liste de Durand¹⁶ ont été calculés à l'aide de COSMOtherm (niveau BP-TZVP, paramétrage C30_1301), sont donnés dans le Tableau 64 et représentés Figure 133. Ce set comprend de nombreux solvants incapables d'établir des liaisons hydrogène tels que l'hexane ou le toluène et pour lesquels on retrouve donc $A_2 = B_2 = 0$. De nombreux solvants présentent un caractère de donneur d'électron quantifié grâce à B_2 , permettant ainsi une classification des solvants par basicité de Lewis relative. Le cyclohexane ($B_2 = 0,0$) n'a aucun caractère de donneur d'électron tandis que le 1,4-dioxane ($B_2 = 7,6$) présente une basicité importante. Cette propriété du dioxane est d'ailleurs souvent mise à contribution pour exalter la solubilité en milieu aqueux de composés pharmaceutiques très peu solubles dans l'eau pure. Parmi les molécules présentant uniquement un caractère acide, on retrouve des solvants chlorés tels que le chloroforme ($A_2 = 2,8$ et $B_2 = 0,0$) dont l'hydrogène porté par le carbone trisubstitué par trois atomes de chlore est particulièrement électro-déficient. Dans les autres cas, la différence de polarité entre l'hydrogène et l'hétéroatome qui le porte confère à la molécule un caractère amphiprotique, c'est-à-dire à la fois donneur et accepteur de liaison hydrogène. C'est le cas par exemple du méthanol ($A_2 = 3,3$ et $B_2 = 6,5$), de l'acide acétique ($A_2 = 5,5$ et $B_2 = 5,0$) ou encore de l'aniline ($A_2 = 3,0$ et $B_2 = 2,0$).

Les paramètres sont comparables pour des solvants proches. Ainsi, les alcools primaires linéaires ont-ils tous une acidité environ égale à 3,0 et une basicité environ égale à 6,2 : au volume molaire près, ces solvants sont des acides et des bases de Lewis très proches. De même les solvants monofonctionnels ont une acidité ou une basicité équivalente : c'est le cas par exemple des cétones (acétone, cyclopentanone, éthylméthylcétone ou encore carbinol de méthylisobutyle) et des amines tertiaires (triéthylamine et tributylamine). Toutefois, quelques solvants semblent mal classés à l'image du glycérol pour lequel la basicité calculée de 12,3 est similaire à celle de l'éthylènediamine (basicité : 11,6), ou la triéthylamine qui est prédite comme moins basique que l'acétate d'éthyle. Il semble en effet qu'une fonction f_{base} linéaire reflète mal la réalité. D'autre part, sur le plan pratique c'est plutôt la densité d'acidité ou de basicité qui importe pour déterminer la force des interactions acide-base. Nous allons voir plus loin que les données de la Figure 133 peuvent être rationalisées lorsqu'on y intègre le volume molaire.

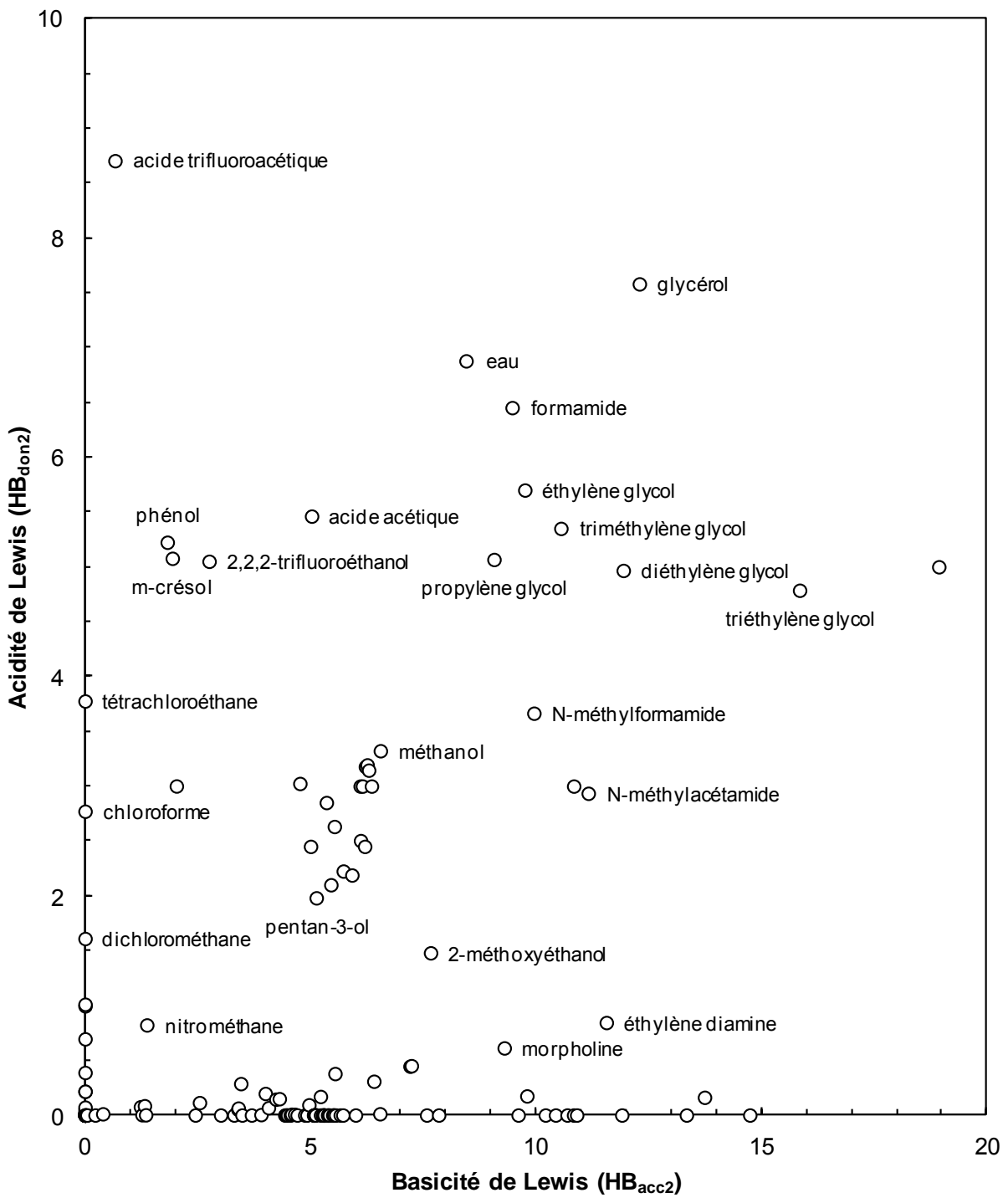


Figure 133. Positionnement de 153 solvants usuels en fonction de leur acidité et basicité de Lewis estimée via COSMOtherm.

Afin de discuter plus finement l'intérêt de cette approche, les calculs ont également été réalisés sur des acides et bases de Lewis classiques en chimie de synthèse. Le chlorure d'aluminium dont la très forte acidité de Lewis est mise à profit dans de nombreuses synthèses organiques telles que les réactions de Friedel et Crafts¹⁸ est utilisé ici à titre d'exemple pour valider la méthode. De la même façon que pour le dioxane (Figure 132), la molécule d' AlCl_3 a été dessinée sous Arguslab (v 4.0.1) puis traitée avec COSMOtherm afin de générer son σ -profil (Figure 134 - haut). La multiplication du σ -profil par la fonction f_{acide} définie par l'Équation 95 permet d'obtenir le profil d'acidité (Figure 134 - bas). L'intégration de la courbe obtenue (Équation 93) donne une valeur d'acidité $A_2 = 10,2$ supérieure à l'ensemble des valeurs calculées pour les solvants moléculaires de Durand dont le composé le plus acide, l'acide trifluoroacétique, présente une valeur $A_2 = 8,7$. Le chlorure d'aluminium est cependant un cas limite pour COSMO-RS dont la version actuelle est optimisée pour 9 atomes courants (H, C, N, O, F, S, Cl, Br et I) mais pas pour les métaux de transition (Fe, Cu, Co,...) et les métaux pauvres (Al, Sn, Pb,...).

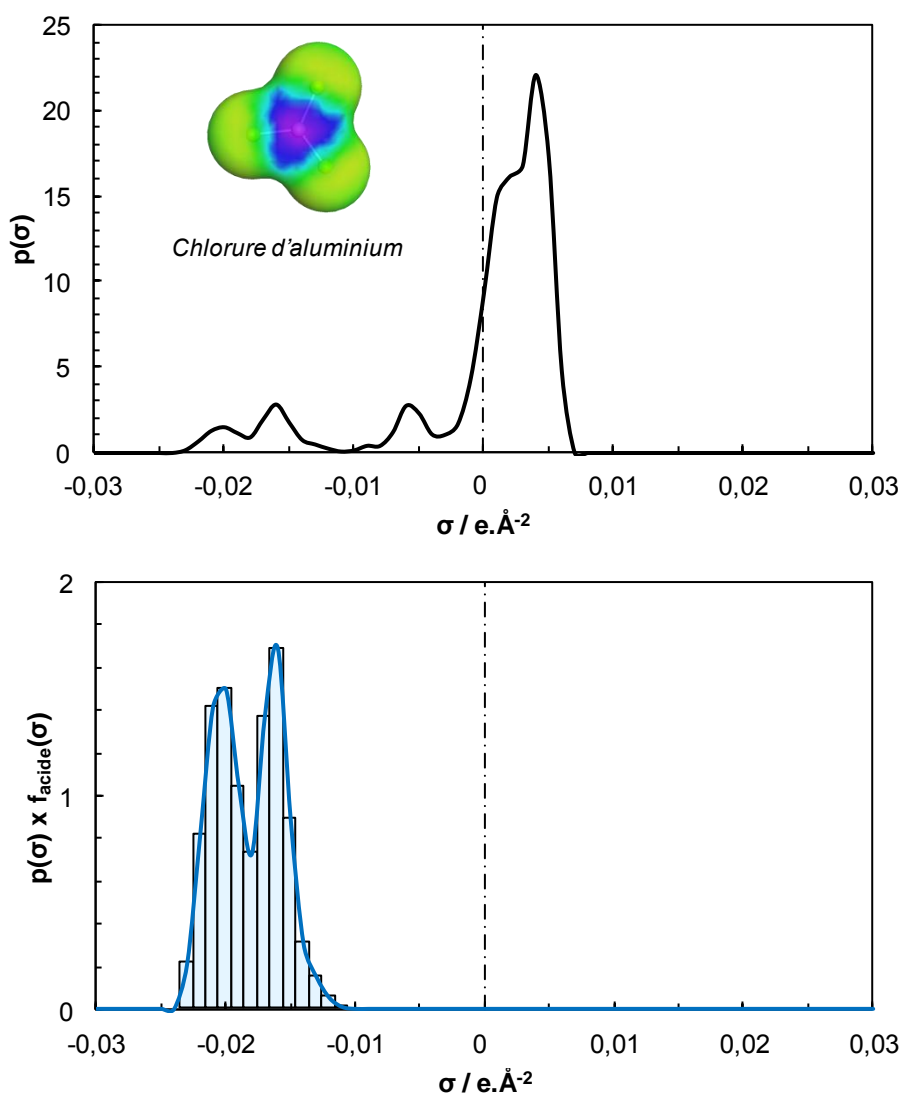


Figure 134. σ -profil du chlorure d'aluminium (haut) et construction de sa fonction d'acidité (bas).

Tableau 64. Valeur d'acidité (A_2) et de basicité (B_2) de 153 solvants organiques usuels triés par acidité croissante.

| Solvant | A_2 | B_2 | Solvant | A_2 | B_2 | Solvant | A_2 | B_2 | Solvant | A_2 | B_2 |
|---------------------|-------|-------|-------------------------|-------|-------|------------------------|-------|-------|----------------------|-------|-------|
| benzène | 0,0 | 0,0 | acétate de méthyle | 0,0 | 5,1 | acétophénone | 0,0 | 4,6 | pentan-3-ol | 2,0 | 5,1 |
| sulfure de carbone | 0,0 | 0,0 | pentan-3-one | 0,0 | 5,1 | iodobenzène | 0,0 | 0,0 | 2-méthylbutan-2-ol | 2,1 | 5,5 |
| tétrachlorométhane | 0,0 | 0,0 | carbonate de diéthyle | 0,0 | 5,2 | diphényléther | 0,0 | 0,4 | alcool ter-butylique | 2,2 | 5,9 |
| cyclohexane | 0,0 | 0,0 | propionate d'éthyle | 0,0 | 5,3 | acétylacetone | 0,0 | 6,5 | 2-butanol | 2,2 | 5,7 |
| cyclopentane | 0,0 | 0,0 | acétate de pentyle | 0,0 | 5,3 | bromobenzène | 0,0 | 0,0 | alcool furfurylique | 2,5 | 5,0 |
| cis-décaline | 0,0 | 0,0 | 3-méthylbutan-2-one | 0,0 | 5,3 | chlorobenzène | 0,0 | 0,0 | propan-2-ol | 2,5 | 6,2 |
| n-décane | 0,0 | 0,0 | acétate de butyle | 0,0 | 5,3 | fluorobenzène | 0,0 | 0,0 | cyclohexanol | 2,5 | 6,1 |
| n-heptane | 0,0 | 0,0 | acétate d'éthyle | 0,0 | 5,4 | 1,1,1-trichloroéthane | 0,0 | 0,0 | pentan-2-ol | 2,6 | 5,5 |
| n-hexane | 0,0 | 0,0 | 2,4,6-triméthylpyridine | 0,0 | 5,4 | butyronitrile | 0,1 | 3,4 | chloroforme | 2,8 | 0,0 |
| isooctane | 0,0 | 0,0 | pentan-2-one | 0,0 | 5,4 | propionitrile | 0,1 | 3,4 | alcool isobutylique | 2,9 | 5,4 |
| mésitylène | 0,0 | 0,0 | butan-2-one | 0,0 | 5,5 | anhydride acétique | 0,1 | 4,1 | N-méthylacétamide | 2,9 | 11,2 |
| n-octane | 0,0 | 0,0 | 2,4-diméthylpyridine | 0,0 | 5,5 | o-dichlorobenzène | 0,1 | 0,0 | butan-1-ol | 3,0 | 6,1 |
| n-pentane | 0,0 | 0,0 | tétrahydrofurane | 0,0 | 5,6 | nitrobenzène | 0,1 | 1,2 | propan-1-ol | 3,0 | 6,2 |
| styrène | 0,0 | 0,0 | cyclopentanone | 0,0 | 5,7 | nitroéthane | 0,1 | 1,3 | éthanol | 3,0 | 6,4 |
| tétrachloroéthylène | 0,0 | 0,0 | acétone | 0,0 | 5,7 | carbonate de propylène | 0,1 | 5,0 | 2-aminoéthanol | 3,0 | 10,8 |
| toluène | 0,0 | 0,0 | cyclohexanone | 0,0 | 6,0 | benzonitrile | 0,1 | 2,5 | aniline | 3,0 | 2,0 |
| m-xylène | 0,0 | 0,0 | 1,4-dioxane | 0,0 | 7,6 | formiate de propyle | 0,1 | 4,2 | alcool benzylique | 3,0 | 4,8 |
| o-xylène | 0,0 | 0,0 | 1,2-diméthoxyéthane | 0,0 | 7,8 | formiate d'éthyle | 0,1 | 4,3 | 3-méthylbutan-1-ol | 3,1 | 6,3 |
| p-xylène | 0,0 | 0,0 | DMF | 0,0 | 9,6 | DMSO | 0,2 | 13,7 | octan-1-ol | 3,2 | 6,2 |
| 1-chlorobutane | 0,0 | 0,0 | DMEU | 0,0 | 10,2 | diéthylamine | 0,2 | 5,2 | pentan-1-ol | 3,2 | 6,2 |
| 1-chloropropane | 0,0 | 0,0 | DMA | 0,0 | 10,4 | sulfolane | 0,2 | 9,8 | hexan-1-ol | 3,2 | 6,3 |
| 2-chloropropane | 0,0 | 0,0 | NMP | 0,0 | 10,7 | formiate de méthyle | 0,2 | 4,0 | méthanol | 3,3 | 6,5 |
| N,N-diméthylaniline | 0,0 | 0,0 | urée tétraméthyle | 0,0 | 10,8 | 1,1-dichloroéthylène | 0,2 | 0,0 | N-méthylformamide | 3,7 | 10,0 |
| cyclohexène | 0,0 | 0,2 | DEGDME | 0,0 | 10,9 | m-dichlorobenzène | 0,2 | 0,0 | tétrachloroéthane | 3,8 | 0,0 |
| éther dibenzylique | 0,0 | 2,4 | DEGDDE | 0,0 | 11,9 | acétonitrile | 0,3 | 3,5 | triéthylène glycol | 4,8 | 15,8 |
| tributylamine | 0,0 | 3,0 | TEGDME | 0,0 | 13,3 | pyrrolidine | 0,3 | 6,4 | diéthylène glycol | 5,0 | 11,9 |
| triéthylamine | 0,0 | 3,3 | HMPT | 0,0 | 14,7 | piperidine | 0,4 | 5,5 | tétraéthylène glycol | 5,0 | 18,9 |

| Solvant | A ₂ | B ₂ | Solvant | A ₂ | B ₂ | Solvant | A ₂ | B ₂ | Solvant | A ₂ | B ₂ |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------------|----------------|----------------|----------------------|----------------|----------------|-------------------------|----------------|----------------|
| benzoate d'éthyle | 0,0 | 3,5 | 2,6-diméthylpyridine | 0,0 | 5,1 | 1,2-dichloroéthane | 0,4 | 0,0 | 2,2,2-trifluoroéthanol | 5,1 | 2,8 |
| benzoate de méthyle | 0,0 | 3,7 | 4-picoline | 0,0 | 5,5 | n-butylamine | 0,4 | 7,2 | propylène glycol | 5,1 | 9,1 |
| 2,6-diméthylheptan-4-one | 0,0 | 4,4 | 1-bromobutane | 0,0 | 0,0 | n-propylamine | 0,5 | 7,2 | m-crésol | 5,1 | 1,9 |
| éther di-n-propylique | 0,0 | 4,5 | 3-picoline | 0,0 | 5,3 | morpholine | 0,6 | 9,3 | phénol | 5,2 | 1,8 |
| éther diisopropylique | 0,0 | 4,5 | bromoéthane | 0,0 | 0,0 | 1,1-dichloroéthane | 0,7 | 0,0 | triméthylène glycol | 5,4 | 10,6 |
| éther di-n-butylique | 0,0 | 4,5 | iodoéthane | 0,0 | 0,0 | nitrométhane | 0,8 | 1,4 | acide acétique | 5,5 | 5,0 |
| éther diéthylique | 0,0 | 4,6 | phénétole | 0,0 | 1,3 | éthylènediamine | 0,8 | 11,6 | éthylène glycol | 5,7 | 9,8 |
| 2,4-diméthylpentan-3-one | 0,0 | 4,7 | anisole | 0,0 | 1,3 | 1,2-dichloroéthylène | 1,0 | 0,0 | formamide | 6,5 | 9,5 |
| tert-butyl méthyl éther | 0,0 | 4,9 | benzaldéhyde | 0,0 | 3,9 | trichloroéthylène | 1,0 | 0,0 | eau | 6,9 | 8,4 |
| 3,3-diméthylbutan-2-one | 0,0 | 4,9 | pyridine | 0,0 | 5,1 | 2-méthoxyéthanol | 1,5 | 7,7 | glycérol | 7,6 | 12,3 |
| 4-méthylpentan-2-one | 0,0 | 5,1 | quinoline | 0,0 | 4,6 | dichlorométhane | 1,6 | 0,0 | acide trifluoroacétique | 8,7 | 0,7 |

Il existe de nombreuses théories plus ou moins empiriques pour appréhender l'acidité et la basicité : principe HSAB (**H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases) de Pearson²⁸⁷, paramètres solvatochromiques de Kamlet et Taft²⁸⁴, échelle de Christe et Dixon²⁸⁸ ou encore échelle de Drago²⁸⁹. Cette dernière est obtenue à partir de la mesure d'enthalpies de complexation en phase gazeuse ou dans des solvants apolaires, de séries d'acides et de bases de Lewis. Chaque acide (A) ou base (B) est caractérisé par 4 paramètres selon l'Équation 97.

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B$$

Équation 97.

E est lié aux interactions électrostatiques et C représente la capacité à établir une liaison covalente. Bien que semi-empiriques, ces paramètres permettent de quantifier la force des acidités et basicités de Lewis de nombreuses molécules²⁹⁰. Les paramètres proposés par Drago²⁹¹ pour 16 acides de Lewis classiques sont répertoriés dans le Tableau 65 et comparés à l'acidité déduite des calculs sous COSMOtherm. Pour décrire l'acidité dans son ensemble, on peut additionner les paramètres C_A et E_A : la somme constituera la valeur d'acidité de référence.

Tableau 65. Paramètres d'acidité par interactions covalentes (C_A) ou électrostatiques (E_A) proposés par Drago et acidités A_1 , A_2 , A_1^* et A_2^* dérivées de COSMO-RS.

| Acides de Lewis | CAS | C_A | E_A | C_A+E_A | A_1 | A_2 | A_1^* | A_2^* |
|---------------------------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|---------|---------|
| Thiophénol | 108-98-5 | 0,198 | 0,987 | 1,2 | 2,2 | 0,7 | 0,7 | 0,1 |
| Dioxyde de soufre | 7446-09-5 | 0,808 | 0,920 | 1,7 | 2,8 | 0,6 | 0,7 | 0,1 |
| Diiodure | 7553-56-2 | 1,000 | 1,000 | 2,0 | 1,9 | 0,5 | 0,5 | 0,1 |
| tert-Butanol | 75-65-0 | 0,300 | 2,040 | 2,3 | 3,4 | 2,1 | 2,1 | 1,0 |
| 1-Hydroperfluoroheptane | 375-83-7 | 0,226 | 2,450 | 2,7 | 5,2 | 3,0 | 2,7 | 1,1 |
| Pyrrole | 109-97-7 | 0,295 | 2,540 | 2,8 | 6,2 | 4,2 | 4,4 | 2,4 |
| Chloroforme | 67-66-3 | 0,159 | 3,020 | 3,2 | 4,7 | 3,0 | 2,7 | 1,2 |
| 2,2,2-Trifluoroéthanol | 75-89-8 | 0,451 | 3,880 | 4,3 | 8,3 | 5,4 | 6,3 | 3,6 |
| m-tert-Butylphénol | 585-34-2 | 0,387 | 4,060 | 4,4 | 6,9 | 5,0 | 6,1 | 3,7 |
| p-Crésol | 106-44-5 | 0,404 | 4,180 | 4,6 | 6,8 | 5,0 | 5,9 | 3,6 |
| p-Fluorophénol | 371-41-5 | 0,446 | 4,170 | 4,6 | 8,0 | 5,4 | 6,8 | 4,1 |
| Phénol | 108-95-2 | 0,442 | 4,330 | 4,8 | 7,1 | 5,2 | 6,3 | 3,9 |
| p-Chlorophénol | 106-48-9 | 0,478 | 4,340 | 4,8 | 8,3 | 5,7 | 7,1 | 4,4 |
| m-Fluorophénol | 372-20-3 | 0,506 | 4,420 | 4,9 | 8,6 | 6,0 | 7,5 | 4,6 |
| m-(Trifluorométhyl)phénol | 98-17-9 | 0,530 | 4,480 | 5,0 | 8,9 | 6,2 | 7,7 | 4,8 |
| Hexafluoroisopropanol | 920-66-1 | 0,623 | 5,930 | 6,6 | 14,2 | 10,5 | 12,7 | 7,8 |

$$f_{acide}(\sigma) = \begin{cases} 0 & \text{si } \sigma > -\sigma_{AB} \\ ((-\sigma - \sigma_{AB})^n) & \text{si } \sigma \leq -\sigma_{AB} \end{cases}$$

Équation 98.

Nous avons fait varier la valeur σ_{AB} entre 0,000 à 0,020 e.Å⁻² dans l'Équation 95 afin de déterminer la meilleure description de l'acidité de Lewis évaluée par le coefficient de corrélation

R^2 . La Figure 135 (droite, haut) permet de constater que les meilleures corrélations sont obtenues avec l'acidité A_2 ($\sigma_{AB} = 0,008 \text{ e.Å}^{-2}$) présentée dans les paragraphes précédents ainsi qu'avec l'acidité A_1 ($\sigma_{AB} = 0,010 \text{ e.Å}^{-2}$) de Klamt⁸⁷. Pour ces deux valeurs de σ_{AB} , la fonction f_{acide} a été dotée d'une puissance n (Équation 98) conférant une importance accrue aux densités de charges les plus négatives.

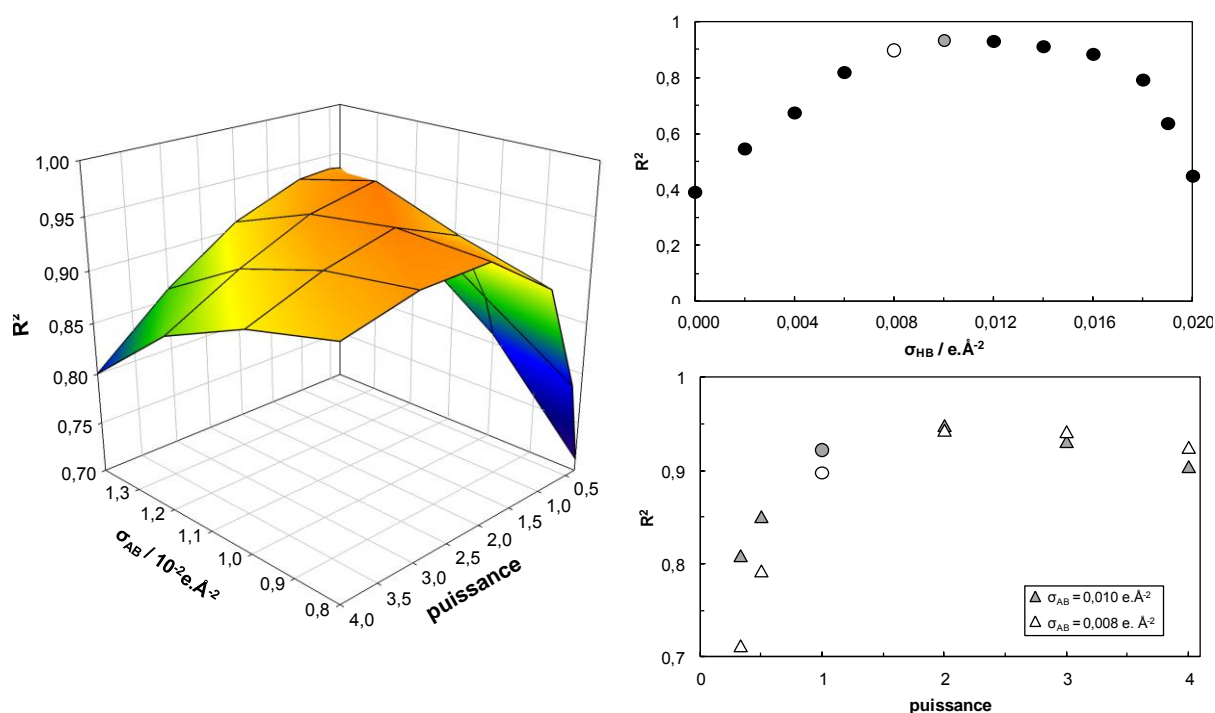


Figure 135. Variation de la qualité de corrélation entre acidité déduite de COSMO-RS et acidité de Drago (C_A+E_A) pour différentes valeurs de σ_{AB} et de puissances de la fonction f_{acide} .

Les résultats de la variation de la qualité de la corrélation en fonction de la puissance n affectée à f_{acide} sont présentés dans la Figure 135 (droite, bas). Les meilleures valeurs de R^2 sont obtenues lorsque la fonction f_{acide} est mise au carré. On définit donc un nouveau paramètre d'acidité A_2^* selon l'Équation 99, et qui d'après les différents essais proposés dans la Figure 135 représente au mieux l'acidité de Lewis. La corrélation entre A_2^* et l'acidité tirée des travaux de Drago²⁹¹ pour 16 solvants est présentée Figure 136, les valeurs numériques étant reprises dans le Tableau 65. Cette nouvelle façon d'appliquer COSMO-RS permet donc une classification des acides cohérente avec des résultats expérimentaux.

$$A_2^* = \int p^X(\sigma) \cdot (-\sigma - 1)^2 d\sigma \quad \forall \sigma \in [-0,03; -0,01 \text{ e.Å}^{-2}]$$

Équation 99.

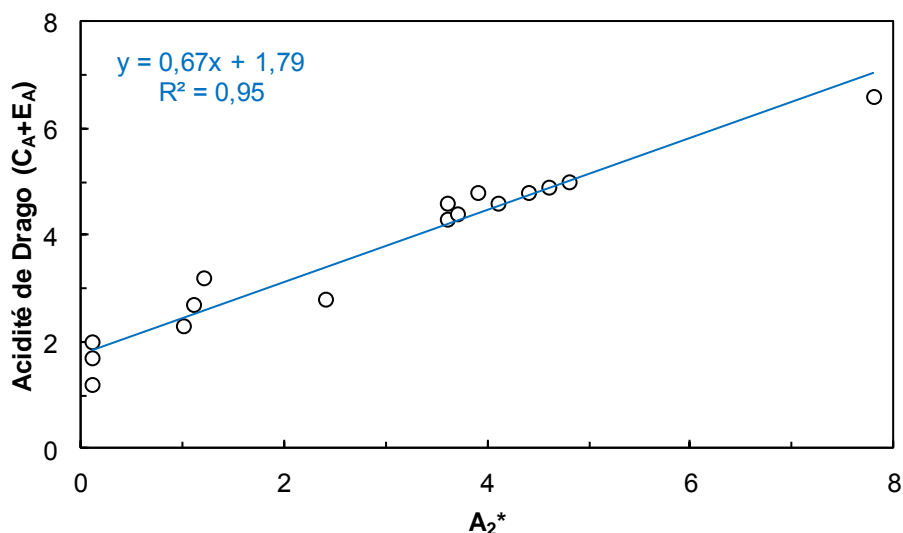


Figure 136. Corrélation entre l'acidité déduite de COSMO-RS et l'acidité de Drago pour 16 acides de Lewis.

Quelques uns des acides de Lewis ainsi caractérisés ont été placés sur une échelle d'acidité. Leur classement relatif prédit est cohérent avec leurs effets électroniques connus.

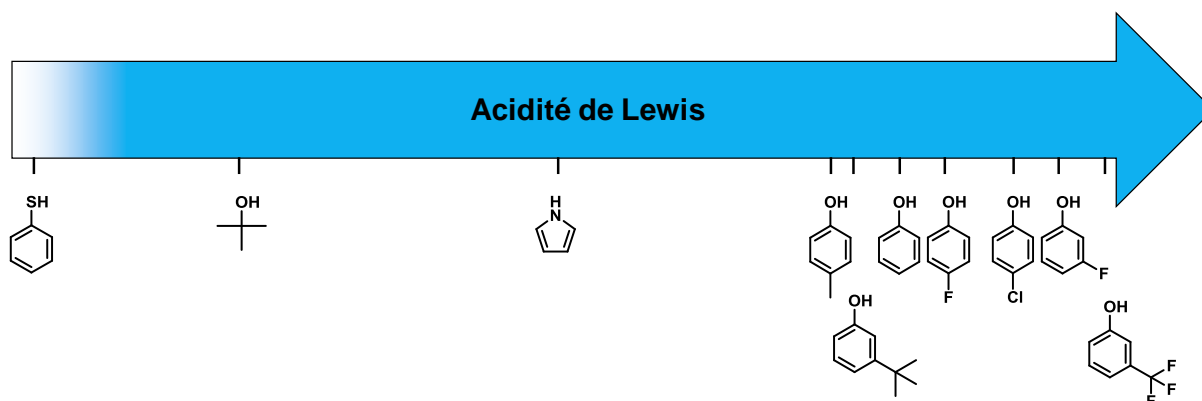


Figure 137. Positionnement relatif de 10 acides organiques dont l'acidité de Lewis a été prédite par COSMO-RS.

Nous avons remarqué dans le chapitre 1 (section 1.4.2) que les paramètres liés aux interactions polaire et hydrogène, δ_p et δ_h , n'étaient pas indépendants. De plus, le paramètre δ_h ne distingue pas les effets acido-basiques au sens de Lewis (*cf.* section 1.4.3 du chapitre 1). Après avoir calculé la contribution dispersive dans ce chapitre, nous proposons à présent d'attribuer le différentiel d'énergie aux interactions restantes, à s'avoir les interactions acide-base.

4.4) Vers des paramètres de solubilité acide-base

Le paramètre de Hildebrand, δ_H , représente la densité d'énergie de cohésion. Cette énergie comprend la composante dispersive. Le différentiel entre la composante dispersive et l'énergie de cohésion est attribué par Hansen aux forces de polarités et des liaisons hydrogène. Cependant, nous avons pu constater que ces deux derniers termes étaient corrélés. En outre, le terme des liaisons hydrogène doit être scindé en deux de manière à exprimer l'acidité et la basicité. Nous proposons donc un nouveau découpage du paramètre de Hildebrand selon l'Équation 100.

$$\delta_H^2 = \delta_d^2 + 2\delta_a\delta_b$$

Équation 100.

Cette expression est analogue à celle proposée par Elliott en 2010 et s'apparente donc au modèle SSCED (**S**implified **S**eparation of **C**ohesive **E**nergy **D**ensity)²⁹² qui est lui-même une simplification du modèle MOSCED. Cette expression permet de conserver la simplicité qui fait le succès du modèle de Hansen tout en corrigeant sa faiblesse de représentation des interactions hydrogène par la prise en compte des effets d'acidité (δ_a) et de basicité (δ_b). Ces termes permettent notamment de calculer le facteur k_{12} (Équation 101) représentatif des interactions de Lewis. Lorsque ce facteur est proche de 0 alors le mélange des molécules 1 et 2 pourra être considéré comme proche de l'idéalité. Une valeur négative indiquera un mélange favorable tandis qu'une valeur positive sera représentative d'une interaction défavorable.

$$k_{12} = \frac{(\delta_{a_2} - \delta_{a_1})(\delta_{b_2} - \delta_{b_1})}{4\delta_1\delta_2}$$

Équation 101.

Ce nouveau modèle pourrait donc constituer une alternative pertinente aux paramètres de Hansen fondé sur des arguments physico-chimiques cohérents. L'exemple de l'éthanol est proposé ici pour décrire la conception envisagée à l'issue de ce chapitre.

L'enthalpie de vaporisation de l'éthanol ($\Delta H_{\text{vap}} = 52,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et son volume molaire ($V_{\text{cavité}} = 69,9 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$) prédits par COSMO-RS permettent d'en déduire le paramètre de Hildebrand selon la formule du calcul de densité d'énergie de cohésion : $\delta_H = 26,7 \text{ MPa}^{1/2}$, la valeur publiée par Hansen étant de $26,5 \text{ MPa}^{1/2}$. La valeur de la contribution dispersive δ_d est de $15,8 \text{ MPa}^{1/2}$ selon Hansen est identique à celle déterminée à l'aide de la méthode du

COSMOmorphe ($\Delta H_{\text{vap}} = 19,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le COSMOmorphe). On a défini $2\delta_a\delta_b = \delta_H^2 - \delta_d^2$, donc $\delta_a\delta_b = 226,3$. Sachant que pour l'éthanol, COSMO-RS donne $A_2 = 3,0$ et $B_2 = 6,4$, la répartition sur donne $\delta_a = 72,4$ et $\delta_b = 153,9$.

Le même processus a été répété pour le pentan-1-ol. COSMO-RS permet de calculer les grandeurs $\Delta H_{\text{vap}} = 65,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $V_{\text{COSMO-RS}} = 135, \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la molécule, et $\Delta H_{\text{vap}} = 33,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour son COSMOmorphe. De fait, le pentan-1-ol est caractérisé d'après notre méthode par $\delta_H = 21,5 \text{ MPa}^{1/2}$ et $\delta_d = 15,1 \text{ MPa}^{1/2}$, en bon accord avec Hildebrand ($\delta_H = 21,9 \text{ MPa}^{1/2}$) et avec une certaine ressemblance avec Hansen ($\delta_d = 15,9 \text{ MPa}^{1/2}$). Sachant que l'étude du profil du pentan-1-ol donne $A_2 = 3,2$ et $B_2 = 6,2$, l'attribution du différentiel d'énergie permet de calculer $\delta_a = 39,9$ et $\delta_b = 77,3$.

Les valeurs d'acidité (respectivement $A_2 = 3,0$ et $A_2 = 3,2$) et de basicité (respectivement $B_2 = 6,4$ et $A_2 = 6,2$) issues de COSMO-RS sont comparables pour l'éthanol et le pentan-1-ol, ce qui ne reflète pas leurs propriétés physico-chimiques réelles. La relation proposée, Équation 100, permet d'introduire le volume molaire et de calibrer ces valeurs acide-base au différentiel entre énergie de cohésion et contribution dispersive. Cette opération permet ainsi de rendre compte du caractère acide et basique marqué pour l'éthanol ($\delta_a = 72,4$ et $\delta_b = 153,9$) et plus estompé par la longue chaîne carbonée du pentan-1-ol ($\delta_a = 39,9$ et $\delta_b = 77,3$). Des travaux plus systématiques sont envisagés afin d'évaluer tous les solvants usuels et construire ainsi l'équivalent rationalisé de la Figure 133.

5) Conclusions du chapitre 3

Grâce à l'appui de COSMO-RS, il est possible de prédire avec une excellente précision le paramètre de solubilité de Hildebrand, unique descripteur physico-chimique rigoureux des interactions à l'état liquide. La contribution dispersive a été réexaminée en exprimant les faiblesses du concept de l'homomorphe. Plusieurs stratégies ont été testées, mettant à profit les différents descripteurs issus de COSMO-RS. Deux d'entre elles remplissent une grande partie des conditions requises pour l'homomorphe : la méthode de la molécule verte et le COSMOMorphe. Le COSMOMorphe s'avère être la méthode la plus pertinente pour les molécules apolaires et peu polaires. Cependant cette méthode se heurte à des difficultés inattendues pour les molécules polaires. Pour celles-ci, l'approche de la molécule verte semble plus adaptée même si elle a besoin d'être encore affinée.

Le cas du buckminsterfullerène a été examiné pour évaluer les différentes approches imaginées pour la prédiction de la contribution dispersive. Néanmoins la complexité inattendue de cette molécule a conduit au développement d'autres stratégies pour décrire sa solubilité. Dans un premier temps, une procédure a été développée pour éliminer la σ -surface présente à l'intérieur du C_{60} . Une bonne corrélation entre les prédictions et les valeurs de solubilité a été obtenue grâce à l'utilisation du niveau de calcul le plus élevé (BP-TZVPD-FINE) modifié par une correction électrostatique et une donnée de polarisabilité. L'adéquation de ces prédictions avec les valeurs expérimentales de solubilité a ensuite été améliorée grâce à l'ajustement sur références multiples. L'ensemble de ces opérations permet d'obtenir une qualité de prédiction relativement satisfaisante compte tenu du volume nanométrique de la surface de Van der Waals du C_{60} .

Enfin, le cas des interactions acido-basiques au sens de Lewis a été traité à l'aide de COSMO-RS. Le principe de traitement des σ -profils a été explicité et sa bonne description de l'acidité a été vérifiée sur une série d'acides organiques. Nous avons par ailleurs déterminé certaines conditions permettant d'améliorer les calculs de COSMO-RS et les avons appliquées pour classer quelques solvants organiques selon leur acidité et leur basicité prédite. Ces travaux constituent la base d'une nouvelle expression du paramètre de Hildebrand selon un modèle inspiré du modèle SSCED d'Elliott.

CHAPITRE 4

Application au dégraissage des surfaces métalliques

Le marché des solvants industriels peut être schématiquement découpé en une dizaine de domaines d'application (Figure 138)⁹. Le dégraissage fait partie du secteur du nettoyage de surface qui représente 10% de la consommation annuelle (dont 5% en Europe, Figure 138)¹⁴⁵. Cependant, le dégraissage est également une opération de préparation indispensable dans le secteur des revêtements, des adhésifs et des produits domestiques et occupe donc une part de marché très significative.

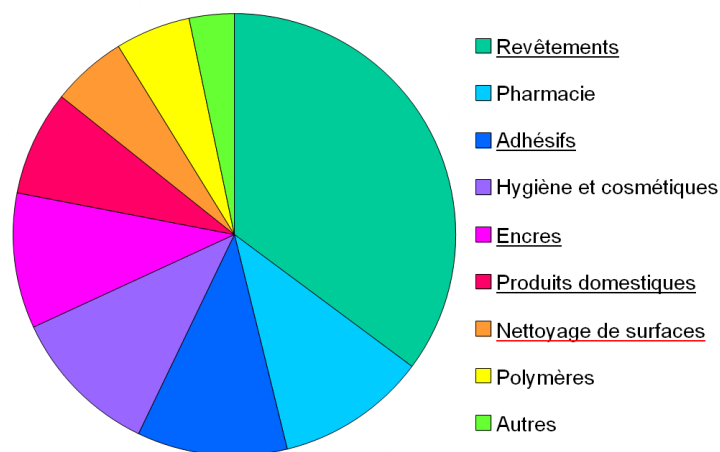


Figure 138. Principaux domaines d'application des solvants industriels²⁹³ en 2007. Les noms de secteurs soulignés correspondent à ceux où peuvent intervenir des opérations de dégraissage.

A l'instar de la plupart des secteurs industriels employant des solvants, le domaine des produits de nettoyage et de dégraissage des surfaces dures connaît de profonds changements. Pour en rendre compte, l'évolution de nombre d'articles et de brevets de 1920 à 2013 répondant au mot-clef « solvant degreasing » est reportée dans la Figure 139. A partir des années 1930 et jusque dans les années 1960, les solvants organochlorés et les compositions pétrochimiques connaissent un véritable âge d'or : avec un bon pouvoir solubilisant et une grande volatilité, ils permettent un nettoyage de surface rapide et efficace. Dès la fin des années 1960, la prise de conscience des risques de ces solvants pour la santé humaine mais également pour la couche d'ozone aboutit à la convention de Vienne de 1985 qui marque l'engagement international à limiter les produits pouvant porter atteinte à la couche d'ozone. Les années qui suivent sont caractérisées par une très forte activité de recherche (Figure 139, période de 1985 à 1995) dans le monde du dégraissage. L'avènement de la chimie verte, symbolisé par la formulation de ses 12 principes par Anastas et Warner⁶ en 1998, associé à la mise en œuvre de nouvelles réglementations en faveur du développement durable ont instauré une nouvelle dynamique de recherche dans le monde du dégraissage depuis 2000 principalement orientée selon deux axes : l'utilisation de solvants verts et le développement de formulations aqueuses. Ces deux aspects seront explorés dans ce chapitre.

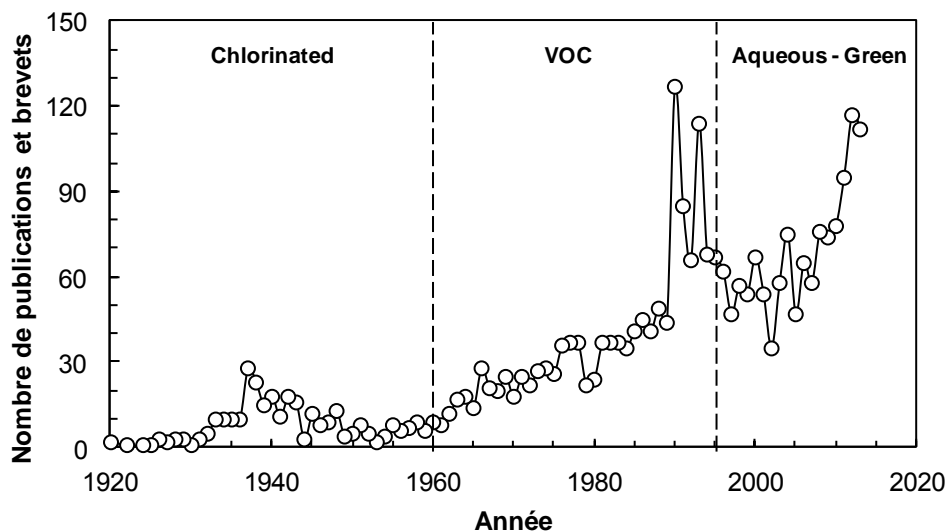


Figure 139. Evolution du nombre de publications (articles et brevets) répondant à la recherche "solvent degreasing" sur Scifinder, pour la période 1920-2013 et présentation des autres mots-clés associés.

1) Dégraissage et formulation : éléments bibliographiques

1.1) Généralités sur le dégraissage

1.1.1) Définition et mécanismes du dégraissage

Le dégraissage est défini²⁹⁴ comme étant un traitement chimique ou électrolytique qui a pour rôle de rendre physiquement propre une surface dure initialement souillée par une huile ou une graisse, ceci afin d'assurer le bon déroulement des opérations ultérieures. Le dégraissage est mis en œuvre dans de nombreux domaines (Figure 138) tels qu'en mécanique, aéronautique ou encore agroalimentaire. Bien que le dégraissage ne soit généralement pas considéré comme une étape à part entière dans les procédés industriels, les problématiques entourant le nettoyage de surface sont riches et complexes²⁹⁴. Le dégraissage se rapporte aux surfaces dures et implique généralement l'utilisation de solvants tandis que la détergence concerne les surfaces dites « molles » en mettant en jeu des bains aqueux et des tensioactifs.

L'appréciation de la propreté de surface est une notion relative à l'utilisation de la surface en question. Les domaines qui exigent la plus grande propreté de surface sont ceux pour lesquels un traitement de surface ultérieur est prévu (usinage, collage, montage, application d'une peinture ou d'un revêtement) ou pour lesquels une utilisation spécifique de la surface est

envisagée (composants microélectroniques). A l'inverse, d'autres surfaces telles que les pièces mécaniques (engrenages, chaînes) ne nécessitent pas le même niveau de qualité de dégraissage. Ainsi, la propreté d'une surface, et donc l'efficacité d'une formulation dégraissante, seront-elles évaluées vis-à-vis du seuil d'exigence de l'application visée qui doit être défini selon les besoins motivant l'opération de dégraissage²⁹⁵.

Deux mécanismes de dégraissage d'une surface sont généralement admis : la dissolution de la salissure ou son détachement par rolling-up. Généralement, la dissolution a lieu lorsque la formule est à base de solvants, tandis que le rolling-up est observé avec les formulations aqueuses. Au cours de la dissolution, la salissure est solubilisée à une vitesse qui dépend du pouvoir solubilisant de la formule, de la viscosité de la salissure et du dégraissant, de l'agitation du bain ainsi que de la température de l'opération. Ce phénomène peut être observé par les volutes de soluté se déployant dans la solution dégraissante (Figure 140).

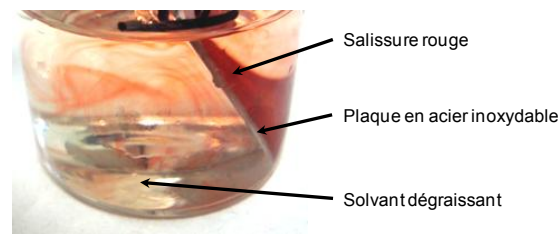


Figure 140. Solubilisation d'une graisse minérale (lubrifiant Renolit CAN2) colorée en rouge dans le laurate d'isoamyle.

Le mécanisme de rolling-up est observé dans les processus de détergence qui reposent sur l'action de tensioactifs en phase aqueuse assurant un effet de rolling-up et de solubilisation²⁹⁶. Le rolling-up correspond au détachement de la salissure du substrat sur lequel elle se trouvait, sous l'effet combiné d'une augmentation de l'angle de contact, θ , et d'une force mécanique. L'angle de contact et les forces s'exerçant sur la salissure sont représentés sur la Figure 141.

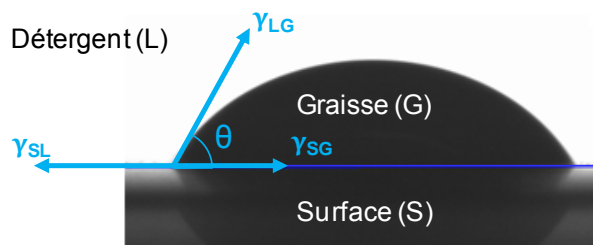


Figure 141. Observation au tensiomètre (Tracker, ITConcept) d'une goutte de salissure (G - lubrifiant Microcool 396+, Fuchs) mouillant partiellement une surface (S - plaque d'acier inoxydable) et représentation des trois tensions interfaciales agissant sur la ligne triple de contact surface - graisse - solvant.

Lorsqu'un tensioactif est présent dans l'eau, il s'adsorbe aux interfaces et modifie les propriétés de celle-ci en abaissant sa tension de surface. De fait, les tensions interfaciales entre

la phase aqueuse (bain détergent) et la salissure grasse (γ_{LG}) et entre la phase aqueuse et le substrat (γ_{SL}) vont diminuer tandis que la tension interfaciale substrat-salissure (γ_{SG}) reste inchangée. Le bilan des forces est ainsi modifié et l'angle de contact résultant, θ' , augmente : $\theta' > \theta$. Ce phénomène associé à la poussée d'Archimède est facilité par l'agitation du milieu et permet le détachement de la gouttelette de salissure du substrat (Figure 142).

Si l'angle de contact est compris entre 90 et 180°, l'enlèvement de la salissure par rolling-up est total²⁹⁷. Un exemple de ce phénomène tiré de Kolev *et al.*²⁹⁸ est présenté Figure 142.

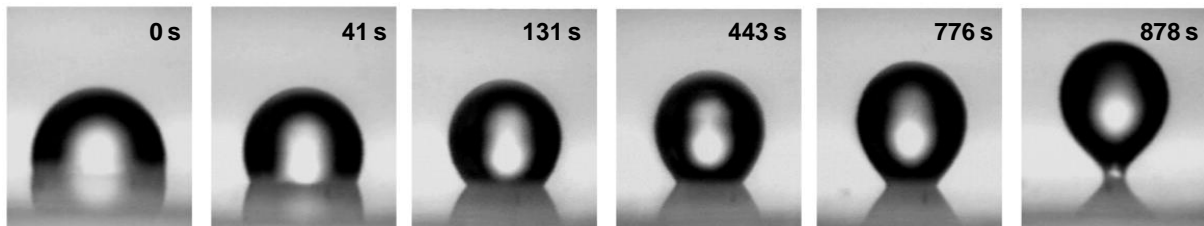


Figure 142. Suivi temporel du détachement par rolling-up d'une goutte d'hexadécane sur une plaque de verre immergée dans une solution à 0,3 mM de sulfonate d'oléfine (C₁₄₋₁₆) de sodium et 0,1 M de chlorure de sodium²⁹⁸.

Si l'angle de contact est compris entre 0 et 90° comme c'est le cas dans la Figure 143, alors le rolling-up est accompagné d'un effet d'étranglement (Figure 143, « necking » à 2235 s) et une partie de la salissure subsiste après le décollement mécanique (Figure 143, 2310 s).

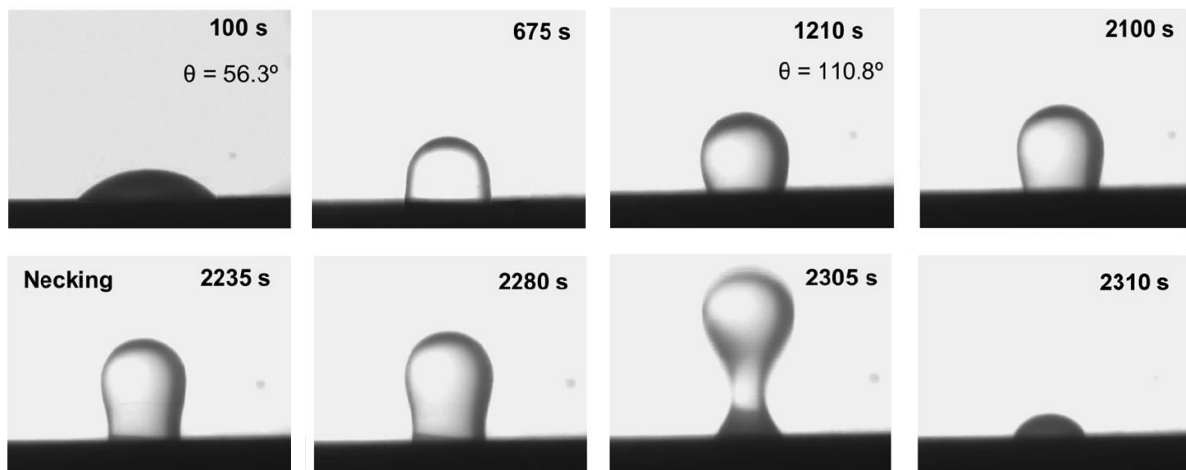


Figure 143. Suivi temporel du détachement par rolling-up avec étranglement d'une goutte d'huile de palme déposée sur un tissu en polyester et coton (65/35) immergé dans une microémulsion détergente (d'après Tanthakit *et al.*²⁹⁹).

Le mécanisme de rolling-up en phase aqueuse repose donc sur l'abaissement des tensions interfaciales par les tensioactifs. Au-delà de la Concentration Micellaire Critique (CMC), les tensioactifs s'associent sous forme de micelles à l'intérieur desquelles la salissure peut être solubilisée³⁰⁰. Nous verrons plus loin que ce phénomène de rolling-up peut également être observé en phase solvant.

1.1.2) Procédés industriels de dégraissage

Le dégraissage peut être mis en œuvre par une pluralité de procédés³⁰¹. La société CREE classe les technologies utilisées pour le dégraissage des surfaces dures en quatre catégories verbales : frotter, tremper, frotter-tremper, agiter. Les méthodes par « agitation » consistent principalement à provoquer le décollement des salissures par l'action des ultra-sons. Les techniques dites « au frotté » consistent à appliquer un chiffon, des lingettes ou pinceaux imbibés de dégraissant directement sur la surface à nettoyer et à exercer une action mécanique manuelle. Les opérations dites « au trempé » se caractérisent par l'utilisation d'un volume plus important de formule dégraissante. Il s'agit soit de tremper directement la pièce à nettoyer dans un bain de dégraissage sous agitation, soit d'asperger ou de pulvériser (éventuellement sous très haute pression) la solution dégraissante sur la surface. Les procédés mêlant trempage et frottage sont principalement réalisés à l'aide de fontaines de dégraissage (Figure 144). Ces fontaines permettent d'asperger la solution dégraissante à l'aide d'un flexible muni d'une brosse pour une action simultanée par frottement. Les effluents sont filtrés et récupérés dans un réservoir qui alimente le flexible : le dégraissant est ainsi recyclé. Des enzymes sont parfois présentes de le bac de récupération pour dégrader les salissures, on parle alors de « fontaine biologique ».

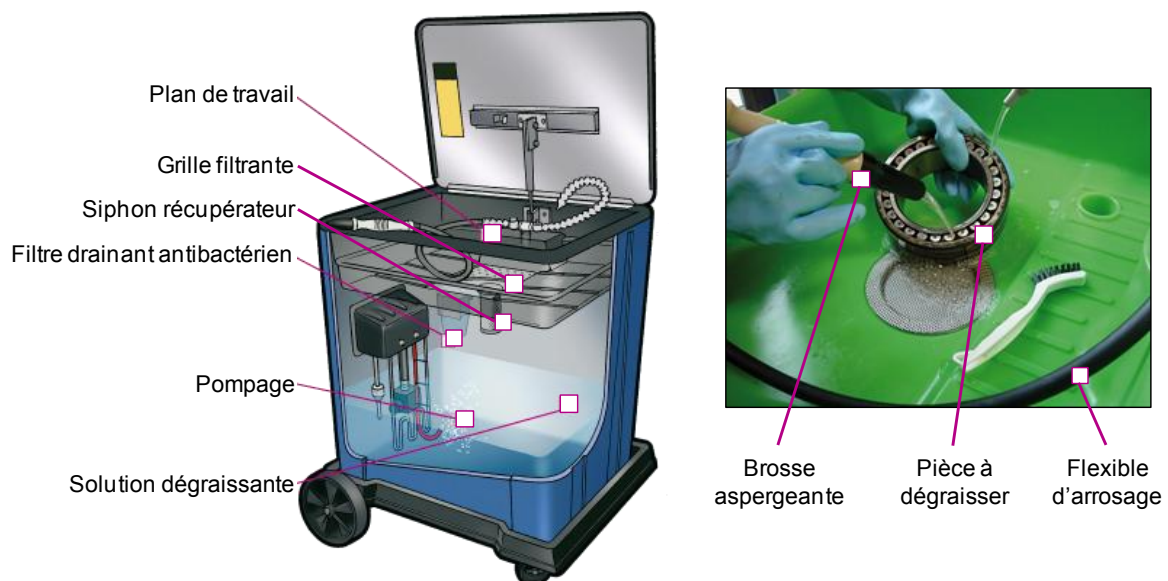


Figure 144. Schéma d'une fontaine de dégraissage (gauche) et photographie du nettoyage d'un roulement à billes sur le plan de travail de la fontaine (adapté de la documentation industrielle de Fuchs).

Pour l'ensemble de ces techniques, l'effet de la température permet d'augmenter la rapidité du dégraissage et du séchage. Cependant, les procédés utilisant les solvants à chaud nécessitent des installations spécifiques pour empêcher les départs d'incendie liés aux vapeurs de solvants ainsi que les risques toxicologiques pour les opérateurs.

1.2) Formulations dégraissantes typiques

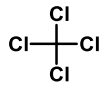

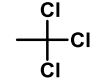

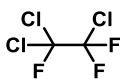



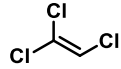

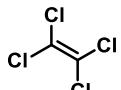

L'élaboration des produits de dégraissage repose sur un savoir très empirique, essentiellement fondé sur l'expérience du formateur. La compilation des formules brevetées permet néanmoins d'identifier les principales tendances. Celles-ci sont au nombre de trois : les compositions pétrochimiques « classiques », les dégraissants à base de solvants verts et les formulations aqueuses. Pour chacun de ces types de produits, il est impossible d'être exhaustif sur la composition des formulations tant la diversité des structures moléculaires et des associations possibles est grande. Il est toutefois possible d'établir des profils typiques de formules. Ceux-ci sont présentés dans les paragraphes suivants et illustrés au moyen d'exemples récents de formules d'orientation issues de brevets.

1.2.1) Produits de dégraissage à base de solvants

▪ Réglementations spécifiques aux solvants organochlorés utilisés en dégraissage

Les solvants chlorés sont utilisés depuis les années 1930 et nombre d'entre eux sont devenus les solvants de référence pour l'élimination des graisses, cires et autres salissures en raison de leur excellent pouvoir dégraissant, de leur absence d'odeur et de leur ininflammabilité.

Tableau 66. Etiquetage, principaux risques et dates d'interdiction totale d'utilisation en France de six solvants de dégraissage autrefois classiques.

| Nom | Formule | Etiquetage | CMR ^a | Effet sur la couche d'ozone | COV | Interdiction ^b |
|--------------------------|---|---|------------------|-----------------------------|-----|---------------------------|
| Tétrachlorure de carbone |  |  | C2 | ✓ | ✓ | 1995 |
| T-111 ^c |  |  | | ✓ | ✓ | 2000 |
| Fréon 113 ^d |  |  | | ✓ | ✓ | 2010 |
| Dichlorométhane |  |  | C2 | | ✓ | 2012 ^e |
| Trichloroéthylène |  |  | C1B M2 | | ✓ | 2016 |
| Perchloroéthylène |  |  | C2 | | ✓ | 2022 ^f |

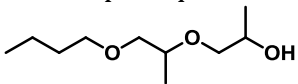
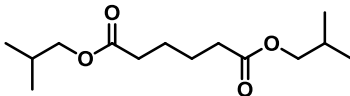
a) Classification Cancérogène Mutagène et Reprotoxique (CMR) selon l'Union Européenne. **b)** Date d'interdiction de production et d'utilisation en France. **c)** 1,1,1-trichloroéthane. **d)** 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane. **e)** Interdiction d'utilisation dans les produits de décapage. **f)** Interdiction d'utilisation pour le nettoyage à sec.

Les plus représentatifs de cette famille sont le tétrachlorométhane, le 1,1,1-trichloroéthane, le trichloroéthylène, le perchloroéthylène, le dichlorométhane et les ChloroFluoroCarbures (CFC) tels que le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (CFC-113). Ces solvants ont donc connu un grand succès industriel jusqu'à la fin des années 1980³⁰². Du fait de leur impact sur la santé mais également de leur mise en cause directe dans le réchauffement climatique *via* leur accumulation dans la stratosphère voire la destruction de la couche d'ozone, cette famille a cependant été limitée voire interdite (Tableau 66). L'interdiction des solvants se fait de manière progressive afin de permettre aux industriels de développer de nouvelles formulations ou technologies. De fait, la production et l'utilisation des solvants incriminés ont cessé bien avant leur interdiction totale pour faire place à de nouvelles formulations plus ou moins complexes qui seront succinctement décrites dans la section suivante.

▪ Formulations pétrochimiques

Les formulations pétrochimiques classiques sont très majoritairement composées de distillats de pétrole (60 à 100% en masse dans les formulations). Ces distillats présentent l'avantage d'être peu coûteux, fluides et très efficaces vis-à-vis des salissures grasses à éliminer car leur structure est semblable à celle des hydrocarbures longs. Ils agissent donc par solubilisation de la salissure et éliminent généralement de 95 à 98% des résidus²⁹⁴. On retrouve souvent dans ces formulations des éthers de glycol (0 à 30%) qui, grâce à leur affinité pour l'eau, améliorent l'efficacité du rinçage aqueux en favorisant l'élimination des résidus des distillats de pétrole. Afin de satisfaire aux récentes normes sur la qualité de l'air limitant l'usage des composés organiques volatils, des solvants plus lourds sont parfois introduits afin de diminuer la volatilité du mélange. Un exemple typique de composition industrielle³⁰³ à base de solvants est présenté dans le Tableau 67.

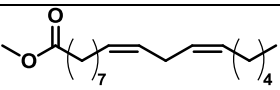
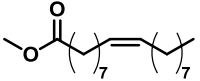

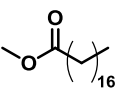
Tableau 67. Exemple typique de composition de dégraissage à base de solvants.

| Constituants | Structure | Fraction massique (%) | Rôle |
|-------------------------------------|---|-----------------------|---|
| Exxsol 110 | Mélange d'hydrocarbures aliphatiques | 60 | Solubiliser la salissure |
| n-Butyl éther de dipropylène glycol |  | 30 | Optimiser l'efficacité du rinçage à l'eau |
| Adipate de diisobutyle |  | 10 | Rendre la formule non volatile |

1.2.2) Dégraissants « verts » à base de solvants

Les formulations à base de solvants verts mettent en œuvre des solvants généralement agro-sourcés. Selon les exemples, le solvant vert est parfois en quantité minime, permettant simplement de revendiquer un caractère durable pour la formule. Il confère parfois des propriétés particulières (faible volatilité, aide à la solubilité en phase aqueuse), mais n'améliore généralement pas le pouvoir solvant. Parmi les solvants verts identifiés pour le dégraissage, on retrouve les terpènes³⁰⁴, les dialkyl amides³⁰⁵, les acétals de glycérol³⁰⁶, les esters dibasiques³⁰⁷ ou encore les esters d'acides gras^{308,309}. Ces solvants peuvent être utilisés seuls ou accompagnés d'autres molécules (co-solvants ou tensioactifs). Un exemple de composition brevetée de dégraissant à base de solvants verts est présenté dans le Tableau 68³¹⁰. Dans cette formule, l'hydrophobie des trois esters méthyliques d'acides gras (dont le mélange est commercialisé sous le nom d'Esterol A) est mise à contribution pour solubiliser des huiles synthétiques, l'éthanol étant ajouté pour solubiliser d'éventuels additifs hydrophiles.

Tableau 68. Exemple de formulation dégraissante à base de solvants verts.

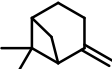
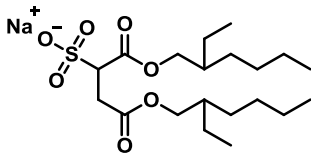
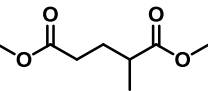
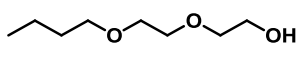
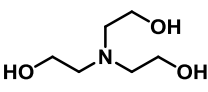
| Constituants | Structure | Fraction massique (%) | Rôle |
|----------------------|---|-----------------------|--|
| Linoléate de méthyle |  | 40 | Solubiliser la salissure |
| Oléate de méthyle |  | 30 | Solubiliser la salissure |
| Ethanol |  | 20 | Favoriser l'élimination des composés hydrophiles |
| Stéarate de méthyle |  | 10 | Solubiliser la salissure |

Généralement, le fait d'incorporer un agro-solvant dans une formulation dégraissante suffit à ce qu'elle soit estampillée « verte » par les services de marketing des entreprises. Il est nécessaire de rappeler ici, avec l'exemple du limonène, que l'adjectif « vert » ne recouvre pas une réalité idyllique. Les excellentes propriétés nettoyantes et dégraissantes du limonène sont connues depuis les années 1970³¹¹. Ce monoterpène majoritairement issu des agrumes a très vite été considéré comme le remplaçant idéal des solvants chlorés et a donc été abondamment utilisé²⁹, jusqu'à la mise en évidence de ses fortes propriétés allergisantes et de ses risques professionnels (inflammabilité en particulier)³¹². Aujourd'hui ce « solvant vert » fait lui-même l'objet de démarches de substitution.

1.2.3) Nouvelles émulsions et microémulsions dites vertes pour le dégraissage

Les formules aqueuses comprennent une grande variété de compositions émulsionnables et parfois microémulsionnables. On parle alors de « dégraissage lessiviel » qui remplace ou complète le dégraissage en phase solvant. Les tensioactifs utilisés sont généralement anioniques en raison de leurs bonnes performances dégraissantes. Les formulations sont souvent complétées par de la soude pour permettre la saponification des corps gras insaturés. Il est difficile d'identifier une composition typique. Cependant, on peut remarquer que les formulations aqueuses contiennent bien évidemment une proportion important d'eau complétée par une fraction variant de 10 à 30% de solvant, de préférence vert. Un alcool est généralement ajouté en guise de co-solvant ou de co-tensioactif dans une proportion variable (5 à 50%). Les alcools utilisés sont de préférence secondaires ou tertiaires. Enfin, les tensioactifs sont utilisés à hauteur de 1 à 20% de la composition. Ils sont généralement anioniques (en particulier, tensioactifs à tête sulfonique) mais on trouve de nombreuses occurrences de l'usage de tensioactifs non-ioniques tels que les alkyl polyglucosides et les alcools gras polyéthoxylés. Enfin, l'usage d'hydrotropes est fréquent pour favoriser la compatibilité avec l'eau, avec notamment le sodium xylène sulfonate. Le Tableau 69 reprend un exemple de microémulsion brevetée³¹³ pour le nettoyage de résidus bitumineux, qui s'appuie sur les bonnes propriétés dégraissantes des terpènes, en l'occurrence le β -pinène, en corrigeant leurs inconvénients (inflammabilité, volatilité, et point éclair) par l'ajout d'un dibasique ester en tant que co-solvant, et la microémulsification du mélange en présence d'un tensioactif anionique.

Tableau 69. Composition de la microémulsion IRIS R0833-001-21.

| Constituants | Structure | Fraction massique (%) | Rôle |
|------------------------------------|---|-----------------------|---|
| β -pinène |  | 35 | Solubiliser la salissure (solvant) |
| Eau | H ₂ O | 27 | Phase aqueuse |
| Docosate de sodium |  | 18 | Compatibiliser les phases aqueuse et huileuse (tensioactif) |
| IRIS |  | 10 | Solubiliser la salissure (co-solvant) |
| n-Butyl éther de diéthylène glycol |  | 4 | Agent de couplage |
| Triéthanolamine |  | 4 | Ajuster le pH |
| Carpol 6015 | Glycérol polyéthoxylé | 4 | Ajuster la viscosité |

2) Caractérisation des salissures

Les polluants d'une surface peuvent être de natures diverses : salissures huileuses (huiles solubles, huiles entières, graisses, produits siliconés, fluides hydrauliques, lubrifiants divers,...), particules solides (copeaux, poussières, abrasifs, oxydes, résidus de résines et adhésifs,...) et traces minérales. Dans notre cas, les applications visées sont essentiellement le nettoyage des métaux pollués par des résidus de lubrifiant.

2.1) Identification des salissures à dégraisser

2.1.1) Formulation des lubrifiants

La lubrification correspond à un ensemble de techniques visant à réduire le frottement, l'usure, entre deux pièces en contact et en mouvement l'une par rapport à l'autre³¹⁴. Elle permet également d'évacuer une partie de la chaleur produite. Selon l'application visée, la viscosité du lubrifiant varie. Les produits les plus fluides permettent la lubrification tandis que les plus visqueux (pâtes, cires) sont utilisés pour le graissage. Une graisse lubrifiante est un produit obtenu par dispersion d'un agent épaississant dans une huile lubrifiante minérale ou synthétique³¹⁵. Les huiles lubrifiantes, appelées « huiles de base », peuvent être d'origine végétale et animale (huiles grasses), minérale (huiles de pétrole) ou synthétique (Tableau 70).

Tableau 70. Familles d'huiles lubrifiantes.

| Famille | Type | Principales applications |
|---------------------|--|---|
| Huiles naturelles | Végétales et animales (triglycérides, esters d'acides gras) | Graissage à fluide perdu |
| Huiles minérales | Paraffiniques, naphéniques, huiles blanches, huiles super raffinées | Usage médical, aviation et fluides hydrauliques |
| Huiles synthétiques | Hydrocarbures de synthèse, polyglycols, esters, polyphényléthers,... | Automobile, aviation, industrie |

Des épaississants sont généralement dispersés dans l'huile pour la transformer en graisse, dénommée « huile épaissie ». Il s'agit généralement de « savons » organométalliques issus de la réaction d'un acide gras avec un hydroxyde métallique (de lithium, de calcium, de sodium, d'aluminium ou de baryum)³¹⁵. Les savons (5 à 20% de la composition totale) sont responsables de la consistance et de la stabilité de la graisse, ils forment un réseau qui libère le film lubrifiant par exsudation^{315,316}.

Enfin, de nombreux additifs aux fonctions variées sont susceptibles d'être incorporés dans les formules³¹⁷. C'est le cas, par exemple, des antioxydants (phénoliques et aminés), des additifs antirouille et anticorrosion (sulfonates, phosphates d'amines, dérivés du benzotriazole), d'additifs extrême-pression et anti-usure (molécules soufrées et phosphorées), d'additifs abaissant le point d'écoulement (polyméthacrylates) ou encore des agents d'adhérence (polyisobutènes). La teneur en additifs des lubrifiants est généralement faible (10% au maximum) et on estime qu'ils n'interviennent pas dans le processus de solubilisation.

2.1.2) Segmentation des salissures mises à disposition

Un panel d'une quinzaine d'échantillons de lubrifiants pour pièces métalliques a été collecté par la société CREE auprès de ses partenaires formulateurs, Fuchs et Spirel. La composition exacte de ces graisses n'est pas connue mais la nature de l'huile de base est précisée dans les fiches techniques ainsi que, dans certains cas, l'épaississant. Deux critères ont été choisis afin d'identifier les formules les plus représentatives du panel : la nature de l'huile de base et la viscosité. En effet, le comportement d'un lubrifiant est, on l'a vu, essentiellement déterminé par la nature de l'huile lubrifiante utilisée, et une viscosité élevée permettra une adhésion plus forte de la graisse au support et donc un dégraissage d'autant plus difficile. La viscosité ou consistance d'une graisse est symbolisée par le grade NLGI (**N**ational **L**ubricating **G**rease **I**nstitute). Cette échelle contient 9 classes s'étendant de 000 (fluidité d'une huile de table) jusqu'à 6 (viscosité du cheddar). Le panel comprend presque exclusivement des formules à base d'huiles minérales. Ces huiles sont des coupes pétrolières peu raffinées (huile minérale naphénique) ou au contraire très raffinées (huile minérale blanche codex). Par ailleurs, une graisse est formulée à partir d'huile végétale, c'est-à-dire de triglycérides. Deux échantillons sont donc sélectionnés, pour représenter chacune des huiles : les graisses Renolit CAN2 et 4324.

La graisse à savon de calcium RENOLIT CAN 2 commercialisée par Fuchs pour la lubrification de pièces mécaniques en ambiances humides (articulations, châssis, pompes à roulements) a été choisie en raison de sa viscosité relativement importante permettant de simuler au mieux les résidus susceptibles de souiller une plaque de métal. Il s'agit, en effet, d'une graisse conventionnelle de grade NLGI 2. Une valeur de 2 correspond à une viscosité moyenne pour une graisse et peut être associée à la consistance du beurre de cacahuète. La graisse à savon de calcium 4324 est formulée par la société Spirel à destination des réducteurs fermés, paliers lisses et autres articulations. Celle-ci a pour huile de base une huile végétale et un comportement différent est donc attendu. De plus, cette graisse possède une viscosité de 31 cSt à 40 °C d'où un grade NLGI 0 équivalent à la viscosité de la moutarde.

2.2) Détermination des paramètres de solubilité des salissures

La teneur en huile de base d'un lubrifiant est d'au moins 80%³¹⁶, ce qui nous autorise à caractériser la solubilité de la salissure par la seule connaissance de l'huile correspondante. Le savon utilisé peut éventuellement modifier légèrement son profil de solubilité. On négligera l'effet potentiel du savon qui serait dans tous les cas mal décrit par l'approche de Hansen qui n'est pas adaptée aux électrolytes.

2.2.1) Paramètres de Hansen des salissures paraffiniques

La graisse Renolit CAN2 est constituée d'huile minérale, c'est-à-dire d'une coupe pétrolière raffinée. Ses paramètres de solubilité devraient donc être analogues à ceux d'une huile de paraffine. Les sphères de solubilité ont été déterminées expérimentalement pour la graisse minérale et pour une huile de paraffine blanche afin de les comparer. Le protocole reste similaire à celui présenté dans le chapitre 2 : le soluté est pesé dans des vials dans lesquels sont ajoutés individuellement une quarantaine de solvants en proportion 1:10. Après 24 heures de mélange, la solubilité est évaluée par l'attribution pour chaque solvant d'une note de 1 (solubilisation totale) à 6 (aucun effet solubilisant). Les notes sont alors traitées à l'aide du logiciel HSPiP qui permet le calcul de la sphère de solubilité.

Les résultats du traitement des données expérimentales sont repris dans le Tableau 71. La graisse lubrifiante et l'huile minérale ont effectivement des paramètres de solubilité très proches permettant de valider notre hypothèse selon laquelle le profil de solubilité d'une graisse peut raisonnablement être assimilé au profil de solubilité de son huile correspondante. L'évaluation de l'huile de paraffine donne lieu à des résultats clairs : 6 pour une absence de miscibilité, ou 1 pour une miscibilité totale (aucun comportement intermédiaire n'est observé). Ces résultats nets permettent de construire une sphère « parfaite » (Fit. = 100%) pour laquelle tous les bons solvants sont à l'intérieur et tous les non-solvants sont à l'extérieur.

Les deux sphères de solubilité sont de taille modeste ($R = 5,0$ et $5,8 \text{ MPa}^{1/2}$ pour la graisse et l'huile respectivement) ce qui indique que le nombre de solvants capables de solubiliser ces solutés à 10% est restreint. Les paramètres δ_p et δ_h peuvent être considérés comme identiques (variation d'environ $0,6 \text{ MPa}^{1/2}$). La légère différence de polarité peut être attribuée au savon, oxygéné, présent dans la graisse. La valeur du paramètre des liaisons hydrogène n'est pas nulle comme on pourrait l'attendre pour des hydrocarbures simples. Cela indique un faible raffinage

de l'huile qui est un mélange d'alcane linéaires et d'aromatiques. Les paramètres de solubilité de certains aromatiques tels que le naphthalène publiés par Hansen³² sont d'ailleurs proches de ceux de l'huile : $\delta_d = 19,2 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_p = 2,0 \text{ MPa}^{1/2}$ et $\delta_h = 5,9 \text{ MPa}^{1/2}$. Le paramètre dispersif est celui qui varie le plus. Sa valeur est comparable à celle du n-hexadécane ($\delta_d = 16,3 \text{ MPa}^{1/2}$) pour l'huile de paraffine mais est plus élevée pour la graisse.

Tableau 71. Paramètres de solubilité (δ_d , δ_p et δ_h en $\text{MPa}^{1/2}$) et rayon (R , en $\text{MPa}^{1/2}$) déterminés expérimentalement pour deux graisses commerciales, l'huile de paraffine et l'huile de tournesol. La fiabilité des calculs est donnée par le Fit. (en %)

| Soluté | δ_d | δ_p | δ_h | R | Fit. |
|---------------------------------|----------------|---------------|---------------|------|-------|
| Graisse minérale ^a | $18,6 \pm 0,1$ | $2,8 \pm 0,4$ | $5,6 \pm 0,4$ | 5,0 | 81,1 |
| Huile de paraffine ^b | $16,1 \pm 0,4$ | $2,3 \pm 0,4$ | $6,2 \pm 0,6$ | 5,8 | 100,0 |
| Graisse végétale ^c | $17,9 \pm 0,1$ | $6,4 \pm 0,4$ | $4,2 \pm 0,5$ | 3,5 | 98,8 |
| Huile de tournesol ^d | $19,0 \pm 0,4$ | $6,7 \pm 0,5$ | $3,9 \pm 0,6$ | 10,7 | 95,9 |

a) Graisse Renolit CAN2 (Fuchs). **b)** Huile de grade pharmaceutique (Carlo Erba). **c)** Graisse 4324 (Spirel). **d)** Huile Cœur de Tournesol (Lesieur) enrichie en triglycérides à chaînes oléiques.

2.2.2) Paramètres de Hansen des salissures végétales

La sphère de la graisse végétale 4324 a été déterminée expérimentalement en la confrontant à quarante solvants. Seuls les solvants chlorés (dichlorométhane et 1,1,1-trichloroéthane) parviennent à solubiliser intégralement la graisse d'où un faible rayon de la sphère ($R = 3,5 \text{ MPa}^{1/2}$). Néanmoins, de nombreux solvants parviennent à la solubiliser presque totalement : esters méthyliques longs, terpènes et solvants aromatiques. Les paramètres obtenus sont reportés dans le Tableau 71. La polarité de la graisse végétale ($\delta_p = 6,4 \text{ MPa}^{1/2}$) est environ deux fois plus grande que dans le cas de la graisse minérale ($\delta_p = 2,8 \text{ MPa}^{1/2}$) ce qui est cohérent avec la nature chimique de l'huile (triesters de glycérol). Les paramètres de solubilité de la graisse végétale sont d'ailleurs très proches de ceux d'une huile de tournesol, également caractérisée expérimentalement par nos soins (Tableau 71). Seul le rayon de la sphère de solubilité diffère de manière significative probablement en raison de la forme physique de la graisse par rapport à l'huile végétale liquide. Il est donc possible de s'appuyer sur les études concernant le nettoyage des huiles végétales pour appréhender le problème du dégraissage du lubrifiant 4324.

3) Etude du dégraissage en phase solvant

3.1) Détermination de l'efficacité dégraissante

3.1.1) Critères de propreté

Les nombreuses³¹⁸ méthodes d'évaluation de l'efficacité du dégraissage peuvent être réparties en deux catégories²⁹⁴ : la première consiste à déterminer la quantité résiduelle de salissure, la seconde vise à évaluer l'état de surface après le nettoyage.

Les tests d'évaluation de la quantité de salissure restante sont d'une complexité variable. L'examen visuel constitue la démarche la plus élémentaire et est largement pratiqué en contrôle qualité. Ce test, tout comme celui dit du « gant blanc »³¹⁹ qui consiste à frotter un morceau de coton sur la surface et à évaluer l'aspect du coton, est un bon indicateur de la réussite du dégraissage mais ne permet pas de faire de distinction quantitative entre différentes formulations. La méthode quantitative la plus classique consiste à peser une surface avant et après dégraissage pour corréliser la perte de masse au pouvoir dégraissant³²⁰. Cette méthode simple et efficace ne permet cependant pas de distinguer finement des produits à haut pouvoir dégraissant. Les méthodes spectroscopiques (infrarouge³²¹, ultraviolet¹⁵⁴, fluorescence³²², photoélectrons induits par rayons X^{323,324}) permettent de pallier ces défauts de précision. Enfin, l'incorporation de marqueurs radioactifs^{325,326} à la salissure permet de déterminer avec exactitude l'efficacité du dégraissage mais n'est pas applicable pour le screening de formulations.

Les méthodes de contrôle évaluant la mouillabilité de surface sont fondées sur le caractère hydrophile des surfaces parfaitement nettoyées qui favorise l'étalement d'un film d'eau, sans discontinuité, et *de facto*, la bonne tenue des revêtements qui seront réalisés sur les pièces propres. Le test dit du « film d'eau »³²⁷ est un test simple, normalisé et largement répandu dans le monde du dégraissage industriel. Il consiste à suivre l'évolution de la surface après immersion dans l'eau. Un film d'eau continu recouvrant la surface est le signe d'une bonne qualité de dégraissage. Ce test donne une idée de la propreté globale mais permet difficilement de localiser les zones souillées. Pour cela, un autre test, nommé « test de l'atomiseur »³²⁸ prévoit de pulvériser un fin brouillard coloré sur la surface. Le dépôt et l'étalement des gouttelettes indiquera alors les zones les plus propres et fera apparaître d'éventuels défauts de dégraissage. Par ailleurs, la mesure d'angle de contact (Figure 141) constitue un test physico-chimique

approprié au dégraissage³²⁹ puisqu'il permet de déterminer l'énergie de surface et donc de quantifier l'efficacité du dégraissage. Enfin, des tests de performances existent et consistent à déterminer si la pièce est apte à être utilisée ou pas pour son application²⁹⁵. Il peut s'agir, par exemple, d'évaluer l'adhésion d'une peinture sur la surface³³⁰.

3.1.2) Mesure de l'efficacité dégraissante des solvants

Le protocole de mesure de l'efficacité dégraissante s'inspire des travaux de Goel³³¹ et des recommandations de la société CREE. Les graisses ont été colorées au rouge Soudan III (Figure 145) afin de pouvoir les quantifier par spectroscopie ultraviolet-visible. La graisse ainsi colorée est appliquée sur des éprouvettes en inox. Les éprouvettes souillées sont plongées dans le solvant de dégraissage et placées à 25,0 °C avec une légère agitation pendant 30 minutes. Après un bref rinçage aqueux, les éprouvettes sont séchées à l'étuve.

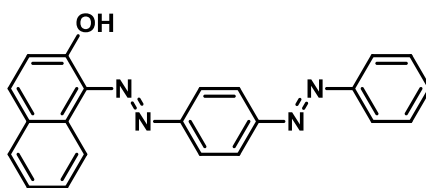


Figure 145. Structure chimique du 1-[4-(phénylazo)phénylazo]-2-naphtol (rouge Soudan III).

La graisse chargée en rouge Soudan III présente un pic d'absorbance dans le domaine visible à une longueur d'onde $\lambda = 509$ nm dans le dichlorométhane (Figure 146). Des gammes étalons ont donc été préparées pour obtenir le coefficient d'extinction molaire.

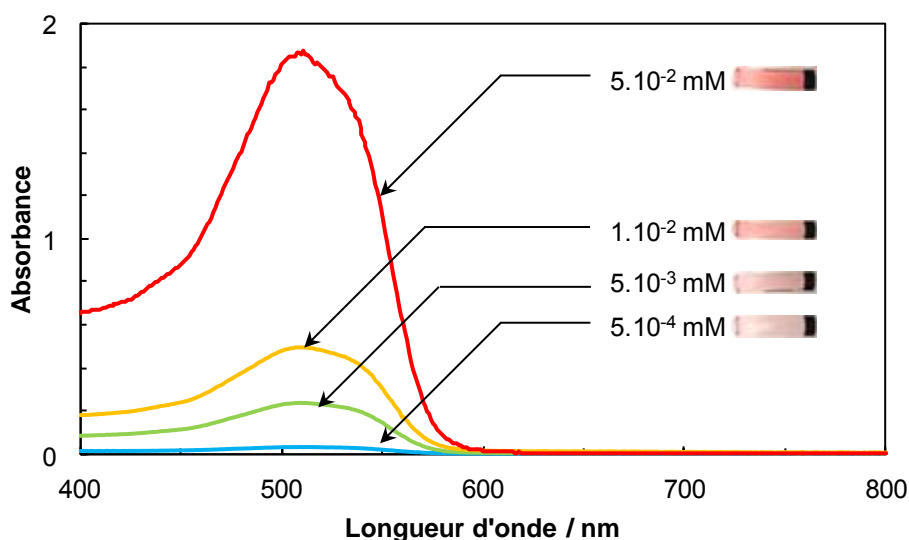


Figure 146. Spectre d'absorption du rouge Soudan III dans le dichlorométhane à différentes concentrations.

Il est donc possible de calculer la teneur en huile par simple application de la loi de Beer-Lambert. La mesure par spectroscopie ultraviolet-visible permet de connaître la teneur en salissure résiduelle et donc de calculer la quantité de graisse qui a été éliminée lors de l'opération de dégraissage. De là, on peut déterminer l'efficacité du dégraissage qui est définie dans l'Équation 102 comme le rapport de la masse de salissure éliminée sur la masse de salissure initialement déposée.

$$\text{Efficacité (\%)} = 100 \cdot \frac{m_{\text{salissure totale}} - m_{\text{salissure restante}}}{m_{\text{salissure totale}}}$$

Équation 102.

Les expériences de dégraissage ont été réalisées au moins deux fois pour chaque solvant. L'efficacité dégraissante des solvants du portefeuille Delta 3 vis-à-vis de la graisse Renolit CAN2 est représentée dans la Figure 147. Quelques solvants classiques (méthylal, acétate de butyle, carbonate de propylène, huile de paraffine, diacétone-alcool et eau) ont été ajoutés afin de servir de points de comparaison. Le « Diestone DLS » commercialisé par la société Socomore³³² a également été testé en guise de benchmark en raison de sa position de dégraissant de référence dans l'industrie aéronautique. Il s'agit d'un mélange de type solvant analogue à ceux décrits dans la section 1.2.1 et composé de 1-méthoxypropan-2-ol (> 65%) et de son ester, l'acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle (10 à 25%), complété par des hydrocarbures en C₉-C₁₁ (Exssol D40 à hauteur de 2 à 10%).

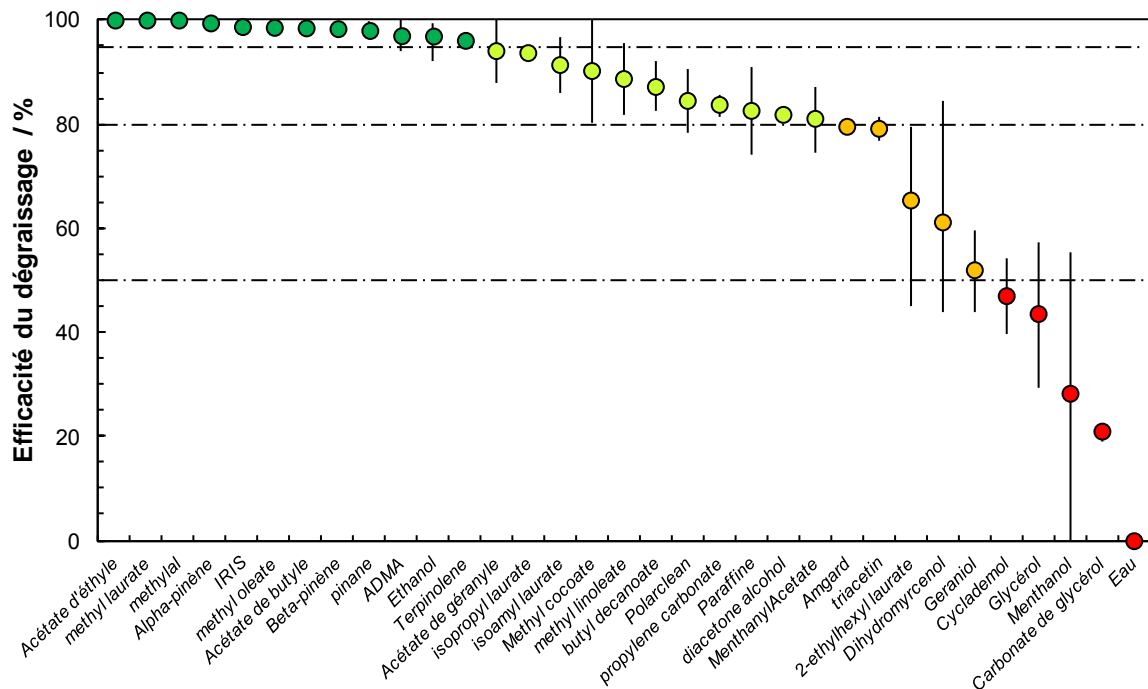


Figure 147. Efficacité dégraissante des solvants du portefeuille des industriels partenaires du projet Delta 3 vis-à-vis de la graisse commerciale Renolit CAN2.

On ne remarque pas de structure chimique particulière favorisant le dégraissage. Les esters méthyliques semblent particulièrement efficaces, avec un dégraissage voisin de 100%, meilleur que celui du DIESTONE DLS pour la graisse étudiée selon notre protocole. L'eau et les alcools complexes (glycérol, carbonate de glycérol, alcools terpéniques) ont un pouvoir dégraissant moindre. Le volume molaire des solvants intervient sur les cinétiques de solubilisation mais pas sur l'efficacité. Ainsi, l'oléate de méthyle dégraisse-t-il (98,6%) aussi bien que le β -pinène (98,4%) mais la coloration du solvant, correspondant à la solubilisation de la salissure, se fait plus vite dans le cas du terpène que dans celui de l'ester méthylique.

3.2) Analyse physicochimique du dégraissage par solubilisation

En présence de solvant pur, le dégraissage se fait par solubilisation de la graisse dans le solvant. Expérimentalement, cette solubilisation est observée à l'intérieur des béciers par des volutes colorées diffusant dans le solvant (Figure 140). Les tests de dégraissage peuvent donc être considérés comme étant une expérience de solubilité et il est possible d'utiliser l'approche de Hansen pour interpréter les résultats. La Figure 148 présente la sphère de solubilité de la graisse Renolit CAN2 sous la forme d'un cercle noir dans le plan $(\delta_h; \delta_p)$ de l'espace de Hansen. Dans cette vue, les solvants du portefeuille Delta 3 sont matérialisés par des points tandis que les solvants « classiques » sont représentés à titre indicatifs par des croix. Superposés à cette projection de l'espace de Hansen, les domaines colorés représentent l'efficacité : plus le rose est sombre, meilleure est l'efficacité dégraissante.

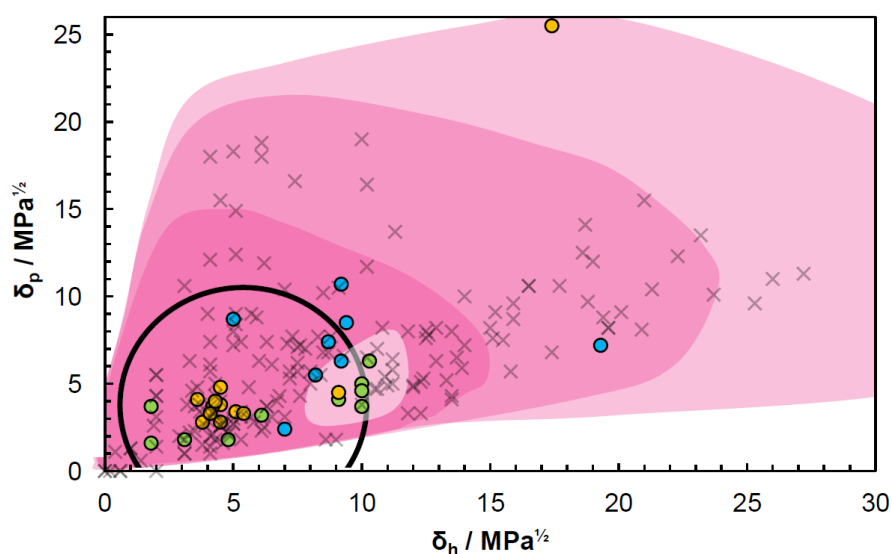


Figure 148. Efficacité dégraissante des solvants de la DRT, Novance et Solvay (points verts, jaunes et bleus respectivement) pour le dégraissage de la graisse Renolit CAN2 (cercle noir) dans le plan $(\delta_h; \delta_p)$ de l'espace de Hansen. L'intensité du rose représente l'efficacité du dégraissage.

La zone pour laquelle l'efficacité est la meilleure (> 95%) correspond approximativement à la sphère de solubilité de la graisse étudiée. Les solvants contenus dans la sphère de solubilité sont capables de solubiliser la salissure et sont donc de bons dégraissants. A mesure que l'on s'éloigne du centre de la sphère de solubilité, l'efficacité dégraissante diminue. Ainsi, les observations effectuées *via* le test de dégraissage sont-elles globalement expliquées par l'approche de Hansen.

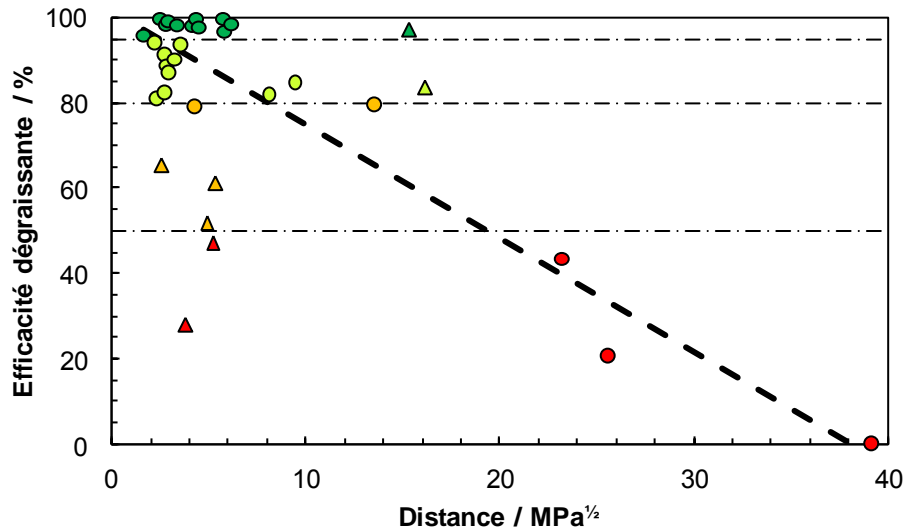


Figure 149. Efficacité dégraissante des solvants purs en fonction de la distance les séparant du centre de la sphère de solubilité de la graisse Renolit CAN2 dans l'espace de Hansen. Les comportements en accord avec l'approche de Hansen sont représentés par des points dont la couleur varie selon l'efficacité dégraissante, tandis que les résultats inattendus sont identifiés par des triangles.

L'approche de Hansen étant validée dans le cas de la salissure étudiée, il est possible d'exploiter les résultats de manière plus quantitative comme cela a été fait pour l'étude de la solubilité de l'avobenzène dans le chapitre 2. Ici, l'efficacité dégraissante a été tracée, Figure 149, en fonction de la distance séparant chaque solvant du centre de la sphère de solubilité de la graisse Renolit CAN2. Même s'il n'est pas rigoureusement possible d'établir une relation linéaire exacte, on observe une tendance symbolisée par la droite en pointillés noirs de la Figure 149 en accord avec la maxime alchimique *similia similibus solvuntur* : les solvants les plus proches du centre de la sphère de solubilité de la salissure ont le meilleur pouvoir solubilisant et donc la meilleure efficacité dégraissante, tandis que les solvants les plus éloignés ont une efficacité moindre. Seuls deux solvants, l'éthanol et le carbonate de propylène, sont beaucoup plus efficaces que ce que prévoit l'approche de Hansen. Le carbonate de propylène est un solvant « extrême » car il est situé aux frontières de l'espace de Hansen du fait de ses paramètres dispersif et polaire élevés ($\delta_d = 20 \text{ MPa}^{1/2}$ et $\delta_p = 18 \text{ MPa}^{1/2}$) et des anomalies sont souvent observables laissant croire à une mauvaise estimation de ses paramètres de solubilité. Cependant, nous allons voir dans ce qui suit que certains de ces comportements anormaux résultent d'un mécanisme de dégraissage différent.

3.3) Mise en évidence d'un nouveau mécanisme de dégraissage en solvant pur : le rolling-up

3.3.1) Observation du phénomène de rolling-up par un solvant pur

Une anomalie peut être observée dans la carte de Hansen, Figure 148 : les solvants appartenant à la zone ayant pour centre $\delta_p = 5 \text{ MPa}^{1/2}$ et $\delta_h = 10 \text{ MPa}^{1/2}$ ont un pouvoir dégraissant faible alors qu'ils sont à la périphérie de la sphère de solubilité de la salissure. L'approche de Hansen ne permet pas d'expliquer l'origine de cette anomalie mais permet de constater que l'ensemble des solvants concernés ont des paramètres de solubilité proches. Ces solvants sont le géraniol, le dihydromyrcénol, le cycladémol, le menthanol et, dans une moindre mesure, le triacétate de glycérol voire le laurate de 2-éthylhexyle (Figure 150). Ces solvants échappant aux prévisions de l'approche de Hansen apparaissent également en dehors de la tendance observée dans la Figure 149. D'autre part, une importante variabilité expérimentale a été observée pour ces solvants lors des tests de dégraissage (Figure 147). Les expériences ont donc été répétées afin d'identifier la source d'une telle variation. Alors que dans le cas classique, le solvant se colore au fur et à mesure que la salissure est solubilisée, on observe ici le détachement de fines particules de graisse qui remontent à la surface. Une fois l'agitation terminée, les particules en surface se redéposent ou non sur la surface de la plaque métallique d'où la variabilité expérimentale. Le mécanisme de dégraissage identifié ici est inédit et très différent de la solubilisation. Ce décollement de la salissure par simple action du solvant a été observé auparavant sur la paraffine mise en contact avec le diacétone-alcool (nom usuel de la 4-hydroxy-4-méthylpentane-2-one) ou l'alcool benzylique³³³.

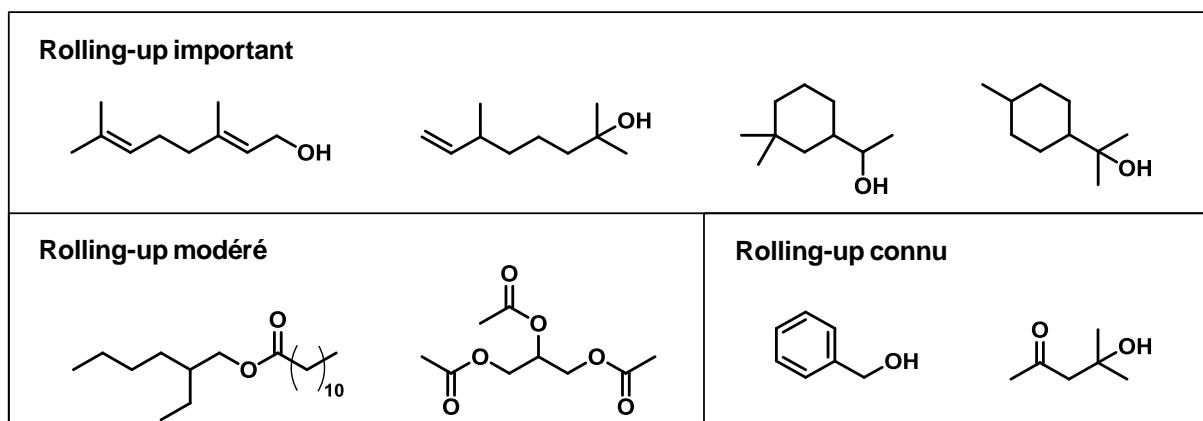


Figure 150. Structure chimique des solvants permettant un dégraissage par effet rolling-up : géraniol, dihydromyrcénol, cycladémol, menthanol, laurate de 2-éthylhexyle, triacétine, alcool benzylique et diacétone-alcool (de gauche à droite).

L'expérience a été reproduite dans le cas du décrochage de l'huile de la paraffine par l'alcool benzylique pour mieux observer le phénomène. L'huile de paraffine est colorée à l'aide d'un colorant hydrophobe jaune (CI47000) pour faciliter l'observation et différentes photos ont été prises (Figure 151). L'angle de contact de l'huile sur la paroi du tube augmente progressivement conduisant au détachement d'une goutte qui, grâce à la poussée d'Archimède, rejoint la surface. Il s'agit du mécanisme dit de « rolling-up » (explicité dans la section 1.1.1 de ce chapitre) mais qui intervient généralement dans le cas des solutions aqueuses de tensioactif.

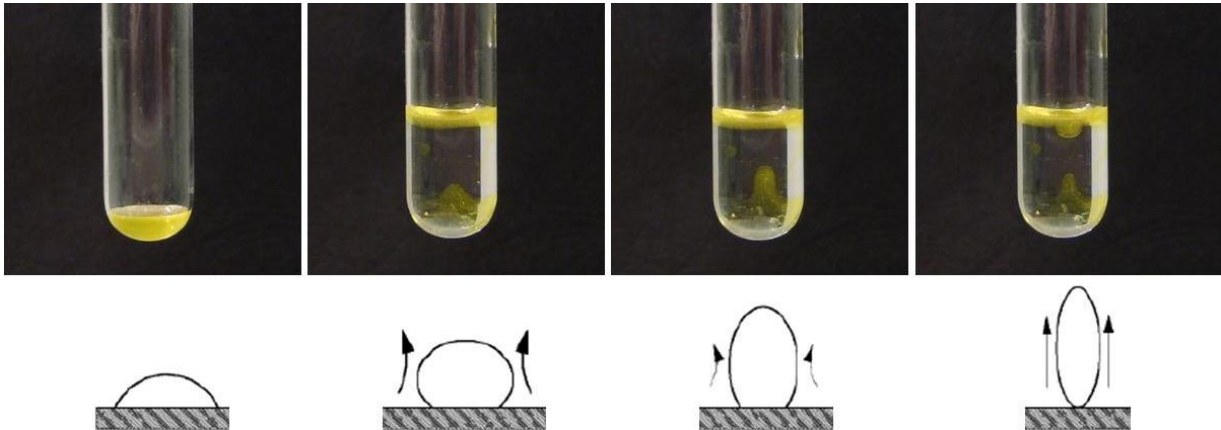


Figure 151. Observation (haut) et schématisation (bas) du phénomène de rolling-up se produisant lors de l'ajout de d'alcool benzylique sur l'huile de paraffine.

3.3.2) Démonstration des conditions nécessaires au rolling-up par solvant pur

Les observations de la Figure 151 démontrent que le rolling-up est lié à la modification de l'angle de contact. Pour rationaliser le phénomène, les équilibres d'une goutte de graisse G sur une surface S à l'air libre et d'une goutte de détergent D (on appellera détergent dans cette démonstration tout solvant pur) sur la même surface S à l'air libre ont été schématisés dans la Figure 152. Le cas « réel » de la goutte de graisse posée sur une surface immergée dans le détergent est également représenté.

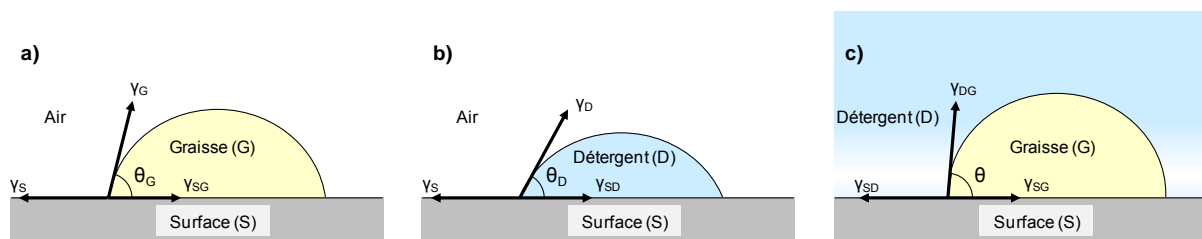


Figure 152. Equilibres d'une goutte de graisse (a) ou de détergent (b) et cas d'une goutte de graisse sur une surface immergée dans le détergent (c).

Le mouillage partiel de la surface S par la goutte est caractérisé par un angle de contact d'équilibre θ . Cet angle traduit l'équilibre de l'interface surface (S), liquide (G ou D) et fluide (Air ou D) et intervient dans l'expression du bilan des forces selon la relation de Young³³⁴. Les équilibres des cas a, b et c de la Figure 152 sont respectivement exprimés à l'aide des Équation 103, Équation 104 et Équation 105.

$$\gamma_S = \gamma_{SG} + \gamma_G \cos \theta_G$$

Équation 103.

$$\gamma_S = \gamma_{SD} + \gamma_D \cos \theta_D$$

Équation 104.

$$\gamma_{SD} = \gamma_{SG} + \gamma_{DG} \cos \theta$$

Équation 105.

La tension entre la surface et l'air, γ_S , est identique quelque soit le liquide (graisse ou détergent) et il est donc possible de combiner l'Équation 103 avec l'Équation 104 :

$$\gamma_{SD} = \gamma_{SG} + \gamma_G \cos \theta_G - \gamma_D \cos \theta_D$$

Équation 106.

Or l'Équation 105 permet elle aussi d'exprimer la tension superficielle solide-détergent, γ_{SD} . On peut donc relier l'angle de contact θ (Figure 152-c) aux paramètres simples d'une goutte posée sur une surface à l'air libre selon l'Équation 107.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_G \cos \theta_G - \gamma_D \cos \theta_D}{\gamma_{DG}}$$

Équation 107.

Le phénomène de rolling-up n'intervient que si l'angle de contact θ est supérieur à 90° (soit $\pi/2$) : l'Équation 107 doit donc conduire à une valeur négative. On démontre ainsi que deux conditions physico-chimiques sont requises pour le rolling-up :

- $\gamma_D \cos \theta_D > \gamma_G \cos \theta_G$: le solvant (D) doit avoir une meilleure affinité que la graisse (G) pour la surface (S).
- γ_{DG} doit être le plus petit possible : graisse et solvant doivent avoir une bonne affinité.

La deuxième condition, une faible tension de l'interface détergent-graisse γ_{DG} , n'est possible que si la graisse et le solvant présentent une bonne affinité. Cette affinité n'est pas assez forte pour conduire à la solubilisation mais est suffisante pour engendrer le rolling-up. Ces pré-requis sont vérifiés par les solvants situés en bordure de la sphère de solubilité de Hansen. En effet, ceux situés à l'intérieur sont de bons solvants, tandis qu'à mesure qu'on s'éloigne de la sphère, l'affinité diminue³⁵. La relation d'Young exprimant les équilibres permet donc ici d'expliquer la localisation spécifique observée dans la Figure 148 des solvants conduisant au phénomène de rolling-up.

On peut dès lors réexaminer le cas de rolling-up de l'huile de vaseline obtenu à l'aide du diacétone-alcool identifié par Lallier et Bignon³³³. Les angles de contact et tensions de surface

correspondants³³³ sont reportés dans le Tableau 72. On vérifie bien ici que $\gamma_D \cos \theta_D > \gamma_G \cos \theta_G$ ($30,9 > 25$). De plus, la différence d'énergie relative (RED, cf. chapitre 1) est légèrement supérieure à 1 ce qui indique que le solvant n'est pas dans la sphère de solubilité mais qu'il n'en est pas très éloigné : la seconde condition est remplie. Cette démonstration permet désormais d'expliquer le phénomène inédit de rolling-up observable dans les solvants purs.

Tableau 72. Paramètres physico-chimiques de l'huile de paraffine et du diacétone-alcool purs sur un support métallique.

| Corps pur | i | Angle de contact (°) | Tension de surface (mN.m ⁻¹) | $\gamma_i \cos \theta_i$ | RED ^a |
|--------------------|---|----------------------|--|--------------------------|------------------|
| Huile de paraffine | G | 1,2 | 30,0 | 30,0 | - |
| Diacétone-alcool | D | < 5 | 39,5 | 39,3 | 1,4 |

a) Différence d'énergie relative définie comme le rapport de la distance séparant le diacétone-alcool de l'huile de paraffine au rayon de la sphère de Hansen de l'huile de paraffine.

3.3.3) Tentative de prédiction des tensions de surface

Comme nous venons de le voir, le phénomène de rolling-up est intimement lié à la tension superficielle des solvants. Afin de pouvoir comparer de nombreux solvants dans le cadre d'un screening, il serait utile de développer à l'aide de COSMO-RS un modèle permettant une évaluation rapide des tensions superficielles. Il semble vain de chercher une relation physico-chimique simple et convaincante³³⁵. Cependant, les σ -moments générés par COSMO-RS peuvent être utilisés pour bâtir une **R**elation **Q**uantitative **S**tructure à **P**ropriété (QSPR). Ce type d'approche permet de corrélérer mathématiquement une grandeur à mesurer avec un certain nombre de descripteurs.

Ici, une régression multilinéaire a été effectuée sur un jeu d'entraînement composé de 40 solvants organiques décrits au moyen de 15 descripteurs : les σ -moments de M_0 à M_6 et les carrés des paramètres liés aux interactions hydrogène de $HB_{acc/don1}$ à $HB_{acc/don4}$. L'aire de la surface de Van der Waals (M_0) n'a ici qu'une influence modérée mais a été conservée. Parmi les donneurs/accepteurs, seuls HB_{acc2} et HB_{don2} ont été retenus. Le paramètre M_1 , nul pour tous les solvants choisis, a également été éliminé. L'expression finale de la tension de surface est donnée par l'Équation 108, les valeurs des σ -moments utilisés étant reprises dans le Tableau 73.

$$\gamma_{calc.COSMO-RS} = 16,62 + 0,005M_0 + 0,48M_2 - 0,64M_3 - 0,16M_4 + 0,14M_5 - 0,01M_6 + 0,20(HB_{acc2})^2 + 0,15(HB_{don2})^2$$

Équation 108.

Tableau 73. σ -moments, tensions de surface calculées et connues(en $mN.m^{-1}$) des 40 solvants du jeu d'entraînement.

| Solvants | M_0 | M_2 | M_3 | M_4 | M_5 | M_6 | $(HB_{acc2})^2$ | $(HB_{don2})^2$ | $\gamma_{calc.}$ | $\gamma_{exp.}$ |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Diéthylamine | 133,6 | 35,5 | 39,6 | 95,5 | 186,8 | 417,5 | 27,2 | 0,0 | 19,7 | 19,9 |
| Triéthylamine | 161,4 | 25,4 | 40,1 | 116,0 | 323,1 | 915,4 | 10,9 | 0,0 | 20,6 | 20,2 |
| Acétaldéhyde | 82,9 | 43,1 | 27,7 | 52,6 | 59,0 | 87,7 | 18,7 | 0,0 | 22,4 | 21,2 |
| 3,4-Diméthylhexane | 182,7 | 9,9 | 0,2 | 1,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 21,9 | 21,2 |
| 4-Méthyl-octane | 210,5 | 10,7 | 0,5 | 1,0 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 22,2 | 21,9 |
| Ethanol | 88,1 | 51,5 | 23,6 | 105,1 | 73,9 | 266,3 | 38,6 | 7,8 | 25,5 | 22,0 |
| Dipropylamine | 173,3 | 36,6 | 38,9 | 93,1 | 180,0 | 399,5 | 26,4 | 0,0 | 20,4 | 22,3 |
| n-Nonane | 216,8 | 10,4 | 0,7 | 1,0 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 22,0 | 22,4 |
| Non-1-ène | 210,4 | 20,6 | 4,6 | 7,0 | 3,9 | 4,2 | 0,0 | 0,0 | 23,9 | 22,6 |
| n-Décane | 236,8 | 11,1 | 0,8 | 1,1 | 0,2 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 22,4 | 23,4 |
| 1-butylamine | 132,3 | 49,7 | 54,4 | 146,8 | 291,2 | 688,0 | 51,9 | 0,2 | 24,8 | 23,4 |
| Déc-1-ène | 232,0 | 21,5 | 4,7 | 7,0 | 3,9 | 4,1 | 0,0 | 0,0 | 24,4 | 23,5 |
| Acétate de n-propyle | 153,3 | 53,2 | 36,6 | 62,4 | 72,7 | 103,7 | 28,2 | 0,0 | 23,9 | 23,8 |
| Pentan-3-ol | 143,5 | 44,9 | 21,3 | 81,4 | 61,8 | 197,7 | 26,3 | 3,9 | 24,0 | 24,6 |
| n-Pentylamine | 152,2 | 50,5 | 54,3 | 146,5 | 289,9 | 684,5 | 51,8 | 0,2 | 25,2 | 24,7 |
| Acétate de méthyle | 113,2 | 53,2 | 33,1 | 61,8 | 67,6 | 98,6 | 25,7 | 0,0 | 24,8 | 24,7 |
| n-Dodécane | 276,6 | 12,8 | 0,9 | 1,2 | 0,2 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 23,2 | 24,9 |
| 1-Bromopropane | 122,7 | 26,0 | 3,5 | 10,8 | 2,5 | 5,5 | 0,0 | 0,0 | 25,9 | 25,3 |
| Octan-2-ol | 205,5 | 51,6 | 20,3 | 94,0 | 62,3 | 232,8 | 30,6 | 6,8 | 27,0 | 26,3 |
| Carbonate de diéthyle | 164,2 | 61,4 | 38,3 | 64,1 | 69,3 | 93,7 | 27,3 | 0,0 | 26,0 | 26,4 |
| Isobutylbenzène | 192,7 | 28,8 | 1,9 | 8,6 | 1,2 | 3,3 | 0,0 | 0,0 | 28,8 | 27,0 |
| Octan-1-ol | 208,1 | 56,1 | 21,9 | 109,2 | 67,2 | 279,0 | 38,6 | 10,1 | 27,9 | 27,1 |
| 1-Chlorooctane | 217,7 | 28,6 | 4,6 | 10,6 | 3,1 | 5,4 | 0,0 | 0,0 | 27,0 | 27,2 |
| 2-Iodopropane | 128,5 | 27,7 | 3,8 | 10,8 | 2,8 | 5,0 | 0,0 | 0,0 | 26,7 | 27,4 |
| p-Xylène | 159,6 | 27,7 | 2,9 | 8,9 | 2,1 | 3,6 | 0,0 | 0,0 | 27,6 | 28,0 |
| n-Propylbenzène | 178,7 | 29,2 | 2,2 | 9,2 | 1,4 | 3,6 | 0,0 | 0,0 | 28,7 | 28,4 |
| Iodoéthane | 111,0 | 26,7 | 1,3 | 11,1 | 0,7 | 5,4 | 0,0 | 0,0 | 27,3 | 28,5 |
| Acétonitrile | 82,6 | 50,0 | 17,7 | 54,5 | 39,2 | 76,3 | 11,9 | 0,1 | 27,8 | 28,7 |
| Ethylbenzène | 158,6 | 28,4 | 2,0 | 9,1 | 1,3 | 3,6 | 0,0 | 0,0 | 28,4 | 28,8 |
| Trichloroéthylène | 130,9 | 18,6 | -10,3 | 13,4 | -14,0 | 16,3 | 0,0 | 1,0 | 28,6 | 28,8 |
| 2-Nitropropane | 124,9 | 45,8 | 13,9 | 31,7 | 19,1 | 28,8 | 1,5 | 0,0 | 27,8 | 29,3 |
| 1-Nitropropane | 127,7 | 48,8 | 12,6 | 35,5 | 17,5 | 33,3 | 1,8 | 0,0 | 29,2 | 30,6 |
| Styrène | 154,1 | 35,5 | -1,8 | 12,6 | -1,0 | 5,3 | 0,0 | 0,0 | 33,3 | 32,3 |
| Alcool benzylique | 150,0 | 66,7 | 10,3 | 95,4 | 29,2 | 211,7 | 22,7 | 9,1 | 34,6 | 34,1 |
| Pyrrrole | 105,8 | 58,2 | -15,9 | 72,4 | -55,6 | 134,1 | 0,9 | 17,4 | 36,8 | 37,1 |
| Butane-1,3-diol | 133,0 | 77,0 | 38,7 | 164,8 | 119,8 | 450,7 | 88,0 | 15,8 | 33,6 | 37,8 |
| Diéthylène glycol | 149,4 | 103,7 | 47,9 | 192,5 | 126,4 | 450,7 | 143,0 | 23,1 | 48,9 | 44,8 |
| Diéthanolamine | 149,3 | 97,3 | 58,0 | 187,5 | 173,4 | 470,4 | 147,7 | 11,7 | 45,8 | 46,9 |
| Ethanolamine | 103,6 | 92,0 | 58,2 | 231,8 | 280,9 | 822,6 | 145,5 | 17,2 | 46,6 | 48,3 |
| Glycérol | 126,6 | 120,4 | 23,2 | 237,0 | 58,4 | 559,2 | 147,6 | 72,8 | 62,9 | 63,3 |

Les tensions de surface calculées pour les 40 solvants du jeu d'entraînement sont comparées dans la Figure 153 aux tensions de surface mesurées, tirées de Kauffman et Jurs³³⁶. Avec un coefficient de corrélation de 0,97, la qualité de la régression est correcte.

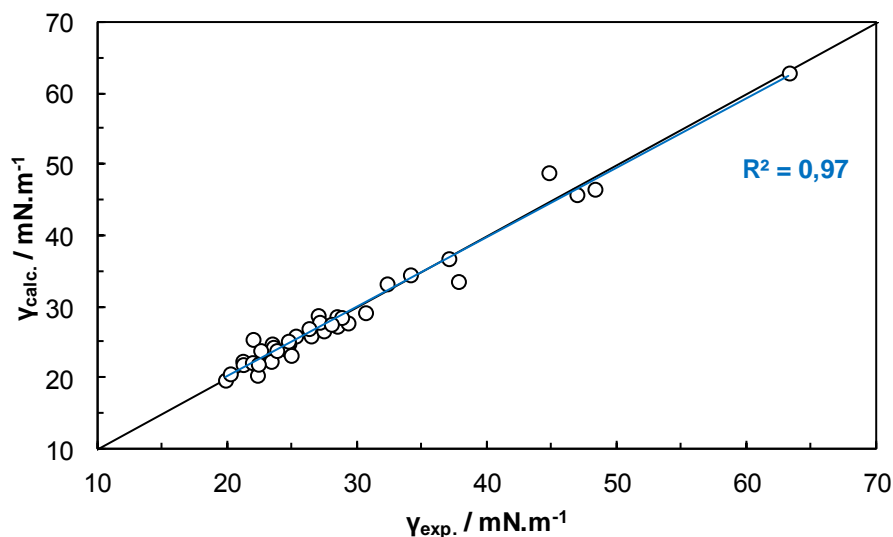


Figure 153. Corrélation entre les tensions de surface expérimentales ($\gamma_{exp.}$) et calculées ($\gamma_{calc.}$) en $mN.m^{-1}$ sur le jeu d'entraînement de 40 solvants organiques.

Afin de valider le modèle de prédiction proposé via l'Équation 108, les tensions de surface des 19 solvants tests proposés par Egemen³³⁷ ont été calculées. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 74 et représentées dans la Figure 154, par comparaison à celles obtenues par le modèle d'Egemen. Ce modèle consiste en une contribution de groupes fondée sur 12 fragments élaborés à partir d'un jeu d'entraînement de 349 molécules. Il permet de calculer simplement la tension de surface de la plupart des solvants organiques avec une précision convenable pour un screening. Les écarts les plus importants aux valeurs expérimentales sont obtenus avec le modèle d'Egemen pour le phénol et l'aniline. L'erreur moyenne est de $2,5 mN^{-1}$ pour cette contribution de groupes, contre $1,9 mN.m^{-1}$ pour les valeurs calculées à l'aide de l'Équation 108 : le modèle COSMO-RS est donc satisfaisant pour le screening.

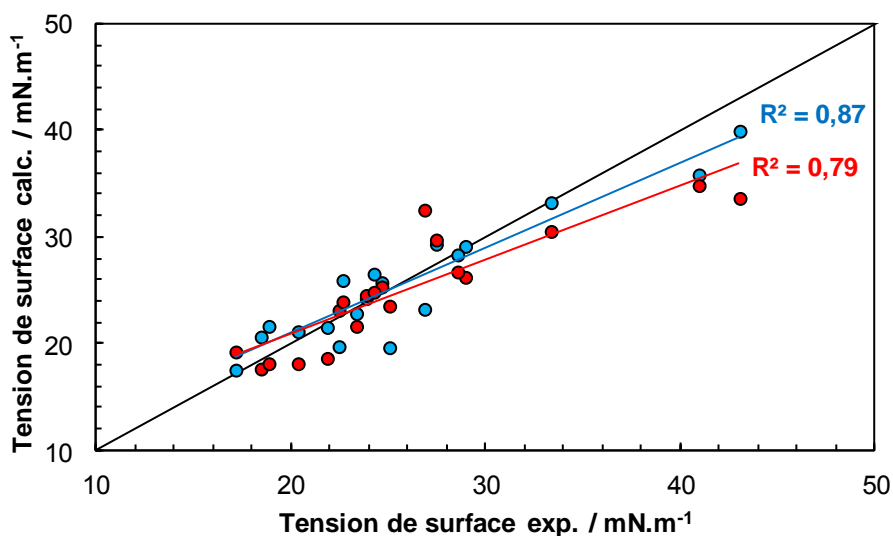


Figure 154. Comparaison des tensions de surface prédites selon le modèle d'Egemen (rouge) et COSMO-RS (bleu) et expérimentales pour 19 solvants organiques tests.

Tableau 74. Comparaison des tensions de surface expérimentales ($\gamma_{exp.}$) et calculées selon le modèle d'Egemen ($\gamma_{calc. Egemen}$) et celui de COSMO-RS ($\gamma_{calc. COSMO-RS}$) pour 19 solvants. Toutes les valeurs sont données en $mN.m^{-1}$.

| Solvant | $\gamma_{exp.}$ | $\gamma_{calc. Egemen}$ | Δ_{Egemen} | $\gamma_{calc. COSMO-RS}$ | $\Delta_{COSMO-RS}$ |
|-----------------------|-----------------|-------------------------|-------------------|---------------------------|---------------------|
| Ether diéthylique | 17,1 | 19,3 | +2,2 | 17,6 | +0,5 |
| n-Hexane | 18,4 | 17,7 | -0,7 | 20,7 | +2,3 |
| 2,2,3-Triméthylbutane | 18,8 | 18,2 | -0,6 | 21,7 | +2,9 |
| n-Heptane | 20,3 | 18,2 | -2,1 | 21,2 | +0,9 |
| n-Octane | 21,8 | 18,7 | -3,1 | 21,6 | -0,2 |
| Cyclopentane | 22,4 | 23,2 | +0,8 | 19,8 | -2,6 |
| Méthanol | 22,6 | 24,0 | +1,4 | 26,0 | +3,4 |
| Acétone | 23,3 | 21,7 | -1,6 | 22,9 | -0,4 |
| Acétate d'éthyle | 23,8 | 24,6 | +0,8 | 24,3 | +0,5 |
| Bromoéthane | 24,2 | 24,9 | +0,7 | 26,6 | +2,4 |
| Butan-1-ol | 24,6 | 25,4 | +0,8 | 25,8 | +1,2 |
| Cyclohexane | 25,0 | 23,6 | -1,4 | 19,7 | -5,3 |
| Tétrachlorométhane | 26,8 | 32,6 | +5,8 | 23,3 | -3,5 |
| Acide acétique | 27,4 | 29,8 | +2,4 | 29,4 | +2,0 |
| Toluène | 28,5 | 26,8 | -1,7 | 28,4 | -0,1 |
| Benzène | 28,9 | 26,3 | -2,6 | 29,2 | +0,3 |
| Chlorobenzène | 33,3 | 30,6 | -2,7 | 33,3 | +0,0 |
| Phénol | 40,9 | 34,9 | -6,0 | 35,9 | -5,0 |
| Aniline | 43,0 | 33,7 | -9,3 | 40,0 | -3,0 |

Les tensions de surface calculées selon notre modèle pour les solvants verts réalisant un effet de rolling-up (Figure 150) ont été comparées à nos mesures expérimentales (Tableau 75). Pour les alcools terpéniques, le modèle développé par l'approche des σ -moments donne des résultats de meilleure qualité que le modèle d'Egemen qui surestime systématiquement γ . La tension de surface du solvant pur, on l'a vu, n'est pas une condition suffisante pour déclencher le rolling-up. Cependant, on constate que les solvants conduisant à ce phénomène dans le cas de la graisse Renolit CAN2 ont une tension de surface voisine de 29 $mN.m^{-1}$.

Tableau 75. Valeurs des tensions de surface (en $mN.m^{-1}$) expérimentales ($\gamma_{exp.}$) et calculées selon le modèle d'Egemen ($\gamma_{calc. Egemen}$) et celui de COSMO-RS ($\gamma_{calc. COSMO-RS}$) pour les 4 solvants verts permettant un dégraissage par rolling-up.

| Solvant | $\gamma_{exp.}$ | $\gamma_{calc. Egemen}$ | Δ_{Egemen} | $\gamma_{calc. COSMO-RS}$ | $\Delta_{COSMO-RS}$ |
|-----------------|-----------------|-------------------------|-------------------|---------------------------|---------------------|
| Dihydromyrcénol | 25,7 | 31,1 | +5,4 | 28,8 | +3,1 |
| Cycladémol | 28,4 | 31,1 | +2,7 | 26,6 | -1,8 |
| Menthanol | 28,9 | 34,2 | +5,3 | 25,8 | -3,1 |
| Géraniol | 30,3 | 34,0 | +3,7 | 32,0 | +1,7 |

Très récemment, deux publications décrivant la prédiction des tensions de surface à l'aide de COSMO-RS sont parues. La première publication³³⁸ s'appuie, comme nous l'avons fait, sur l'approche des σ -moments. Néanmoins le modèle qui y est proposé combine des descripteurs non indépendants et reflétant les mêmes informations (HB_{don1} , HB_{don2} , HB_{don3} et HB_{don4} par exemple). Le second article³³⁹ s'appuie élégamment sur l'outil *Flatsurf* de COSMOtherm pour calculer la tension à l'interface de deux liquides. Pour cela, le coût énergétique du trajet d'une molécule de l'une des phases vers l'autre phase en passant par l'interface est calculé permettant d'obtenir une excellente corrélation avec la tension.

4) Formulation de microémulsions dégraissantes vertes

La partie précédente a permis d'illustrer la performance des paramètres de Hansen pour rationaliser le dégraissage par solvant pur fonctionnant par solubilisation de la salissure. Par ailleurs, les expériences menées ont mis en évidence un nouveau mécanisme de dégraissage en solvant pur : le rolling-up. L'analyse de ces deux mécanismes – solubilisation et rolling-up – donne des outils tangibles pour la formulation de produits dégraissants à base de solvants. Toutefois, l'étude scientométrique réalisée dans l'introduction générale de ce manuscrit de thèse a mis en évidence l'importance croissante des formulations aqueuses. Le secteur du dégraissage industriel n'échappe pas à cette tendance (Figure 139) qu'il convient par conséquent d'explorer. Les paragraphes suivants détaillent la stratégie mise en place pour le développement d'une microémulsion dégraissante verte.

4.1) Performances dégraissantes de microémulsions vertes classiques

4.1.1) Diagrammes de phase

Les microémulsions sont des systèmes monophasiques thermodynamiquement stables composés au minimum d'eau (E), d'huile (H) et d'un tensioactif³⁴⁰. L'eau et l'huile sont des termes génériques pour désigner des phases non miscibles, compatibilisées au sein de la microémulsion grâce au composé amphiphile. Les microémulsions sont isotropes, transparentes ou translucides et la tension interfaciale E/H y est ultra-basse³⁴¹. A l'échelle microscopique, ces systèmes sont caractérisés par la dispersion stable de gouttelettes d'huile dans la phase aqueuse (microémulsion H/E) ou inversement (microémulsion E/H) ; ces gouttelettes n'étant pas nécessairement sphériques et pouvant se présenter sous forme fusionnée de structures bicontinues³⁴². Les propriétés des microémulsions sont mises à contribution pour le développement de formulations à destination des secteurs pétroliers, agroalimentaires, phytosanitaires ou encore cosmétiques.

De nombreux exemples de microémulsions vertes sont disponibles dans la littérature. Ces systèmes se fondent sur l'utilisation d'huiles agro-sourcées³⁴³ ou bio-compatibles³⁴⁴, de tensioactifs dérivés de ressources renouvelables³⁴⁵ ou de la combinaison d'huiles et d'amphiphiles « verts »³⁴⁶. En particulier, les travaux récents de Klossek *et al.* présentent les diagrammes de phase des microémulsions vertes formulées à partir de terpènes³⁴⁷, d'esters dibasiques³⁴⁸ et d'esters d'acides gras³⁴⁹ disponibles dans le portefeuille des solvants du projet

Delta 3. Ces diagrammes sont repris Figure 155. Dans ces diagrammes, les zones grises ou noires correspondent aux zones de microémulsion. On constate que ces zones sont particulièrement larges lorsque le tensioactif utilisé est le dodécyle sulfate de sodium, en particulier dans le cas du glutarate de diméthyle (DMG) ou encore de l'ester méthylique d'acide gras (FAME), ce qui permet à certaines compositions d'être infiniment diluables à l'eau. Dans le cas du limonène, une zone de cristaux liquides (LC) marque la frontière entre la principale zone polyphasique et la principale zone monophasique. Cette configuration se retrouve pour l'ester méthylique d'acide gras en mélange avec l'oléate de sodium. La zone monophasique est également réduite lorsque l'oléate de sodium est utilisé sur le mélange d'esters dibasiques (DMS/DEA).

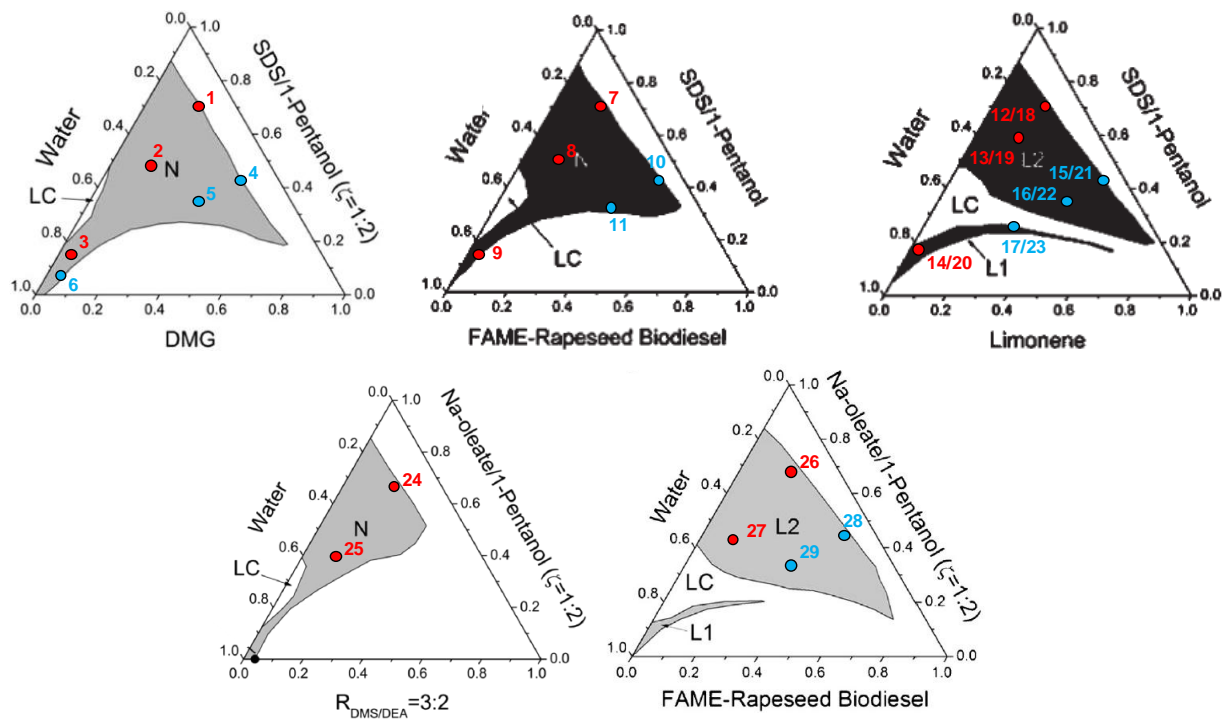


Figure 155. Diagrammes de phase utilisés pour réaliser les microémulsions 1 à 29. Les zones grises/noires correspondent aux zones de microémulsion, tandis que les zones blanches correspondent aux zones polyphasiques.

4.1.2) Evaluation de l'efficacité dégraissante des microémulsions utilisant le dodécyle sulfate de sodium ou l'oléate de sodium pour amphiphile

Les microémulsions utilisant le dodécyle sulfate de sodium (SDS) ont été réalisées à l'aide des diagrammes de phase tirés de Klossek *et al.* ^{347,348} présentés Figure 155. Quatre solvants ont été utilisés : l'IRIS (à partir du diagramme du glutarate de diméthyle), l'oléate de méthyle, le limonène et l' α -pinène (à partir du diagramme du limonène). Deux mélanges huile/tensioactif de départ ont été préparés dans les proportions 20/80_{wt.} et 50/50_{wt.} pour représenter un système riche en tensioactif et un système riche en solvant. A partir de ces compositions, deux lignes de dilution ont été suivies sur lesquelles les performances

dégraissantes de 3 compositions – l’une concentrée de type E/H, l’autre « centrale » bicontinue et la dernière fortement diluée H/E – ont été testées (Figure 156) et exprimées numériquement à l’aide de l’Équation 102. Chaque test de dégraissage a été répété au minimum deux fois et les résultats obtenus sont repris dans le Tableau 76, le numéro de chaque composition correspondant aux mélanges dont les proportions sont indiquées dans la Figure 155. Le type de système (E/H, H/E, bicontinu) a été déterminé par mesure de la conductivité^{347,348}.

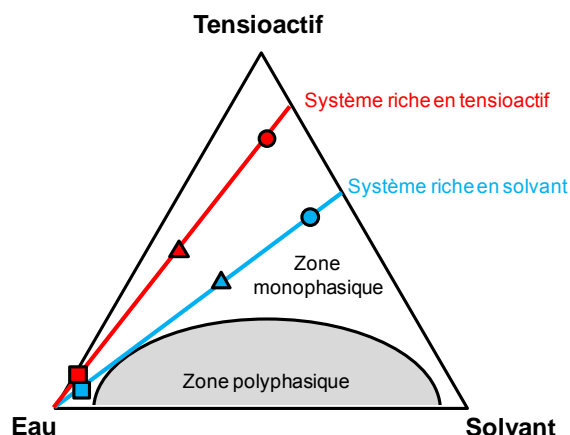


Figure 156. Lignes de dilution suivies dans les diagrammes de phase et choix des points tests : systèmes concentrés E/H (ronds), intermédiaires bicontinus (triangles) et dilués H/E (carrés).

Tableau 76. Efficacité dégraissante pour la graisse Renolit CAN2 des microémulsions eau/SDS-pentanol (1:2)/huile.

| Composition n° | Huile | Type de système | Efficacité dégraissante (%) |
|----------------|--------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| 1 | IRIS | E/H | 98 ± 2 |
| 2 | | bicontinu | 98 ± 1 |
| 3 | | H/E | 28 ± 20 |
| 4 | | E/H | 99 ± 1 |
| 5 | | bicontinu | 99 ± 1 |
| 6 | | H/E | 27 ± 27 |
| 7 | Oléate de méthyle ^a | E/H | 99 ± 1 |
| 8 | | bicontinu | 99 ± 1 |
| 9 | | H/E | 58 ± 19 |
| 10 | | E/H | 99 ± 1 |
| 11 | Limonène | bicontinu | 99 ± 1 |
| 12 | | E/H | 92 ± 8 |
| 13 | | bicontinu | 99 ± 1 |
| 14 | | H/E | 92 ± 8 |
| 15 | | E/H | 99 ± 1 |
| 16 | | bicontinu | 99 ± 1 |
| 17 | H/E | 99 ± 1 | |
| 18 | α-Pinène | E/H | 97 ± 2 |
| 19 | | bicontinu | 99 ± 1 |
| 20 | | Dilué | 93 ± 7 |
| 21 | | E/H | 99 ± 1 |
| 22 | | bicontinu | 99 ± 1 |
| 23 | | H/E | 99 ± 1 |

a) Aucun système monophasique n'est trouvé sur la seconde ligne de dilution à forte concentration en eau.

Les systèmes concentrés et intermédiaires ont tous un excellent pouvoir dégraissant, généralement supérieur à 97%. A l'issue de l'opération de dégraissage, les plaques en inox sont propres (Figure 157-a) et il reste parfois quelques fines particules colorées. Le solvant utilisé ne semble pas avoir d'influence forte sur la qualité du dégraissage, bien que le système concentré, riche en tensioactif contenant du limonène (composition n°12) soit un peu moins performant avec une efficacité de 92%. Pour toutes ces microémulsions, le bain dégraissant se colore progressivement indiquant un mécanisme de solubilisation de la salissure (Figure 157-a).

Les microémulsions les plus diluées sont les moins efficaces et d'importantes quantités de salissure subsistent sur la plaque après le dégraissage (Figure 157-b). L'efficacité dégraissante est particulièrement faible pour l'ester dibasique (environ 25%) et l'ester méthylique d'acide gras (environ 60%). En effet, l'eau pure ne dégraisse pas (Figure 147) et sa présence prépondérante dans les systèmes testés ne favorise donc pas le nettoyage de la surface. Pour ces systèmes, le détachement de fines particules est observé durant l'opération par rolling-up (Figure 157-b) mais la quantité de micelles de tensioactifs n'est pas suffisante pour solubiliser toute la salissure. Le décollement n'étant pas homogène, la variabilité des mesures est forte comme nous l'avons déjà observé dans le cas des solvants purs (Figure 147). Une efficacité supérieure à 90% est toutefois conservée dans le cas des terpènes même à forte dilution.

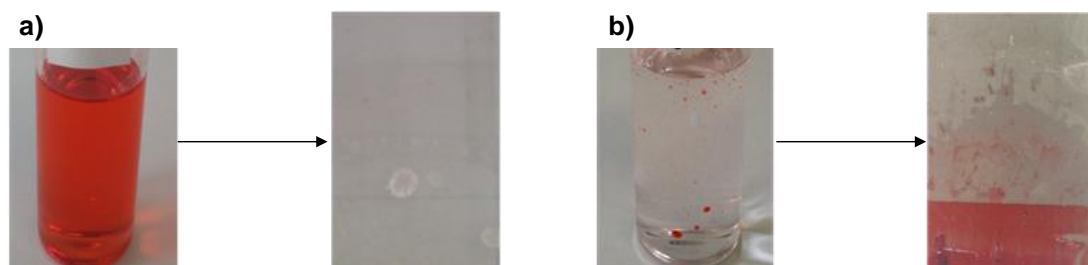


Figure 157. Aspects du bain et de la surface après l'opération de dégraissage dans le cas d'un mécanisme par solubilisation (a) ou par rolling-up (b).

Des microémulsions utilisant l'oléate de sodium pour amphiphile ont également été réalisées à l'aide des diagrammes de phase présentés dans la Figure 155, avec l'oléate de méthyle et le glutarate de 2-méthylidiméthyle. Les résultats du test de dégraissage pour différentes formulations choisies sont reportés dans le Tableau 77. Les six compositions évaluées dégraissent par solubilisation de la salissure comme en atteste la coloration progressive du bain de dégraissage. L'efficacité est élevée (au moins 93%) dans le cas des microémulsions contenant de l'oléate de méthyle avec des performances accrues pour les systèmes intermédiaires pour lesquels l'efficacité dépasse 99%. Les résultats sont moins satisfaisants pour l'IRIS. Les résultats reportés dans le Tableau 76 et dans le Tableau 77 démontrent que les systèmes choisis ont globalement une très bonne efficacité dégraissante et permettent d'éliminer la graisse.

Tableau 77. Efficacité dégraissante pour la graisse Renolit CAN2 des microémulsions eau/oléate de sodium-pentanol (1:2)/huile.

| Composition n° | Huile | Type de système | Efficacité dégraissante (%) |
|----------------|-------------------|-----------------|-----------------------------|
| 24 | IRIS | Concentré | 95 ± 1 |
| 25 | | Intermédiaire | 87 ± 10 |
| 26 | Oléate de méthyle | Concentré | 93 ± 6 |
| 27 | | Intermédiaire | 99 ± 1 |
| 28 | | Concentré | 95 ± 5 |
| 29 | | Intermédiaire | 99 ± 1 |

4.2) Choix d'un agro-tensioactif pour l'élaboration de systèmes modèles

4.2.1) Modification du système

Par volonté de formuler une microémulsion verte, trois tensioactifs agro-sourcés non-ioniques ont été choisis dans la gamme des produits de Novance (Figure 158) : le monolaurate de sorbitane polyéthoxylé [20EO] (généralement nommé *Polysorbate 20* et commercialisé par Novance sous le nom *Radiasurf 7137*), le monooléate de sorbitane polyéthoxylé [20EO] (connu sous l'appellation *Polysorbate 80* et désigné par *Radiasurf 7157* dans le portefeuille de Novance) et le monooléate de polyéthylène glycol de masse moléculaire 600 g.mol⁻¹ (abrégié en *monooléate de PEG600*, et vendu sous le nom *Radiasurf 7404*). Par la suite, le nom commercial sera utilisé dans les diagrammes pour établir clairement la provenance des molécules, tandis que le nom générique sera utilisé dans le texte pour simplifier la compréhension.

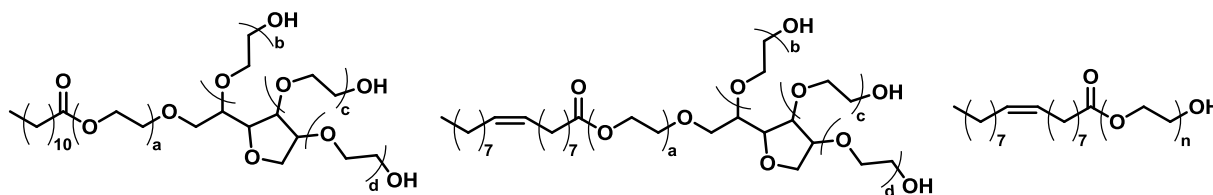


Figure 158. Structures chimiques des polysorbates 20 (*Radiasurf 7137*) et 80 (*Radiasurf 7157*) et du monooléate de PEG600 (*Radiasurf 7404*). $a+b+c+d=20$. $n = 12$ en moyenne.

Les diagrammes de phase ont été construits en utilisant les tensioactifs de la Figure 158 avec l'eau, et les huiles précédentes (IRIS, oléate de méthyle, α -pinène) et sont présentés Figure 159. Les zones monophasiques, en blanc, sont très restreintes par rapport aux zones polyphasiques ou de cristaux liquides (régions colorées). Les zones de microémulsion n'apparaissent qu'à de fortes concentrations en tensioactif, ce qui ne permettra pas une dilution de la plupart des systèmes.

Les zones monophasiques les plus restreintes sont systématiquement obtenues lorsque le tensioactif est le monooléate de PEG600. La formulation de microémulsion à partir de ce tensioactif demande de très fortes concentrations en amphiphile et sera donc coûteuse. Les performances des deux polysorbates sont relativement comparables. En se plaçant sur la ligne allant du mélange 50/50 eau-huile vers le tensioactif pur, il apparaît qu'il faut une concentration moins importante en polysorbate 20 qu'en polysorbate 80 pour atteindre la région monophasique (Figure 159). L'huile utilisée semble avoir peu d'influence ici.

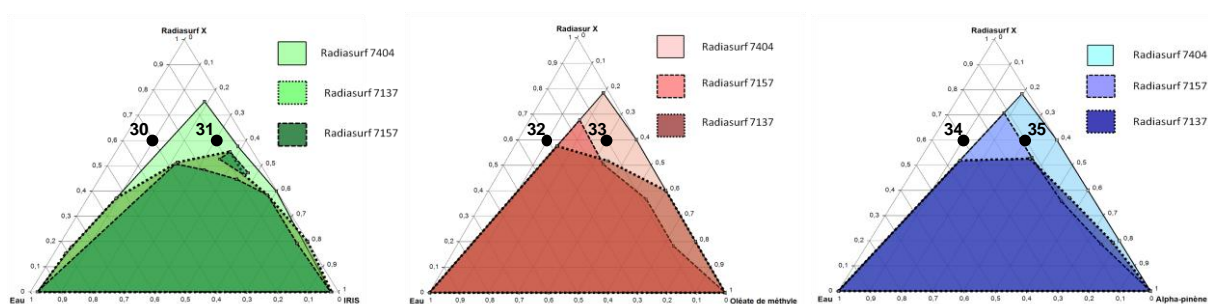


Figure 159. Diagrammes de phase des systèmes eau/Radiasurf X/huile, les régions colorées correspondent aux zones polyphasiques, les régions blanches sont monophasiques.

4.2.2) Evaluation de l'efficacité dégraissante des microémulsions à base de polysorbate 20

Le polysorbate 20 offre les résultats les plus prometteurs en termes de coûts (Figure 159). Il a donc été utilisé en combinaison avec le glutarate de 2-méthylidiméthyle, l'oléate de méthyle et l' α -pinène pour formuler des microémulsions dont les performances dégraissantes ont été testées. Pour chaque huile, deux microémulsions ont été réalisées en utilisant 60% de tensioactif avec 30% d'huile et 10% d'eau dans un cas et avec 10% d'huile et 30% d'eau dans l'autre cas. Les performances dégraissantes sont présentées dans le Tableau 78.

Tableau 78. Efficacité dégraissante pour la graisse Renolit CAN2 de microémulsion eau/Radiasurf 7137/huile.

| Composition n° | Huile | Teneur en solvant (%) | Efficacité dégraissante (%) |
|----------------|-------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 30 | IRIS | 10 | 37 ± 17 |
| 31 | | 30 | 54 ± 1 |
| 32 | Oléate de méthyle | 10 | 65 ± 11 |
| 33 | | 30 | 98 ± 1 |
| 34 | α -Pinène | 10 | 52 ± 1 |
| 35 | | 30 | 99 ± 1 |

Quelque soit l'huile utilisée, l'efficacité dégraissante est nettement meilleure lorsque la microémulsion est plus riche en solvant (compositions n°31, 33 et 35). Les trois solvants utilisés ici ont une efficacité dégraissante supérieure à 95% lorsqu'ils sont utilisés purs (Figure 147) et les résultats du Tableau 78 laissent donc penser que cette performance s'exprime également au sein de la microémulsion. L'oléate de méthyle et l' α -pinène à 30% permettent d'obtenir une bonne qualité de dégraissage (98% et 99% respectivement) grâce à la combinaison des mécanismes de rolling-up et de solubilisation observable dans la Figure 160. Ce n'est pas le cas de l'IRIS à 30% (efficacité 54%) qui dégraisse uniquement par solubilisation. Les efficacités sont moindres pour les microémulsions contenant 30% d'eau et 10% de polysorbate 20 et pour lesquelles seul un mécanisme de rolling-up est observé.



Figure 160. Observation en cours d'expérience des mécanismes combinés de rolling-up et de solubilisation dans le bain de dégraissage réalisé à l'aide d'une microémulsion à base d'oléate de méthyle (gauche, n°33) et d' α -pinène (droite, n°35).

4.3) Combinaison du polysorbate 20 avec un co-tensioactif terpénique

Dans la section précédente, la construction des diagrammes de phase a permis de constater que le polysorbate 20 conduisait aux zones de microémulsions les plus larges. Ces zones ne semblent pas dépendre de la nature du solvant utilisé. Toutefois, les régions monophasiques les plus larges et les meilleures performances dégraissantes sont obtenues avec l' α -pinène. Le polysorbate 20 et l' α -pinène forment une combinaison d'intérêt que l'on cherche à améliorer dans les paragraphes suivants par l'ajout de co-tensioactif visant à l'élargissement des régions monophasiques.

4.3.1) Effet de l'ajout de co-tensioactif/hydrotrope sur le diagramme de phase

L'étude des brevets montre que l'un des tensioactifs des partenaires industriels du projet, le Rhodoclean MSC (Figure 161), peut être utilisé en tant que co-tensioactif partiellement

agro-sourcé³⁵⁰ en combinaison avec des tensioactifs polyéthoxylés pour la polymérisation en émulsion³⁵¹ ou la formulation de microémulsions dégraissantes³⁵².

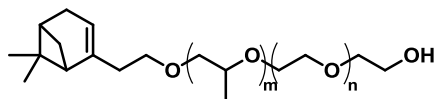


Figure 161. Structure chimique du co-tensioactif Rhodoclean MSC.

Le système tensioactif a donc été formulé en mélangeant le polysorbate 20 avec le Rhodoclean MSC (que nous appellerons tensioactif terpénique par la suite) en proportion 1:2 conformément à la démarche suivie jusqu'ici (Figure 155). Le diagramme de phases eau/système tensioactif/ α -pinène, Figure 162, a une allure différente des autres diagrammes. La zone monophasique, en blanc, n'a pas été particulièrement modifiée. Toutefois, la zone polyphasique, en jaune, s'est considérablement rétrécie. Il faut désormais 32% de tensioactif pour sortir de la région polyphasique à partir d'un mélange eau/huile à 50/50. Cependant, une nouvelle région de cristaux liquides est apparue. Cette zone correspond à la structuration du milieu en agrégats ordonnés identifiables par microscopie en lumière polarisée. Ces phases se caractérisent par une viscosité très forte et s'apparentent à des gels. Elles ne permettront pas de formuler des microémulsions utiles au dégraissage. Afin d'éliminer cette structuration indésirable, l'utilisation d'alcools hydrotropes a été envisagée.

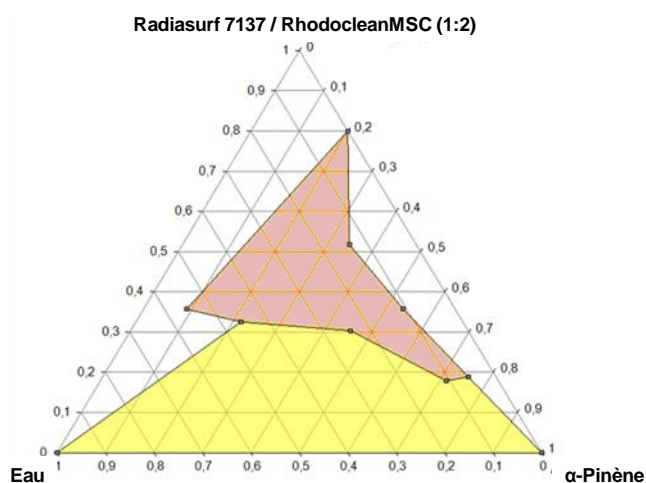


Figure 162. Diagramme de phase du système eau/Radiasurf7137-Rhodoclean MSC (1:2)/ α -pinène. Les régions monophasiques sont représentées en blanc, les zones polyphasiques en jaune et les cristaux liquides visqueux en rose.

Les alcools à chaînes courtes ou moyennes ont un comportement de co-tensioactif ou de co-solvant^{353,354} : on les nomme pour cela hydrotropes. Ils apportent de la flexibilité à l'interface eau-huile, permettent une diminution de la tension de surface et évitent la structuration des microémulsions sous forme de gels ou de cristaux liquides³⁴⁹. Par conséquent, les hydrotropes

permettent généralement d'élargir la région de microémulsions de systèmes pseudo-ternaires³⁵⁵.

L'ajout de Rhodoclean MSC permet, on l'a vu Figure 162, de réduire considérablement la zone polyphasique du diagramme. Cependant, de vastes zones de cristaux liquides apparaissent. Un nouveau système tensioactif composé du mélange polysorbate 20/Rhodoclean/éthanol (5:10:3) a été réalisé pour la construction du diagramme de phase représenté Figure 163. La proportion Polysorbate20/Rhodoclean 1:2 a été conservée, et on a ajouté un minimum d'éthanol pour permettre la disparition des cristaux liquides. Le nouveau système tensioactif permet d'augmenter considérablement la zone de microémulsion grâce au co-tensioactif et d'éliminer les régions de cristaux liquides *via* l'effet hydrotrope de l'éthanol. Ici, il suffit de 39% de système tensioactif pour sortir de la région polyphasique à partir d'un mélange eau/huile à 50/50. On obtient ainsi, Figure 163, une vaste région monophasique qui permet d'envisager la conception de microémulsions diluables. D'autres hydrotropes ont également été testés mais n'ont pas été retenus car ils ne permettaient pas d'éviter la structuration de la microémulsion (C₄E₁, propan-1-ol, pentan-1-ol) ou, bien qu'éliminant les cristaux liquides, causaient un élargissement de la région polyphasique (propylène glycol, solketal).

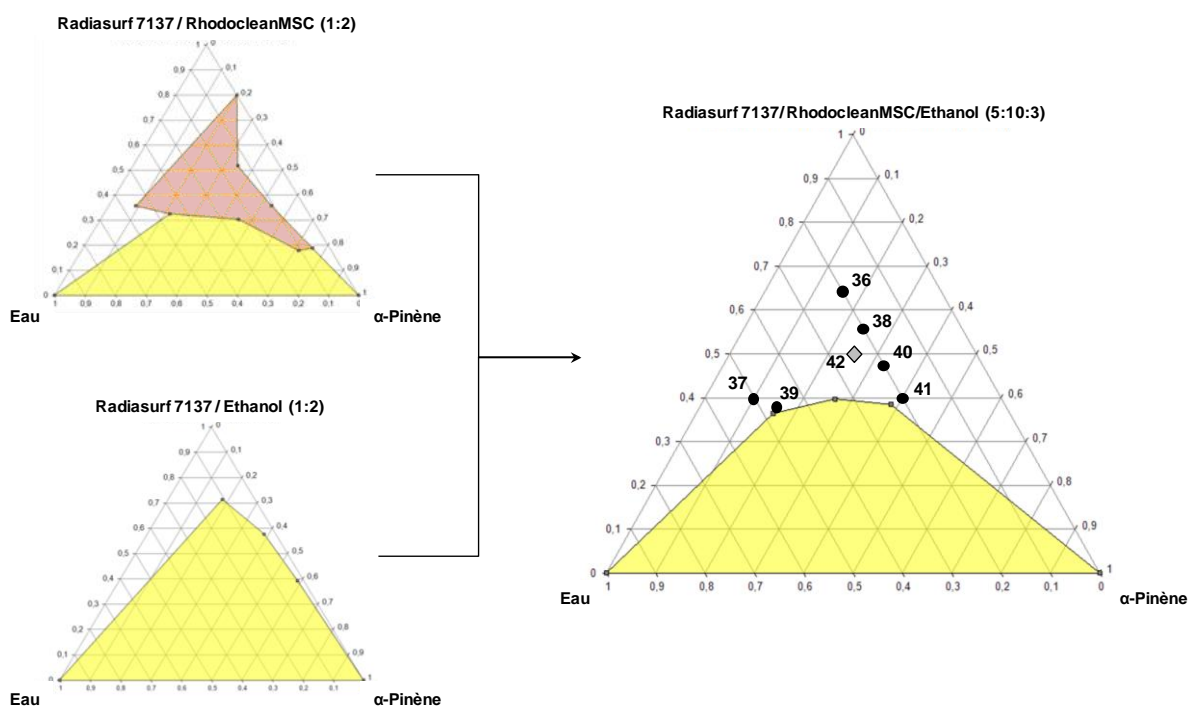


Figure 163. Effet de l'ajout de co-tensioactif et d'hydrotrope sur le diagramme de phase. Les zones monophasiques sont représentées en blanc, les régions polyphasiques en jaune et les zones de cristaux liquides visqueux en rose.

4.3.2) Mise en évidence d'un phénomène de décapage dégraissant

Différentes microémulsions ont été formulées à l'aide du diagramme de phase obtenu dans la Figure 163. Pour cela, quatre lignes de dilution ont été suivies à partir de mélanges « tensioactif »/ α -pinène en proportions 80/20, 70/30, 60/40 et 50/50. Pour chaque ligne, une composition concentrée (20% d'eau) a été choisie et, lorsque le diagramme le permettait, une composition diluée (à 50% environ) a également été réalisée. Les résultats des tests de dégraissage correspondants sont reportés dans le Tableau 79.

Tableau 79. Efficacité dégraissante pour la graisse Renolit CAN2 de microémulsions eau/Radiasurf 7137-RhodocleanMSC-Ethanol (5:10:3)/ α -pinène.

| Composition n° | Teneur en « tensioactif » (%) | Teneur en eau (%) | Teneur en α -pinène (%) | Efficacité dégraissante (%) |
|----------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| 36 | 64 | 20 | 16 | 99 \pm 1 |
| 37 | 40 | 50 | 10 | 1 \pm 1 |
| 38 | 56 | 20 | 24 | 99 \pm 1 |
| 39 | 38,5 | 45 | 16,5 | 77 \pm 5 |
| 40 | 48 | 20 | 32 | 98 \pm 1 |
| 41 | 40 | 20 | 40 | 99 \pm 1 |

Les microémulsions les plus diluées n'ont pas une bonne action dégraissante. Ainsi, la microémulsion contenant 45% d'eau (n°39) affiche-t-elle une efficacité dégraissante de 77%. Lors du dégraissage, des lambeaux de graisse se détachent de la surface et restent en suspension dans le bain. La microémulsion agit par rolling-up mais ne solubilise pas la salissure. A 50% en eau (n°37), aucune action dégraissante n'est identifiée, ni par rolling-up, ni par solubilisation. Il semble que l'efficacité diminue considérablement avec la teneur en eau.

Les microémulsions ne contenant que 20% d'eau (n°36, 38, 40, et 41) présentent toutes une excellente capacité dégraissante chiffrée à plus de 98%. Ces systèmes agissent de manière spectaculaire par la combinaison des mécanismes de rolling-up et de solubilisation. Le phénomène est illustré, Figure 164, pour la microémulsion n°41 à l'aide de photographies prises pendant l'opération de nettoyage. Pendant les 4 premières minutes, une faible solubilisation de la salissure a lieu, détectable au léger rosissement du bain de dégraissage. A partir de 285 secondes, l'adhésion du film gras au support en acier inoxydable diminue significativement et il est possible de voir le film glisser le long de la plaque. Au bout de 330 secondes, la salissure aidée par la poussée d'Archimède se décolle totalement de la plaque et migre en quelques secondes à la surface du bain dégraissant. Sous l'effet de l'agitation, le film est divisé en lambeaux (362 s) qui sont progressivement solubilisés dans le bain jusqu'à l'élimination totale de la salissure (510 s). La plaque sortie à l'issue de ce phénomène est propre (99,5%).

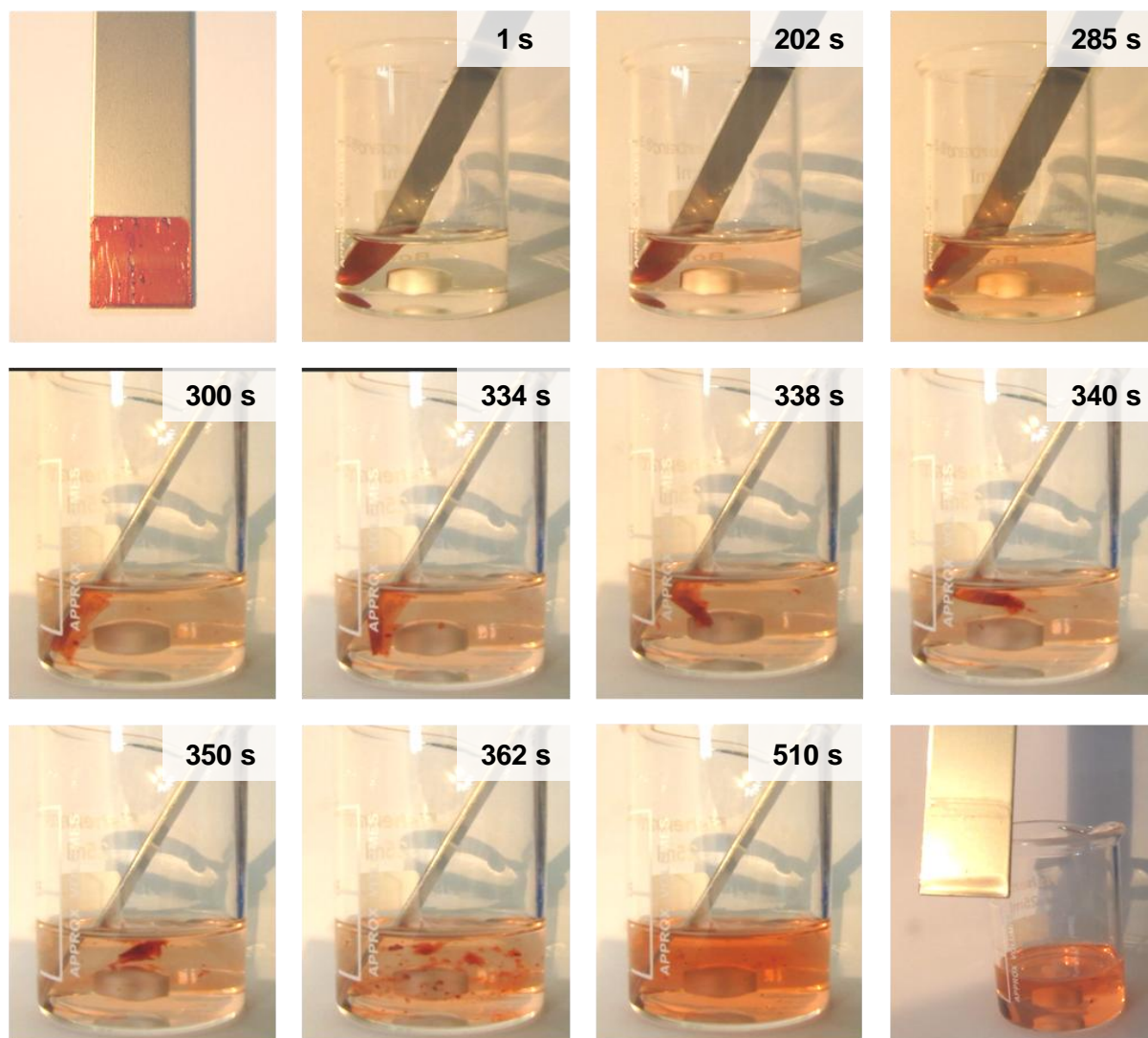


Figure 164. Suivi temporel du dégraissage d'une plaque d'acier inoxydable couverte de la graisse Renolit CAN2 par la microémulsion contenant 20% d'eau, 40% de Radiesurf7137/RhodacleanMSC/Ethanol (5:10:3) et 40% d' α -pinène.

L'action dégraissante observée dans la Figure 164 est spectaculaire à plusieurs titres. D'une part, alors que le rolling-up permet généralement d'enlever de fines particules (Figure 160), ici la totalité du film gras se détache spontanément. La microémulsion a donc une aptitude remarquable à rompre l'adhésion de la salissure sur le support. D'autre part, le bain parvient à solubiliser l'ensemble de la salissure, ce qui est rarement le cas des microémulsions classiques agissant par rolling-up dans lesquelles un reliquat de graisse en suspension peut être observé. La microémulsion a donc également un très bon pouvoir solubilisant. Enfin, l'ensemble du phénomène de rolling-up se déroule très rapidement, en moins de 6 minutes, suivi d'une solubilisation rapide (3 minutes environ). Cette rupture de l'adhésion d'un film sur une surface est similaire à celle attendue lors du décapage des peintures. Ainsi, une nouvelle forme particulière de détergence est mise en évidence ici : le *décapage dégraissant*.

4.4) Caractérisation physico-chimique des huiles et tensioactifs utilisés

L'efficacité du phénomène de décapage dégraissant observé dans les microémulsions n°36, 38, 40 et 41 (Figure 163) valide l'approche progressive de formulation d'une microémulsion dégraissante mise en œuvre dans ce chapitre. Un système d'intérêt a ainsi pu être identifié contenant de l'eau, de l' α -pinène et un mélange de polysorbate 20 (Radiasurf 7137), de tensioactif terpénique et d'éthanol. Les paragraphes suivants s'attachent à donner une description physico-chimique de ces molécules pour tenter de rationaliser notre approche.

4.4.1) Hydrophobie de l' α -pinène

La microémulsification d'une huile est, entre autre, liée à son hydrophobie. Cette propriété peut être évaluée au moyen du HLB requis, notion dérivée de l'Équilibre **H**ydrophile **L**ipophile (HLB) formulé par Griffin³⁵⁶. Long et fastidieux à déterminer expérimentalement, le HLB requis a été supplanté par la notion de **N**ombre d'**a**tomes de **C**arbone de l'**A**lcanes **E**quivalent (EACN) développée dans le secteur industriel de la récupération assistée du pétrole³⁵⁷ mais également appliquée dans de nombreux autres domaines, tels que la cosmétique³⁵⁸. Il s'agit, pour une huile donnée, du nombre d'atomes de carbone de l'alcane linéaire ayant la même hydrophobie. L'EACN permet donc la comparaison de n'importe quelle huile à un système simple et connu³⁵⁹. Toutefois, pour les huiles les plus polaires qui conduisent à des EACN négatifs, il n'existe actuellement pas de méthode de détermination expérimentale rigoureusement établie.

Les EACN d'un grand nombre d'hydrocarbures d'intérêt cosmétique ont été mesurés par Bouton *et al.*^{360,361}. Quelques unes de ces valeurs ont été reportées Figure 165, pour des terpènes (terpinolène, limonène, α -pinène, pinane, p-menthane, myrcane par ordre d'EACN croissant) en comparaison avec quelques alcanes et alcènes classiques. Bien que comptant 10 atomes de carbone, l' α -pinène possède un EACN de 3,4 ce qui le rapproche du propane (EACN = 3,0) ou encore du méthylcyclohexane (EACN = 3,2).

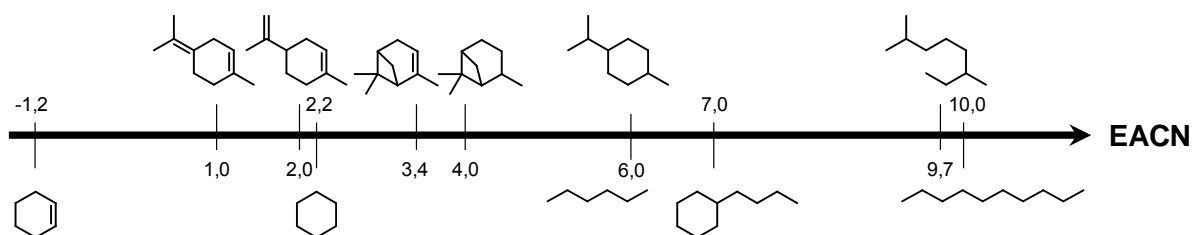


Figure 165. Echelle de classification des EACN de quelques terpènes et hydrocarbures classiques.

4.4.2) Etude physico-chimique du Rhodoclean MSC

- **Caractérisation chimique**

Le Rhodoclean MSC est synthétisé par condensation d'oxydes d'éthylène et de propylène avec le nopol³⁶², solvant lui-même obtenu par condensation de Prins du β -pinène et du formaldéhyde. Sa structure est rappelée Figure 161. Ce tensioactif présente l'avantage de n'être ni toxique ni écotoxique et n'a que deux phrases de risque : R22 (nocif en cas d'ingestion) et R41 (risque de lésions oculaires). De plus, il ne mousse pas et permet donc de s'affranchir des additifs anti-mousse classiquement ajoutés aux formulations.

Les nombres d'éthoxylats (n) et de propoxylats (m) n'étant pas connus, le tensioactif a été analysé par spectroscopie RMN. En effet, quelques cas d'analyses de tensioactifs polyéthoxylés sont décrits^{363,364} en RMN du proton et du carbone-13. Cette technique peut même être utilisée de façon quantitative pour déterminer des distributions d'oligomères³⁶⁵ et ainsi caractériser des mélanges d'amphiphiles polyéthoxylés³⁶⁶. Dans le cas du Rhodoclean MSC, nous avons seulement cherché le nombre moyen de propoxylats et d'éthoxylats. La nomenclature choisie est présentée Figure 166 et est reprise pour l'analyse des spectres, Figure 167. Les protons du cycle terpénique sont repérés par la dénomination H suivie d'une lettre. Les carbones de la tête terpénique sont numérotés de 1 à 10. Les protons et atomes de carbone de la chaîne latérale du nopol sont repérés par les mentions α et β . Enfin les propoxylats et les éthoxylats sont respectivement identifiés par les abréviations PO et EO.

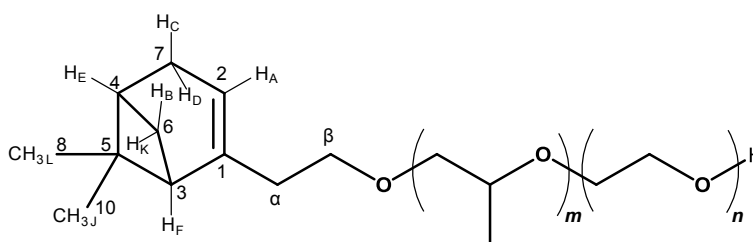


Figure 166. Codage choisi pour les principaux atomes de carbone et d'hydrogène du Rhodoclean MSC.

Les attributions du spectre RMN ^1H ont été réalisées en s'appuyant sur l'étude des couplages proton-proton à courte distance donnés par le spectre COSY ^1H ^1H (Figure 167). Après identification, les intégrations du signal correspondant aux parties éthoxylées et propoxylées permettent d'évaluer la valeur moyenne de m et de n (Figure 166). Les intégrales sont divisées par le nombre de protons associés pour assurer une détermination quantitative. Le Rhodoclean MSC est donc constitué d'une tête nopol hydrophobe suivie en moyenne de 5 propoxylats et de

13 éthoxylats. Cet arrangement confère un gradient de polarité à la structure du tensioactif qui, de fait, s'apparente aux tensioactifs rallongés dont la principale propriété applicative réside dans la solubilisation des huiles de type triglycérides³⁶⁷.

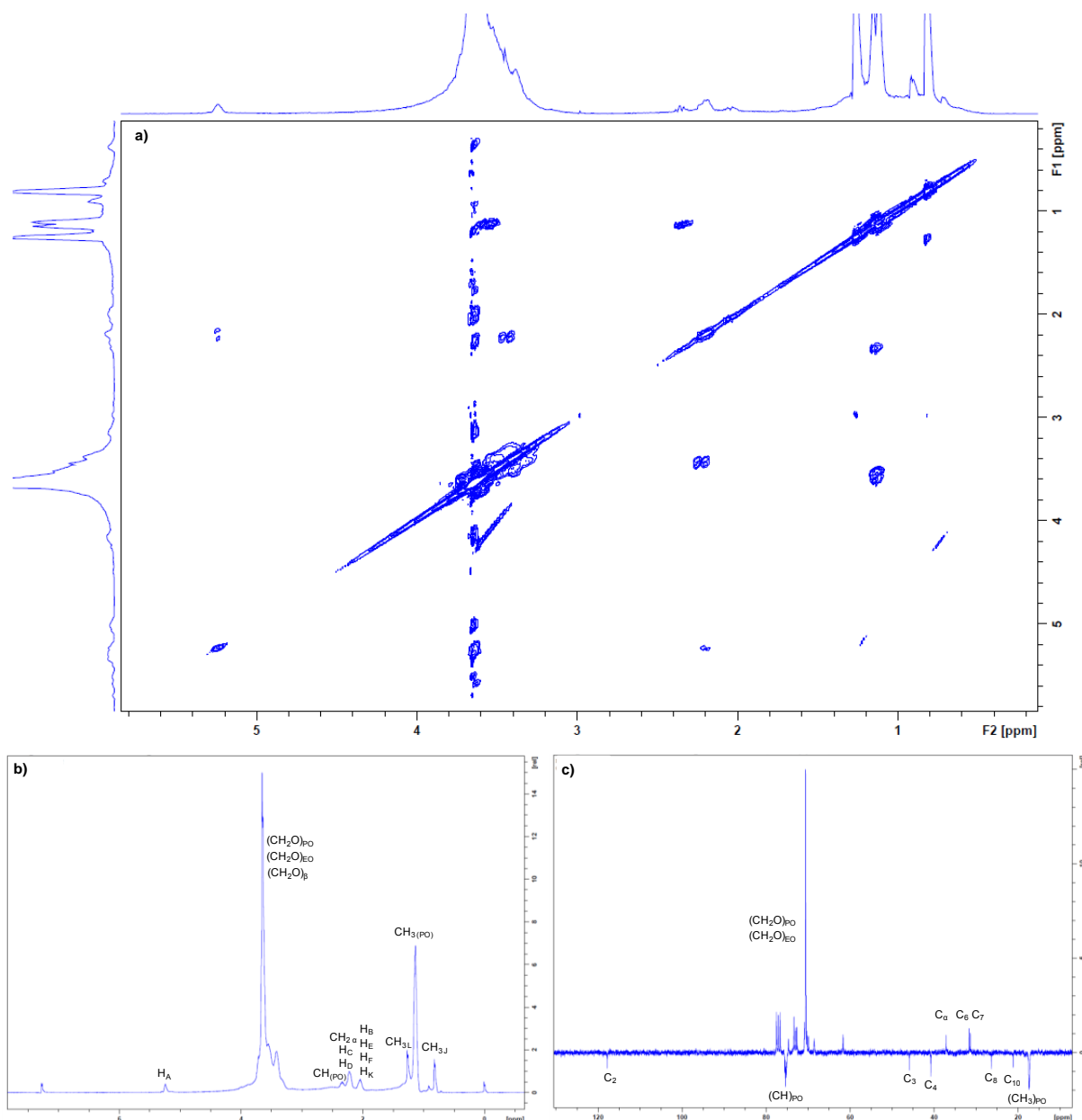


Figure 167. Spectres COSY ^1H ^1H (a), ^1H (b) et ^{13}C (c) du Rhodoclean MSC dans le chloroforme deutéré.

Il s'agit à présent d'évaluer l'hydrophilie de ce tensioactif. Pour cela différentes méthodes existent parmi lesquelles trois sont ici comparées : le point de trouble, la Balance Hydrophile Lipophile (HLB) et le PACN.

- **Evaluation de la balance hydrophilie/lipophile**

- *Point de trouble*

A l'instar de la plupart des éthers de glycol, les tensioactifs polyéthoxylés et/ou propoxylés possèdent une solubilité dans l'eau dépendant inversement de la température, c'est-à-dire une solubilité accrue aux températures les plus basses. Un exemple en est donné, Figure 168, avec la courbe de solubilité du C_6E_3 par comparaison au cas classique du phénol dans l'eau. Cette inversion de la courbe de solubilité résulte d'une compétition complexe entre interactions hydrogène et interactions hydrophobes. En effet les éthers de glycol sont généralement solubles dans l'eau et forment des liaisons hydrogène qui sont rompues par augmentation de la température d'où une déshydratation qui conduit à la démixtion du mélange. La température à laquelle cette séparation de phase est observée est appelée « point de trouble ».

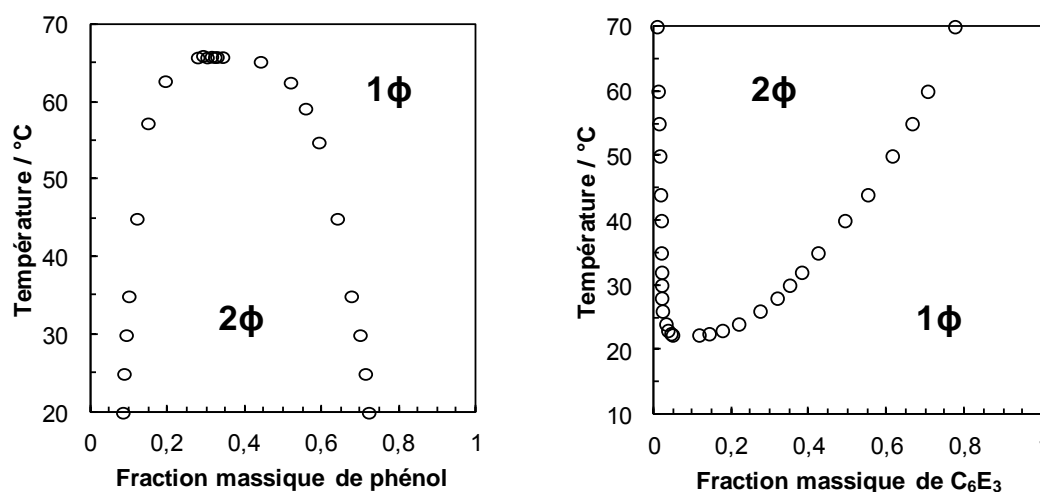


Figure 168. Diagramme de solubilité du phénol dans l'eau (gauche) et du monoethyl éther de triéthylène glycol, C_6E_3 , dans l'eau (droite), tirés respectivement des données de Hill et Malisoff³⁶⁸ ainsi que de Lai et Chen³⁶⁹.

Le point de trouble est usuellement mesuré pour des solutions aqueuses à 1% ou 10% de tensioactif, ce qui revient à déterminer deux points de la courbe de solubilité. Bien qu'il soit possible de prédire le point de trouble d'éthers de glycol courts avec COSMO-RS³⁷⁰, la méthode n'est pas applicable à ce jour aux tensioactifs en raison de la difficulté de traitement des conformations. Ici, nous avons donc réalisé une mesure expérimentale qui montre, comme attendu, un comportement analogue aux éthers de glycol du Rhodoclean MSC. A température ambiante, il est soluble dans l'eau, quelque soit la proportion du mélange eau/tensioactif. Les points de trouble à 1% et 10% sont égaux et valent 49 °C. Cette valeur est légèrement supérieure aux données commerciales qui indiquent un point de trouble à 1% voisin de 43 °C. Au-delà de cette température, le système eau-tensioactif se sépare en deux phases. Cette valeur modérée de point trouble indique une hydrophilie elle-même modérée du tensioactif, comparable à celle du $C_{12}E_6$ dont la valeur publiée³⁷¹ de point de trouble est de 48 °C.

○ *HLB*

Le HLB constitue l'approche la plus ancienne (1949) pour quantifier l'affinité d'un tensioactif pour l'eau et l'huile. Le HLB est une valeur variant entre 0 et 20, d'autant plus élevée que l'hydrophilie est importante. Cette valeur peut être calculée selon la formule de Griffin³⁵⁶, Équation 109, en comparant la masse molaire de la partie hydrophile à la masse molaire totale.

$$HLB_{Griffin} = 20 \cdot \frac{M_{totale} - M_{hydrophobe}}{M_{totale}}$$

Équation 109.

Dans le cas du Rhodoclean MSC, la masse molaire moyenne de la molécule est de 1028 g.mol⁻¹ et celle de sa partie hydrophobe – assimilée à la tête nopol et la partie pentapropoxylée – est de 455 g.mol⁻¹ d'où une valeur de HLB de 11,1. Cette valeur, supérieure à 10, classe le tensioactif parmi les molécules à légère tendance hydrophile. En 1957, une méthode de contribution de groupes a été proposée par Davies pour évaluer plus rapidement encore le comportement d'un amphiphile³⁷² à l'aide de l'Équation 110. Ici, les groupes hydrophiles correspondent aux 13 éthoxylats ayant pour incréments 0,33. Les groupes hydrophobes sont composés des 9 atomes de carbone de la tête terpénique (incrément 0,475), du bras espaceur de type éthoxylat (0,33) et des 5 propoxylats (incrément³⁴³ de 0,15) résultant en un HLB calculé de 6,7 synonyme d'un comportement intermédiaire entre une hydrophilie ou une hydrophobie marquées. La moyenne des HLB calculés selon les deux méthodes pour le Rhodoclean MSC est de 8,9 en accord avec les données du fournisseur (HLB = 8-9).

$$HLB_{Davies} = 7 + \sum (\# \text{ groupes hydrophiles}) - \sum (\# \text{ groupes hydrophobes})$$

Équation 110.

○ *PACN*

Le PACN (**P**referred **A**lkane **C**arbon **N**umber) est défini comme étant l'EACN de l'huile conduisant à l'obtention de la formulation optimale à 25 °C sans additif³⁷³. Il s'agit d'une valeur expérimentale de caractérisation des tensioactifs liée à la notion de formulation optimale. Cette dernière est identifiée par l'obtention d'un système triphasique appelé Winsor III pour lequel la co-solubilisation d'eau et d'huile est maximale, l'affinité du tensioactif étant identique pour chacune des phases (Figure 169). La tension interfaciale entre l'eau et l'huile est minimale à la formulation optimale. Le système eau/huile/tensioactif où l'EACN de l'huile est égal au PACN du tensioactif nécessitera une quantité de tensioactif minimale pour obtenir une microémulsion monophasique (Winsor IV).

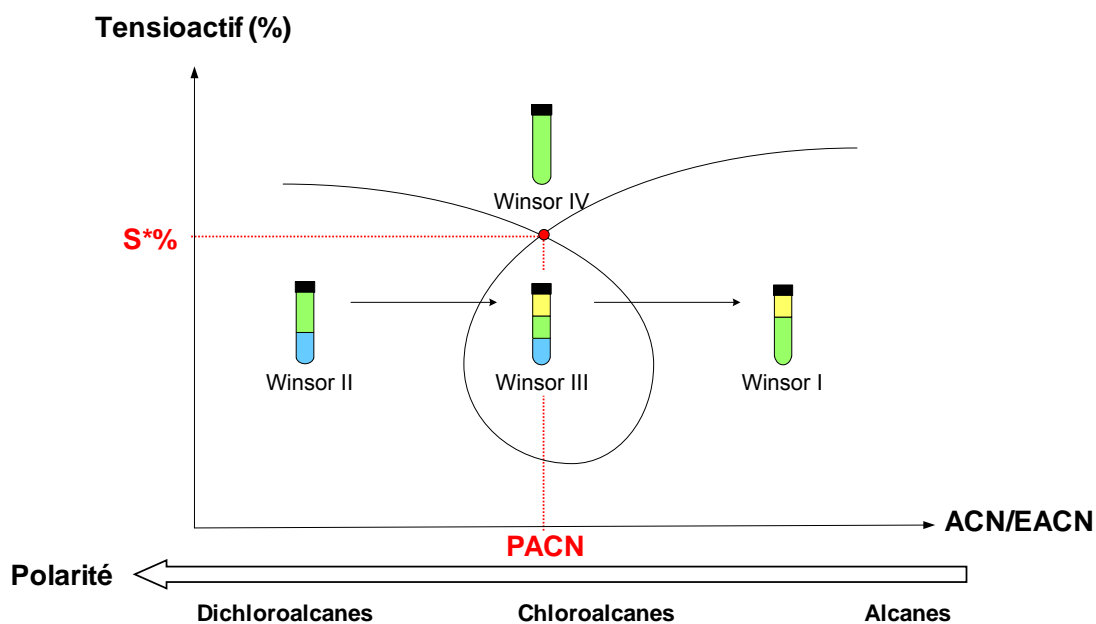


Figure 169. Diagramme de Fish pour l'illustration de la notion de PACN (adapté de Zhu³⁷⁴). A l'intérieur des tubes à essai, la phase bleue correspond à l'eau, la jaune à l'huile et la verte à une microémulsion.

Un balayage en huiles d'EACN croissant, des 1-chloro-n-alcane aux n-alcane, sur un mélange équimassique eau-huile avec 5% de Rhodoclean MSC a été réalisé pour déterminer le PACN de ce tensioactif. Un mélange triphasique est obtenu lorsque l'huile utilisée est le 1-chlorononane ou le 1-chlorodécane. La proportion d'huile et d'eau rejetées de la microémulsion est équivalente (Figure 170) pour un mélange 50/50 en masse de ces deux huiles. A partir des valeurs expérimentales d'EACN des 1-chloroalcane déterminées par Queste lors de travaux antérieurs réalisés au laboratoire³⁷³, il est possible d'exploiter l'excellente linéarité des données pour déterminer l'EACN du mélange 1-chlorononane/1-chlorodécane. La lecture de la Figure 170 permet de conclure que le PACN du Rhodoclean MSC vaut environ 3,6, valeur proche de l'EACN de l' α -pinène (3,4 - Figure 165).

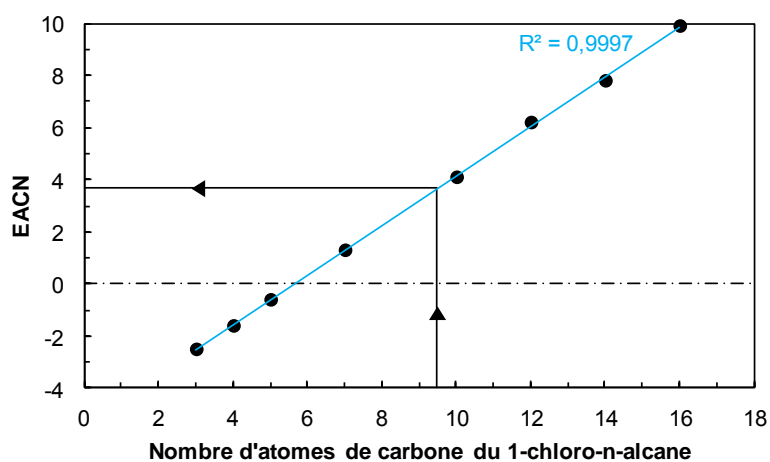
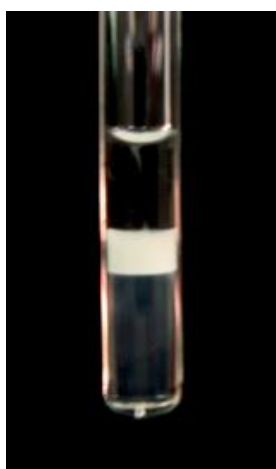


Figure 170. Obtention d'un Winsor III pour le mélange 50/25/25 eau/1-chlorononane/1-chlorodécane avec 5% de Rhodoclean MSC (gauche, n.b. le système est ici hors équilibre) et détermination de l'EACN correspondant à ce mélange d'huiles (droite).

4.4.3) Etude physico-chimique du polysorbate 20

Le polysorbate 20, dont la structure est rappelée Figure 158, est un tensioactif non ionique dérivé d'un agro-synthon, le sorbitol³⁷⁵. Cet amphiphile biocompatible est notamment utilisé dans le domaine agroalimentaire³⁷⁶, ainsi que dans la préparation des cosmétiques ou encore en tant qu'excipient pharmaceutique³⁷⁷. Celui-ci sera comparé au polysorbate 80, homologue à chaîne oléique qui sera également utilisé par la suite. Le HLB du polysorbate 20 est égal à 16,7 et celui du polysorbate 80 vaut 15 selon la formule de Griffin³⁷⁸. Ces deux valeurs indiquent une très forte hydrophilie des tensioactifs, plus prononcée pour le polysorbate 20 dont la partie hydrophobe est une chaîne laurique. De plus, la CMC du polysorbate 20 de 0,080 mmol.L⁻¹, supérieure à celle du polysorbate 80 (0,015 mmol.L⁻¹)^{379,380}, traduit son agrégation à de plus fortes concentrations d'où une hydrophilie plus importante, conformément à l'ordre des HLB calculées. En raison de cette hydrophilie marquée, nous n'avons pas détecté de point de trouble pour ces tensioactifs à 1% ou 10% sur une plage de température de 5 à 70 °C.

Le mélange eau/polysorbate 20 est limpide, fluide et monophasique à toutes les concentrations, pour une température de 5 à 50 °C. Ce n'est pas le cas du polysorbate 80 pour lequel une structuration du mélange est observée dès que la concentration en tensioactif dépasse 30%, valeur au-delà de laquelle des cristaux liquides lyotropes sont observés.

Tableau 80. Récapitulatif de la teneur minimale de solutions aqueuses en Radiasurf 7137 (polysorbate 20) pour observer une biréfringence au contact d'une huile pure et potentiel chimique relatif de l'eau en présence des huiles prédit à l'aide de COSMOtherm.

| Huile | Teneur en Radiasurf 7137 à partir de laquelle une biréfringence est observée (%) | μ_{eau} (kcal.mol ⁻¹) |
|------------------|---|--|
| Décan-1-ol | 50 | -0,39 |
| Géranol | 50 | -0,18 |
| α -Pinène | 60 | 0,99 |
| Limonène | 70 | 1,40 |
| n-Décane | - | 1,58 |

Alors qu'aucune structuration n'a été identifiée pour le polysorbate 20 dans l'eau, des cristaux liquides ont néanmoins été observés lors d'ajout d' α -pinène, comme nous l'avons vu plus haut (Figure 162). Cela sous-entend un rôle actif du solvant dans l'organisation du tensioactif. Pour étudier ce phénomène, 5 huiles ont été choisies, possédant toutes 10 atomes de carbone mais de polarités différentes : le n-décane, le décan-1-ol, le géranol, l' α -pinène et le limonène. Des mélanges eau/tensioactif contenant 10 à 100% de tensioactif (par pas de 10%) ont été préparés et utilisés pour des expériences de contact au microscope à lumière polarisée. La teneur minimale en tensioactif à partir de laquelle un phénomène de biréfringence est observé est donnée dans le Tableau 80. Une structuration est observée dès 50% en présence

d'alcool et à partir de 60% pour les terpènes, tandis qu'aucune biréfringence ni augmentation de la viscosité n'est relevée en présence du décane. Le cas du décan-1-ol est illustré Figure 171.

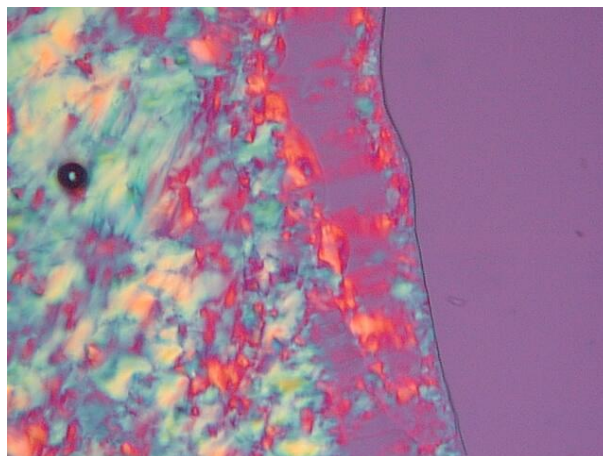


Figure 171. Cristaux liquides repérés au microscope à lumière polarisée, grossissement $\times 100$, à l'interface d'une solution à 50 % en Radiesurf 7137 avec du décan-1-ol. Le solvant pur est à droite sur la photo (région unie de couleur violette).

Ces différences de comportements sont le reflet de la pénétration de l'huile dans la couche de tensioactif. Le paramètre d'empilement est généralement utilisé pour analyser les cristaux liquides et est défini comme étant le rapport entre le volume de la tête polaire du tensioactif et de l'aire de cette dernière multipliée par la longueur de la chaîne hydrophobe. Ici, le changement de la courbure de l'interface dépend du placement de l'huile dans l'agrégat de tensioactifs. Deux effets se distinguent³⁸¹ : l'effet de pénétration et l'effet de gonflement (Figure 172). Dans le premier cas, l'huile ajoutée pénètre dans la couche de tensioactif et tend à augmenter la surface spécifique du tensioactif (aire de la tête polaire à l'interface) d'où une diminution du paramètre d'empilement qui peut provoquer un changement de configuration de l'agrégat se traduisant par l'apparition de cristaux liquides. Dans le second cas, l'huile pénètre au cœur même des agrégats où elle est solubilisée provoquant un gonflement de la micelle mais pas de modification du paramètre d'empilement. Dans la plupart des cas, une huile est susceptible de combiner ces deux effets.

Le placement de l'huile dépend principalement de son affinité pour l'eau. Celle-ci a été calculée à l'aide de l'outil *solvent screening* de COSMOtherm et est donnée dans le Tableau 80. μ_{eau} représente le potentiel chimique de l'eau dans l'huile. Le n-décane, non miscible à l'eau, se solubilise à l'intérieur des micelles provoquant un gonflement de celles-ci mais pas une structuration d'où l'absence de cristaux liquides. Le géraniol et le décan-1-ol ont une bonne affinité avec l'eau et se placent à l'interface, modifiant le paramètre d'empilement du tensioactif, ce qui se traduit par l'observation rapide de phases structurées. Enfin, le limonène et l' α -pinène n'ont qu'une très faible affinité pour l'eau mais parviennent à provoquer une structuration : ils combinent les effets de gonflement et de pénétration. Ces déductions qualitatives sont en parfait

accord avec celles de l'étude de Kamada *et al.*³⁸² qui déduisent le positionnement de l'huile et le type d'effet (pénétration ou gonflement) à partir des modifications rhéologiques du système.

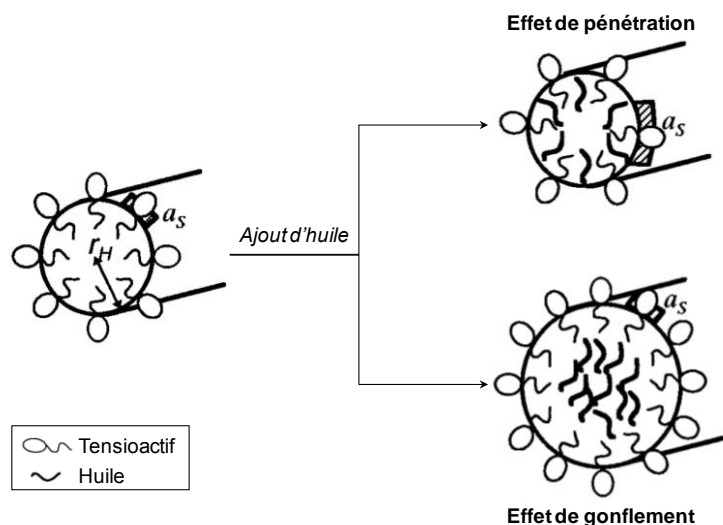


Figure 172. Effet de pénétration ou de gonflement lié à l'ajout d'huile (adapté de Kunieda *et al.*³⁸³).

L'étude physico-chimique des huiles et tensioactifs réalisée dans cette section apporte une meilleure connaissance de leurs propriétés moléculaires et permet donc une meilleure compréhension de leur comportement qui sera utile à la formulation des mélanges.

4.5) Optimisation de la microémulsion dégraissante verte

4.5.1) Optimisation du système tensioactif/co-tensioactif/hydrotrope

Le système tensioactif repose sur le mélange complémentaire du tensioactif – le polysorbate 20 – du co-tensioactif – le Rhodoclean MSC – et d'un hydrotrope – l'éthanol – en proportions 5:10:3. Ce rapport a été obtenu en choisissant de mettre deux fois plus de co-tensioactif que de tensioactif à l'image des exemples de Klossek *et al.* présentés Figure 155, et en ajoutant une quantité suffisante d'hydrotrope pour assurer la disparition des cristaux liquides. Cette façon de procéder a permis d'identifier un système d'intérêt que l'on cherche à présent à améliorer. Pour éviter l'impossible – et inutile – test de toutes les compositions possibles du ternaire tensioactif/co-tensioactif/hydrotrope, seuls 10 points expérimentaux sont choisis selon une distribution de simplexe centroïde augmenté³⁸⁴ (Figure 173).

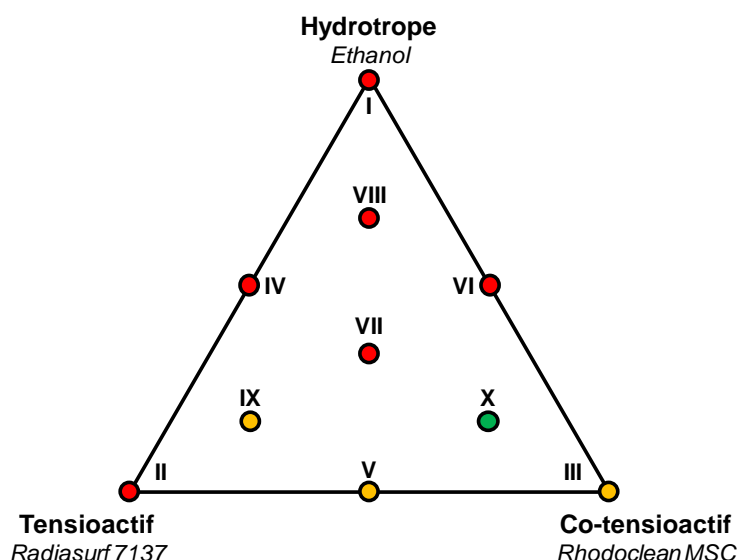


Figure 173. Simplexe centroïde augmenté utilisé pour l'optimisation de la composition du système tensioactif. Les associations ainsi identifiées et utilisées pour former la microémulsion n°42 conduisent à une microémulsion monophasique fluide (point vert), à des systèmes monophasiques très visqueux (points oranges) ou à des systèmes polyphasiques (points rouges).

Chacune des compositions de la Figure 173 est évaluée dans la microémulsion finale en formulant un mélange contenant 50% du système tensioactif, 25% d'huile et 25% d'eau (composition n°42 de la Figure 163). Ce mélange correspond approximativement à la concentration minimale de système tensioactif à ajouter au système eau/ α -pinène pour sortir de la zone polyphasique. Il constituera donc une référence permettant d'identifier rapidement si la région monophasique s'est agrandie ou non. A titre de comparaison, l'essence de térébenthine – mélange d' α -pinène et de β -pinène essentiellement – a été testée ainsi que le terpinolène. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 81 et retranscrits à l'aide de couleurs dans la Figure 173.

Tableau 81. Description du mélange n°42 selon la composition du système tensioactif et l'huile choisie. P = polyphasique, 1 = monophasique, * = biréfringent.

| Système tensioactif ^a | Huile ^b | | |
|----------------------------------|--------------------|-------------------------|-------------|
| | α -Pinène | Essence de térébenthine | Terpinolène |
| I | P | P | P |
| II | P visqueux | P visqueux | P |
| III | 1 | 1* visqueux | 1* visqueux |
| IV | P | P | P |
| V | 1* visqueux | 1* visqueux | 1* |
| VI | P | P | P |
| VII | P | P | P |
| VIII | P | P | P |
| IX | P visqueux | P visqueux | 1 |
| X | 1 | 1* | 1* |

a) Formulé selon la Figure 173 et présent à 50% dans le mélange final. **b)** 25% du mélange final (cf. Figure 163).

Lorsque le système tensioactif est riche en éthanol (compositions I, IV, VI, VII et VIII), le mélange se présente sous forme d'émulsion et une séparation de phase rapide à lieu. En effet, l'éthanol est un solvo-surfactif et ne peut remplir à lui seul la fonction de tensioactif. A l'inverse, lorsque le système tensioactif ne contient pas d'éthanol (compositions II, III et V), on observe une structuration du mélange identifiable à une augmentation de la viscosité non conforme avec l'application de dégraissage. A l'exception du cas où l'huile choisie est le terpinolène, la composition n°IX présente le même comportement. Pour les terpènes étudiés, un système monophasique fluide est systématiquement obtenu en mélangeant 25% d'eau, 25% d'huile et 50% d'un système tensioactif composé à 17% de tensioactif, 66% de co-tensioactif et 17% d'hydrotrope (n°X).

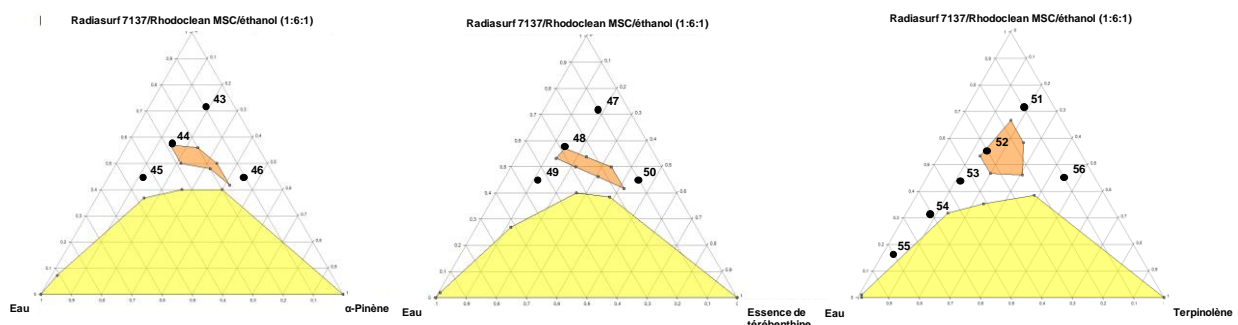


Figure 174. Diagrammes de phase eau/huile/tensioactif avec le système tensioactif optimisé. Les zones monophasiques sont représentées en blanc, les zones polyphasiques en jaune et les cristaux liquides fluides L_{α} en orange.

A partir du système tensioactif ainsi optimisé, les diagrammes de phase ont été construits pour l' α -pinène, l'essence de térébenthine et le terpinolène (Figure 174). Ces diagrammes sont similaires et se caractérisent par une vaste zone monophasique dans laquelle une biréfringence est observée pour des proportions de tensioactifs voisines de 50%, indiquant la formation d'une phase lamellaire fluide.

4.5.2) Mesure de l'efficacité dégraissante des nouveaux systèmes

Différentes microémulsions ont été formulées à l'aide des diagrammes de phase obtenus dans la Figure 174. Pour cela, une ligne de dilution a été suivie à partir d'un mélange « tensioactif »/huile en proportions 80/20 et un point a été réalisé pour un mélange 50/50. Les résultats des tests de dégraissage correspondants sont reportés dans le Tableau 82. La ligne de dilution choisie ne semble pas affecter les résultats et on constate qu'à 10% d'eau, tous les résultats sont comparables, avec une efficacité supérieure à 90%. La présence d'une phase lamellaire L_{α} (n°44, 48 et 52) n'a aucun effet significatif sur l'efficacité dégraissante. Comme attendu, l' α -pinène et l'essence de térébenthine, de nature chimique proche, donnent des

résultats similaires, supérieurs à 90% tant que la teneur en eau n'excède pas 30%. La dilution diminue l'efficacité dégraissante. Toutefois, le terpinolène permet de conserver une bonne efficacité dégraissante à des dilutions plus importantes : l'efficacité reste supérieure à 90% pour des systèmes contenant jusqu'à 60% d'eau et est même de 76% pour une dilution de 80%.

Tableau 82. Efficacité dégraissante pour la graisse Renolit CAN2 de microémulsions eau/Radiasurf 7137-Rhodoclean MSC-Ethanol (1:6:1)/solvant. Les compositions marquées d'une étoile sont des microémulsions L_{α} .

| Composition n° | Solvant | Teneur en eau (%) | Efficacité dégraissante (%) |
|----------------|-------------------------|-------------------|-----------------------------|
| 43 | α -Pinène | 10 | 96 \pm 4 |
| 44* | | 28 | 97 \pm 3 |
| 45 | | 45 | 57 \pm 6 |
| 46 | | 10 | 99 \pm 1 |
| 47 | | 10 | 90 \pm 4 |
| 48* | Essence de térébenthine | 30 | 93 \pm 4 |
| 49 | | 45 | 62 \pm 5 |
| 50 | | 10 | 93 \pm 1 |
| 51 | | 10 | 93 \pm 3 |
| 52* | Terpinolène | 30 | 92 \pm 6 |
| 53 | | 45 | 99 \pm 1 |
| 54 | | 60 | 96 \pm 1 |
| 55 | | 80 | 76 \pm 2 |
| 56 | | 10 | 98 \pm 2 |

4.5.3) Adaptation au cas de la graisse lubrifiante végétale

La microémulsion à 17% d'eau, 17% de terpinolène, 8,25% de polysorbate 20, 49,5% de Rhodaclean MSC et 8,25% d'éthanol fait partie de la ligne de dilution optimisée pour le nettoyage des salissures paraffiniques. Elle a été testée pour le dégraissage de la salissure végétale 4324 (composition n°61, Tableau 83). Les performances dégraissantes sont modérées et il est donc nécessaire d'adapter la formule à ce type de salissure.

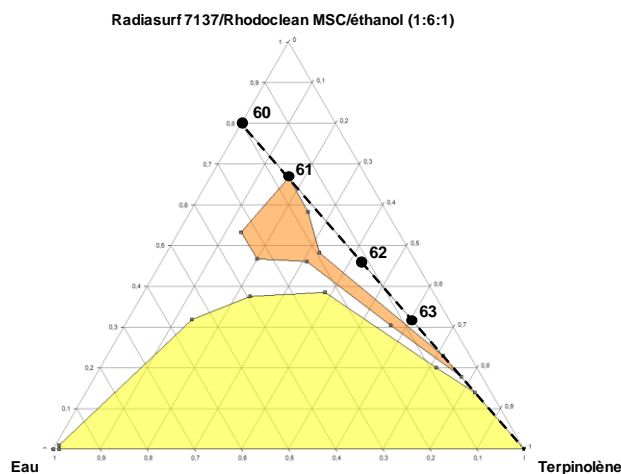


Figure 175. Ligne d'ajout de solvant choisie pour le dégraissage de la salissure végétale. Les zones monophasiques sont représentées en blanc, les zones polyphasiques en jaune et les zones de cristaux liquides fluides L_{α} en orange.

Il est évident que l'ajout d'eau, incompatible avec les triglycérides, ne permettra pas d'améliorer les performances dégraissantes. Il est donc préférable d'enrichir la microémulsion en solvant, en suivant une ligne non plus de dilution en eau mais de dilution en solvant. Les différentes compositions de la Figure 175 ont été testées pour le dégraissage de la salissure végétale et les efficacités dégraissantes mesurées sont reportées dans le Tableau 83.

Tableau 83. Efficacité dégraissante pour la graisse végétale 4324 de microémulsions formulées à partir d'un mélange 80/20 système tensioactif/eau (le système tensioactif comprenant 12,5% de Radiesurf 7137, 75% de Rhodoclean MSC et 12,5% d'éthanol) en fonction de la dilution dans la teneur en terpinolène.

| Composition n° | Teneur en solvant (%) | Efficacité dégraissante (%) |
|----------------|-----------------------|-----------------------------|
| 60 | 0 | 22 ± 6 |
| 61 | 17 | 69 ± 8 |
| 62 | 43 | 99 ± 1 |
| 63 | 60 | 99 ± 1 |

La composition n°60, exempte de solvant, permet de vérifier l'intérêt de formuler une microémulsion plutôt que de proposer de simples solutions micellaires. L'enrichissement de la microémulsion en solvant permet d'améliorer l'efficacité du dégraissage. Celle-ci passe de 69% pour 17% de solvant à 99% dès lors que la microémulsion contient au moins 40% de terpinolène. Les effets sont pourtant moins spectaculaires que ceux du décapage dégraissant obtenu pour la salissure paraffinique. La composition n°62 parvient aisément à décoller la salissure par rolling-up mais ne la solubilise pas : à la fin de l'opération, le bain contient donc des particules de graisse en suspension, susceptibles de se redéposer sur la surface.

Tableau 84. Paramètres de Hansen (en MPa^{1/2}) de 3 solvants d'intérêt et différence d'énergie relative.

| Soluté ^a / Solvants ^b | δ_d | δ_p | δ_h | RED ^c | RED (Hansen) ^d |
|---|------------|------------|------------|------------------|---------------------------|
| Graisse végétale 4324 | 17,9 | 6,4 | 4,2 | - | - |
| Terpinolène | 16,9 | 1,8 | 4,8 | 1,36 | 1,44 |
| Laurate d'isoamyle | 16,1 | 2,8 | 4,5 | 1,15 | 1,46 |
| Oléate de méthyle | 16,2 | 3,8 | 4,5 | 0,89 | 1,23 |

a) Sphère déterminée expérimentalement (cf. Tableau 71) avec un rayon $R = 3,5 \text{ MPa}^{1/2}$. **b)** Tirés de la base de données du logiciel HSPiP. **c)** $RED = D/R$ avec $D = \sqrt{(\delta_{d_{solvant}} - \delta_{d_{soluté}})^2 + (\delta_{p_{solvant}} - \delta_{p_{soluté}})^2 + (\delta_{h_{solvant}} - \delta_{h_{soluté}})^2}$. **d)** $RED = D/R$ avec $D = \sqrt{4(\delta_{d_{solvant}} - \delta_{d_{soluté}})^2 + (\delta_{p_{solvant}} - \delta_{p_{soluté}})^2 + (\delta_{h_{solvant}} - \delta_{h_{soluté}})^2}$, comme défini par Hansen.

La composition n°63 est la plus intéressante des microémulsions testées sur cette ligne de dilution. Elle se compose de 8% d'eau, 60% de terpinolène, 4% de polysorbate 20, 24% de Rhodoclean MSC et 4% d'éthanol. Celle-ci permet de solubiliser la salissure mais le phénomène de rolling-up y est de faible ampleur. La proportion en solvant étant ici suffisante pour être réellement significative, il est possible d'utiliser les conclusions réalisées sur le rolling-up en solvant pur pour tenter de stimuler cet effet. Notamment, nous avons remarqué que les solvants les plus favorables au rolling-up se trouvaient généralement en bordure de la sphère de

solubilité du soluté dans l'espace de Hansen. Ces solvants ont généralement une différence d'énergie relative légèrement supérieure à 1. D'après les essais de solubilité réalisés en solvant pur (Tableau 71), les esters méthyliques d'acide gras semblent avoir le profil idéal. La valeur du RED pour deux d'entre eux est reportée dans le Tableau 84, en comparaison avec le terpinolène. D'après le Tableau 84, le terpinolène tout comme le laurate d'isoamyle sont relativement éloignés de la sphère de solubilité de la graisse végétale. A l'inverse, l'oléate de méthyle se situe à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère selon la définition du RED choisie, indiquant un positionnement en périphérie proche du volume de solubilité.

Les EACN du palmitate d'éthyle et de l'oléate d'éthyle sont respectivement³⁸⁵ de 6,8 et 7,3. Une valeur d'EACN voisine de 7 peut donc raisonnablement être attendue pour l'oléate de méthyle. De fait, cette huile est beaucoup plus hydrophobe que le terpinolène dont l'EACN vaut³⁶¹ 1,0 : un tensioactif moins hydrophile que le polysorbate 20 est requis. Le polysorbate 80 (Radiesurf 7157) a été donc été choisi pour sa similarité de structure avec le polysorbate 20 (Radiesurf 7137) qui devrait permettre de conserver les propriétés de la microémulsion tout en apportant, *via* sa chaîne oléique, une hydrophobie plus favorable à la microémulsification de l'oléate de méthyle. De plus, les tests préliminaires sur les microémulsions de la littérature avaient montré une bonne efficacité du couple oléate de sodium/oléate de méthyle (Tableau 77). Cette stratégie est validée par la comparaison des diagrammes de phases, Figure 176, montrant une zone monophasique un peu plus étendue avec le polysorbate 80.

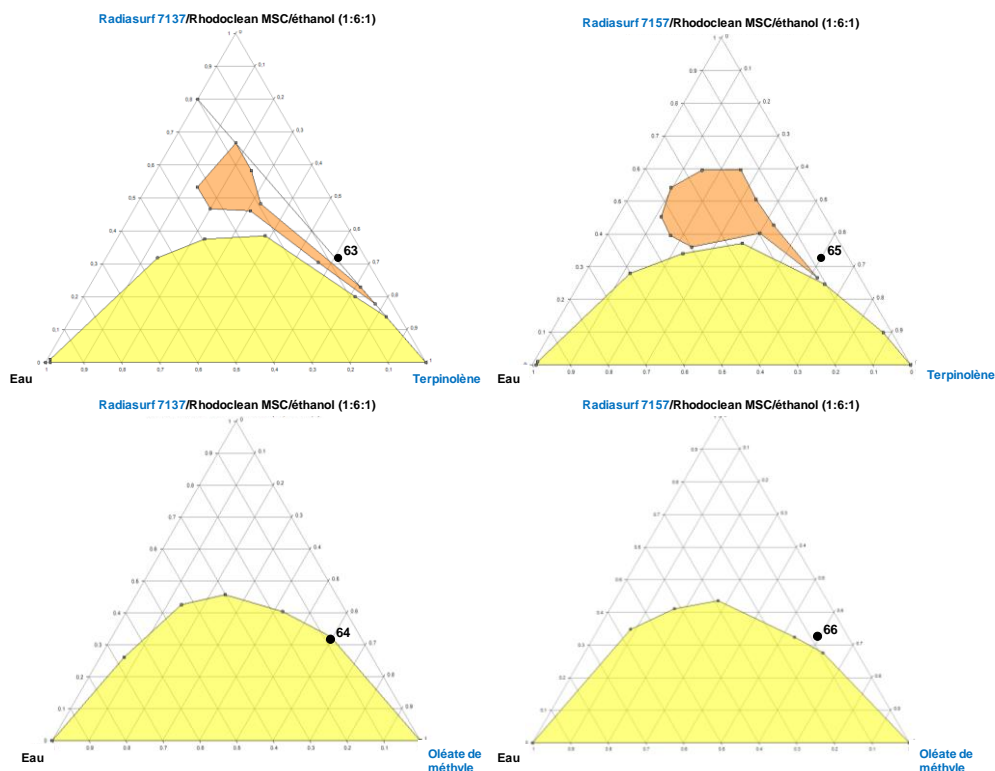


Figure 176. Diagrammes de phase eau/huile/tensioactif selon l'huile choisie (terpinolène en haut, oléate de méthyle en bas) et le tensioactif choisi (polysorbate 20 à gauche, polysorbate 80 à droite). Les zones monophasiques sont représentées en blanc, les zones polyphasiées en jaune et les zones de cristaux liquides fluides L_{α} en orange.

L'efficacité des microémulsions dont la composition est indiquée Figure 176 est comparée dans le Tableau 85. Comme indiqué précédemment, les formules contenant du polysorbate 20 ne sont pas satisfaisantes car le rolling-up est lent et n'est pas accompagné d'une solubilisation de la graisse dans le cas du terpinolène (n°63) et le mélange est inapproprié car polyphasique dans le cas de l'oléate de méthyle (n°64). Le choix du polysorbate 80 permet d'obtenir une microémulsion dont l'efficacité dégraissante est supérieure à 99%. L'effet rolling-up du terpinolène (n°65) reste relativement lent et la salissure est en suspension après l'opération de nettoyage laissant possible une redéposition des particules grasses sur la surface (Figure 177-gauche). Comme nous l'escomptions, le rolling-up est rapide et intense dans le cas de l'oléate de méthyle (n°66) et la salissure est solubilisée à la fin du traitement (Figure 177-droite) : c'est un effet de décapage dégraissant.

Tableau 85. Efficacité dégraissante pour la graisse végétale 4324 de microémulsions formulées à partir du mélange à 8% d'eau, 60% de solvant (terpinolène ou oléate de méthyle), 4% de tensioactif (polysorbate 20 ou 80), 24% de Rhodoclean MSC et 4% d'éthanol.

| Essai n° | Tensioactif | Solvant | Efficacité dégraissante (%) | Etat de la salissure dans le bain après dégraissage |
|----------|----------------|-------------------|-----------------------------|---|
| 63 | Polysorbate 20 | Terpinolène | 99,0 ± 0,7 | En suspension |
| 64 | | Oléate de méthyle | ✕ ^a | - |
| 65 | Polysorbate 80 | Terpinolène | 99,4 ± 0,2 | En suspension |
| 66 | | Oléate de méthyle | 99,8 ± 0,2 | Solubilisée |

a) Mélange polyphasique inapproprié pour le dégraissage.



Figure 177. Aspect du bain (vue de dessus) après l'opération de dégraissage. La microémulsion n°65 (gauche) met principalement la graisse en suspension alors que la microémulsion n°66 (droite) la solubilise.

4.5.4) Comparaison au benchmark

Deux systèmes aqueux ont été proposés pour le dégraissage de salissures minérales ou végétales. Chacun agit par un phénomène de décapage dégraissant provoquant le décollement de la salissure puis sa solubilisation dans le bain. Les compositions sont récapitulées dans le Tableau 86, sachant que la microémulsion verte « minérale » peut-être diluée (cf. Figure 174).

Tableau 86. Récapitulatif de la composition des formules dégraissantes développées.

| Molécules | Fonction | Teneur (%) | |
|-----------------------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | Microémulsion verte « minérale » | Microémulsion verte « végétale » |
| Eau | Phase aqueuse | 10 ^a | 8 |
| Terpinolène | Huile | 18 | - |
| Oléate de méthyle | Huile | - | 60 ^b |
| Radiasurf 7137 ^c | Tensioactif | 9 | - |
| Radiasurf 7157 ^d | Tensioactif | - | 4 |
| Rhodoclean MSC | Co-tensioactif | 54 | 24 |
| Ethanol | Hydrotrope | 9 | 4 |

a) Cette microémulsion peut être diluée en eau. **b)** Cette microémulsion peut être diluée en huile. **c)** Polysorbate 20. **d)** Polysorbate 80.

Afin de valider l'approche développée dans ce chapitre, les microémulsions formulées ont été comparées à deux produits commerciaux de référence : le Diestone DLS (Socomore) qui est un mélange de solvants de référence dans le domaine aéronautique, et le DET1003 (CREE) qui est un dégraissant aqueux polyvalent mais généralement recommandé pour les salissures alimentaires. Les résultats des essais sont reportés dans le Tableau 87. Le protocole de dégraissage utilisé tout au long de ce chapitre n'utilise aucun effet mécanique significatif lors du nettoyage et permet d'évaluer uniquement l'effet physico-chimique du bain. Les conditions du test sont donc sévères. Bien que lors de son application les effets mécaniques de frottement ou d'ultra-sons doivent lui permettre un effet dégraissant satisfaisant, le Diestone DLS n'offre pas de bonnes performances physico-chimiques. Le DET1003, lessive alcaline de pH = 12,8, permet un dégraissage satisfaisant dans le cas de la salissure minérale et excellent pour la salissure végétale. La pertinence de son application pour les salissures alimentaires – c'est-à-dire essentiellement les huiles végétales – est donc vérifiée ici. Les microémulsions formulées par nos soins apportent les résultats attendus : la microémulsion verte « minérale » possède les meilleures performances dégraissantes de la série pour la salissure minérale. La microémulsion verte « végétale » conduit à un excellent dégraissage comparable à la référence commerciale DET1003.

Tableau 87. Efficacité dégraissante des microémulsions formulées selon les indications du Tableau 86 par comparaison à deux produits commerciaux.

| Dégraissant | Efficacité dégraissante (%) | |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | Salissure minérale ^a | Salissure végétale ^b |
| Diestone DLS ^c | 18 ± 7 | 51 ± 1 |
| DET1003 ^d | 76 ± 10 | 99 ± 1 |
| Microémulsion verte « minérale » | 93 ± 3 | 69 ± 8 |
| Microémulsion verte « végétale » | | 99 ± 1 |

a) Graisse Renolit CAN2 (Fuchs). **b)** Graisse 4324 (Spirel). **c)** Mélange de solvants. **d)** Formule aqueuse.

Nous avons vu au début de ce chapitre qu'il existait différentes méthodes industrielles d'application des produits de dégraissage. La fontaine de dégraissage (Figure 144) est particulièrement intéressante car elle permet d'utiliser le même bain dégraissant à plusieurs reprises. Cependant, au fur et à mesure de son utilisation, le bain se charge en graisse d'où une probable modification de l'efficacité. Bien qu'il existe des techniques de recyclage du bain³³³, un test de durée de vie a été réalisé pour évaluer la capacité dégraissante du bain souillé.

L'efficacité dégraissante en fonction de la concentration de salissure dans le bain est représentée Figure 178. Dans le cas de la salissure minérale (Figure 178-a), les performances de la microémulsion dégraissante « minérale » sont très supérieures à celles du DET1003. Une efficacité supérieure à 80% est conservée jusqu'à des concentrations de salissure dans le bain de 100 g.L⁻¹ contre 11 g.L⁻¹ pour le produit commercial. L'efficacité du produit commercial augmente dans un premier temps suggérant que son hydrophilie devrait être modulée par un co-tensioactif pour améliorer son efficacité. Les performances de la microémulsion végétale sont également supérieures à celles du produit commercial (Figure 178-b) : une efficacité maximale est conservée jusqu'à des concentrations de salissure dans le bain de 80 g.L⁻¹ contre 40 g.L⁻¹. Les microémulsions proposées ici (Tableau 86) sont donc vertes en raison de leur composition et de la durabilité de leurs performances ; leur efficacité est équivalente ou supérieure aux références commerciales.

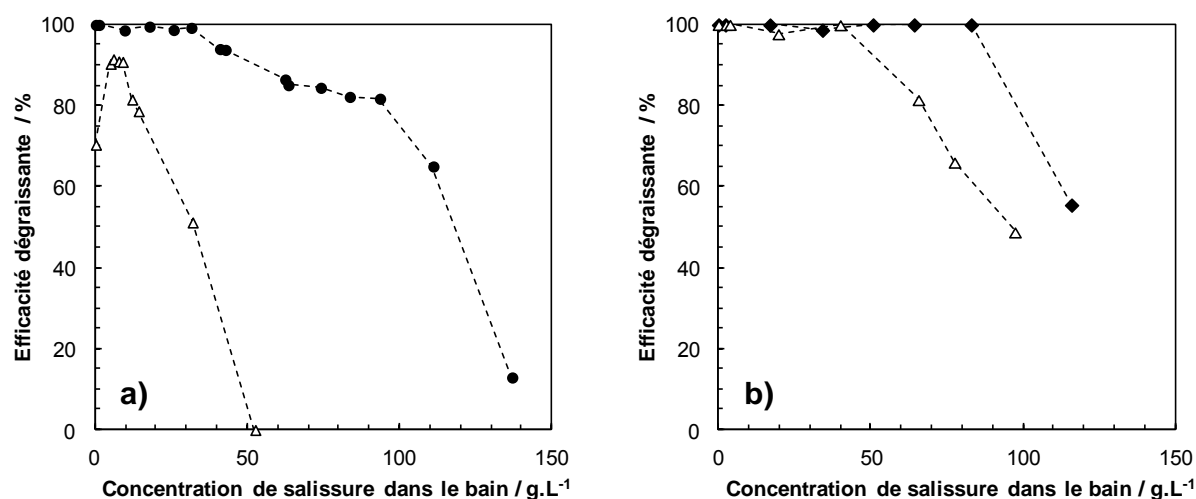


Figure 178. Efficacité dégraissante du bain en fonction de sa concentration en salissure minérale (a) ou végétale (b). Le produit commercial (DET1003, CREE) est représenté par les triangles blancs, la microémulsion verte « minérale » par les ronds noirs et la microémulsion verte « végétale » pour les losanges noirs.

5) Conclusions du chapitre 4

Le secteur du nettoyage-dégraissage représente une part considérable du marché des solvants et est touché par le durcissement des réglementations avec notamment l'interdiction de la plupart des solvants chlorés traditionnellement utilisés. L'étude du dégraissage des surfaces dures constitue donc un très bon exemple d'application des concepts étudiés tout au long de ce manuscrit. Deux axes d'étude ont été envisagés correspondant aux tendances actuelles : le dégraissage par solvants purs et la formulation de microémulsions.

L'approche de Hansen, on l'a vu, permet d'expliquer l'efficacité des solvants purs pour éliminer une salissure donnée par solubilisation. Ainsi est-il possible de prédire l'efficacité dégraissante d'un solvant à partir de la connaissance de ses paramètres de solubilité et de ceux de la salissure. Ces paramètres ont été mesurés expérimentalement pour les différentes salissures. Par ailleurs, un phénomène peu connu de *rolling-up par solvant pur* a été mis à jour et analysé. Il dépend notamment de la position des solvants en périphérie de la sphère de solubilité ainsi que de la tension de surface des solvants. Cette dernière peut être rapidement évaluée grâce à un modèle QSPR issu des σ -moments de COSMO-RS.

D'autre part, une stratégie a été bâtie pour la formulation de microémulsions dégraissantes. A partir d'un agro-solvant dégraissant efficace, un tensioactif biocompatible a été sélectionné et son hydrophilie a été modulée par un co-tensioactif facilitant la microémulsification du système, les effets de structuration étant évités par ajout d'hydrotrope. Cette microémulsion verte issue d'une approche physico-chimique peut être adaptée selon la nature de la salissure. Cette démarche s'est avérée fructueuse puisqu'elle s'est conclue par l'obtention d'un nouveau phénomène spectaculaire, baptisé *décapage dégraissant*, rivalisant avec les produits commerciaux actuellement sur le marché.

Malgré une bonne efficacité dégraissante des solvants purs, les formulations aqueuses font l'objet d'une attention croissante de la part des industriels. Ici, une démarche progressive de conception de microémulsions vertes efficaces pour le dégraissage a été proposée. Pour approfondir encore cette stratégie, il serait intéressant d'aller plus loin dans l'application du concept de formulation optimale pour tenter d'obtenir une microémulsification spontanée de la salissure au contact d'un mélange eau/tensioactif soigneusement choisi. Les tensioactifs dits « rallongés », plus efficaces, pourraient être mis à profit pour cette application. Une telle voie permettrait l'élégante conception de *microémulsions sur mesure*.

6) Partie expérimentale du chapitre 4

6.1) Détermination des paramètres de Hansen des salissures

100 mg de salissures sont introduits dans des flacons en verre de 1,5 mL équipés d'un bouchon en téflon, et 1,0 mL de solvant est ajouté. La composition est mélangée à 60 tr.min^{-1} à l'aide d'un agitateur rotatif (Intelli-Mixer RM-2L, Elmi) pendant 24 h à $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$. Les échantillons sont ensuite laissés au repos 24 h avant observation. Le classement des solubilités est fondé sur un examen visuel : un solvant est considéré comme bon si le mélange salissure/solvant forme une solution limpide, tandis qu'un solvant est jugé comme non-solvant si un système biphasique (particules en suspension ou masse grasseuse collée aux parois) est obtenu. Une note de 1 (bon solvant) à 6 (non-solvant) est attribuée à chaque échantillon en fonction des observations réalisées. Les résultats sont traités à l'aide du logiciel HSPiP (version 4.0.05) pour calculer les coordonnées de la sphère de solubilité de la salissure.

6.2) Coloration des graisses

Pour colorer 100 g de salissure, 1 g de rouge Soudan III (Sigma-Aldrich, pureté $\geq 85\%$) est solubilisé dans 10 mL de dichlorométhane (Verbièse, pureté $\geq 99,5\%$). La solution ainsi préparée est mélangée à la salissure de façon à obtenir une graisse de consistance et de couleur homogènes. La graisse colorée est placée sur une plaque chauffante sous un hotte pendant 24 h pour permettre l'évaporation du dichlorométhane.

6.3) Dégraissage

Une éprouvette d'acier inoxydable de dimension 25x100 mm (Rocholl) est plongée dans un bain de dichlorométhane et frottée manuellement puis séchée pendant 1 nuit pour assurer un état de surface propre. La plaque est ensuite pesée ($m_{\text{plaque propre}}$) puis fixée sur le plan de travail à l'aide d'un scotch délimitant une zone de dégraissage de $312,5 \text{ mm}^2$.

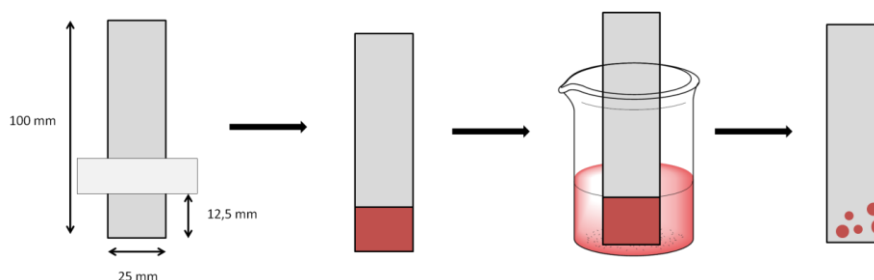


Figure 179. Schéma du protocole de dégraissage.

Environ 15 mg de salissure sont déposés sur la zone délimitée et étalés par pression d'une lame de microscope. La plaque souillée est alors pesée ($m_{\text{plaque souillée}}$) puis introduite dans un bécher de 50 mL contenant 15 mL du détergent (solvant pur ou microémulsion). Le système est agité à 300 tr.min⁻¹ pendant 30 min. La plaque est sortie du bain dégraissant pour être plongée dans un bécher d'eau distillée pendant 30 s, avant d'être séchée à l'étuve à 70 °C pendant au moins 1 h.

6.4) Quantification de l'efficacité dégraissante

La plaque dégraissée est introduite dans un bécher de 50 mL contenant 30 mL de dichlorométhane, considéré comme permettant un dégraissage complet de la plaque, et laissée sous agitation à 300 tr.min⁻¹ pendant 10 min. Chaque solution de dichlorométhane contenant la salissure résiduelle est analysée au spectromètre UV-visible (Cary 50, Varian). Les absorbances sont mesurées à la longueur d'onde $\lambda = 509$ nm afin d'obtenir la teneur en salissure résiduelle (Équation 111) et donc de calculer la quantité de graisse qui a été éliminée à l'étape de dégraissage. Préalablement, une courbe d'étalonnage a été construite à $\lambda = 509$ nm à partir de solutions de rouge Soudan III de concentrations connues dans le dichlorométhane ($R^2 > 0,998$).

$$m_{\text{salissure restante}} = \frac{A_{\lambda=509\text{nm}}}{k_{\text{Beer-Lambert}}} \cdot \frac{V_{\text{dichlorométhane}}}{R_{\text{colorant/graisse}}}$$

Équation 111.

Où $A_{\lambda=509\text{nm}}$ est l'absorbance mesurée à 509 nm pour la solution de dichlorométhane, $k_{\text{Beer-Lambert}}$ est le coefficient d'extinction molaire déterminé expérimentalement multiplié par la largeur de la cuve, $V_{\text{dichlorométhane}}$ est le volume du bain de dichlorométhane pour la solubilisation de la salissure résiduelle, $R_{\text{colorant/graisse}} = 0,1$ est la proportion de colorant présent dans la graisse.

De là, on détermine l'efficacité dégraissante qui est définie comme le rapport de la masse de salissure éliminée sur la masse de salissure initialement déposée (Équation 102), la masse de salissure totale étant calculée selon l'Équation 112.

$$m_{\text{salissure totale}} = m_{\text{plaque souillée}} - m_{\text{plaque propre}}$$

Équation 112.

6.5) Mise en évidence du rolling-up en solvant pur

L'huile de paraffine (Carlo Erba, grade pharmaceutique) est colorée par ajout de 3%_w de jaune au gras W1201 (Sensient, pureté $\geq 95\%$) et déposée au fond d'un tube à essai. L'alcool benzylique (Fluka, pureté $\geq 99,0\%$) est ajouté en le faisant couler le long des parois du tube de manière à limiter au maximum l'effet mécanique sur l'huile.

6.6) Construction des diagrammes de phase

Pour les systèmes eau/huile/tensioactif non décrits dans la littérature, les diagrammes de phase ont été construits rapidement afin d'identifier les zones monophasiques. Pour chaque diagrammes, 4 lignes de dilution sont suivies à partir de mélanges huile/tensioactif à 80/20, 60/40, 40/60 et 20/80 (Figure 180). Des lignes de dilution supplémentaires ont éventuellement été ajoutées pour compléter le diagramme.

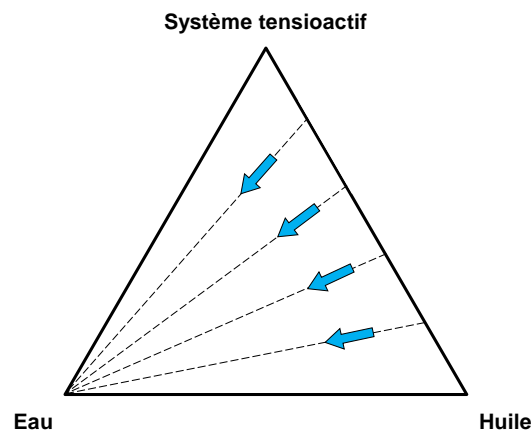


Figure 180. Lignes de dilution suivies pour la construction des diagrammes de phase.

Pour chaque ligne de dilution, le système tensioactif (qui peut comprendre un tensioactif et éventuellement un co-tensioactif et/ou un hydrotrope) est pesé dans un tube avant ajout de l'huile. Le mélange est agité de façon à obtenir une solution homogène et le tube est placé à 25,0 °C dans un bain thermostaté (Ministat 125, Huber). De faibles quantités d'eau de masses connues sont progressivement ajoutées et l'aspect du tube est relevé (Figure 181): microémulsion (phase limpide), polyphasique (phase trouble ou opaque) et cristaux liquides (biréfringence). Les cristaux liquides sont identifiés lorsque survient une augmentation de la viscosité du mélange ou en observant un phénomène de biréfringence entre deux polariseurs croisés.



Figure 181. Montage utilisé pour la construction des diagrammes de phase (gauche) et comportements observés : microémulsions (milieu, haut) ou mélanges polyphasiques (milieu, bas). Les cristaux liquides sont identifiés par biréfringence en lumière polarisée (droite).

6.7) Calculs COSMO-RS

Le logiciel de modélisation ArgusLab (version 4.0.1, Planaria Software LLC) est utilisé pour dessiner les molécules. Une analyse conformationnelle est ensuite réalisée à l'aide du script *COSMOconf*. Ce script optimise les géométries moléculaires grâce aux calculs complets DFT/COSMO, menés à bien par le programme TURBOMOLE (version 6.2, Turbomole) en choisissant une base TZVP et une fonctionnelle de Becke-Perdew. *COSMOtherm* (version C30_1301, *COSMOlogic*) est alors utilisé pour toutes les opérations suivantes de thermodynamique statistique. Les potentiels chimiques sont obtenus grâce à l'outil *solvent screening* de *COSMOtherm*.

6.8) Détermination des tensions de surface

Les tensions de surface sont mesurées par la méthode de la lame de Wilhelmy à l'aide d'un tensiomètre (K100, Krüss). Pour cela, 10 mL de solution sont placés dans un cristalliseur à l'intérieur duquel est plongé un bâtonnet de platine préalablement nettoyé à l'eau, à l'éthanol et brûlé à la flamme. La mesure est répétée trois fois pour chacun des solvants.

6.9) Mesure du point de trouble

Une solution d'eau contenant 1%_w (ou 10%_w) du tensioactif à caractériser est préparée dans un tube à essai. Un thermomètre est plongé à l'intérieur du tube, lui-même mis à chauffer au bain marie. Lors de la montée en température, le point de trouble correspond à la température à laquelle la solution limpide devient trouble voire opaque (Figure 182). Le chauffage est ensuite arrêté et, lors du refroidissement, la température à laquelle la solution redevient limpide est relevée. Le point de trouble est donné par la moyenne des deux températures relevées.

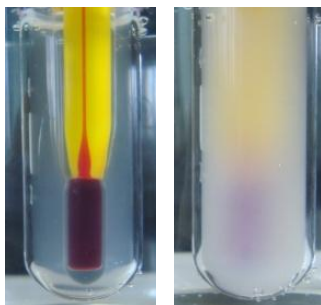


Figure 182. Aspect d'une solution aqueuse de Rhodoclean MSC à 1%_w à une température inférieure (gauche) et supérieure (droite) au point de trouble.

6.10) Acquisition RMN

Le tensioactif préalablement lyophilisé (Alpha 1-2 LD Plus, Martin Christ) a été caractérisé par spectrométrie RMN ^1H et ^{13}C (Bruker ultrashield 300 MHz). Les échantillons sont préparés en mélangeant 1% de Rhodoclean MSC dans CDCl_3 (Eurisotop, pureté > 99,8%) contenant 0,03% de tétraméthylsilane.

6.11) Détermination du PACN par balayage en huile

Les échantillons sont préparés en mélangeant dans un tube à essai une masse identique d'eau et d'huile, les huiles étant choisies parmi les alcanes linéaires et les 1-chloro-n-alcanes. 5%_w sont ajoutés dans le tube qui est ensuite fermé à l'aide d'un bouchon en téflon. Après une légère agitation manuelle, le tube est placé dans un bain thermostaté à $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ (Ministat 125, Huber). Chaque tube est laissé trois semaines dans le bain pour s'approcher de l'équilibre puis est observé afin de déterminer le type de microémulsion obtenu.

6.12) Evaluation de la durée de vie du bain dégraissant

La durée de vie du bain de dégraissage est évaluée en dégraissant une première plaque (selon la méthode présentée dans la section 6.3). Le bain dégraissant est conservé et l'on y ajoute 150 mg de graisse, soit l'équivalent de 10 plaques souillées. Le bain est mélangé pendant 10 minutes à l'aide d'un barreau aimanté à 300 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Une nouvelle plaque est alors testée selon les conditions classiques, suivi d'un ajout de graisse. Le procédé est répété jusqu'à ce que l'efficacité du bain, calculée selon l'Équation 102, soit inférieure à 50%.

6.13) Mesure de la densité

La densité est mesurée à l'aide d'un densimètre électronique à tube oscillant (DMA 4500 M, Anton Paar) à une température contrôlée de 25 °C. 1 mL de détergent est introduit dans l'appareil et la densité est directement lue sur l'écran de l'appareil. Les microémulsions finales ont ainsi été caractérisées pour permettre le calcul des concentrations, Figure 178.

Conclusion générale

« Les odeurs d'huile à bois et de kérosène émanant de la carriole lui firent penser aux chambres et aux escaliers dans lesquels il savait déjà qu'il ne pénétrerait plus jamais, et il comprit que la carriole branlante sur laquelle il était assis, pleine de produits pour nettoyer, récurer, réparer, organiser, entretenir la vie domestique, était une maison. »

Paul Harding, *Les Foudroyés*, Le Cherche Midi : Paris, 2011.

L'évolution du cadre réglementaire et la prise de conscience des enjeux environnementaux et de santé publique par les industriels sont à l'origine d'une profonde modification du paysage des solvants acceptables. Cette mutation impulse une nouvelle dynamique dans le monde des solvants en conduisant les applicateurs à modifier leurs formulations et procédés, et en offrant aux producteurs la possibilité de développer et valoriser de nouveaux solvants plus respectueux de l'homme et de l'environnement. Le FUI « Delta 3 » – cadre de cette thèse – constitue un exemple représentatif de ces nouvelles problématiques avec l'ambition, notamment, de développer pour un partenaire applicateur une nouvelle formulation dégraissante à partir des solvants verts de partenaires producteurs. Le recours à des outils systématiques de caractérisation physico-chimique de la solubilisation a été nécessaire en raison de la grande variété des structures moléculaires des solvants disponibles (esters d'acides gras, éthers et acétals de glycérol, dialkyl amides, terpènes, alcools terpéniques, *etc.*). Ainsi, les recherches menées tout au long de cette thèse ont eu pour objectif la description des phénomènes de solubilisation par les approches comparées des paramètres de Hansen et du modèle COSMO-RS, dans un souci de caractérisation et de valorisation des agro-solvants émergents.

Dans un premier temps, l'approche de Hansen et le modèle de COSMO-RS ont été décrits et analysés comme outils de caractérisation des solvants. Dérivés de la **théorie de Hildebrand**, les **paramètres de Hansen** caractérisent un solvant par les trois principales interactions moléculaires en solution et peuvent être déterminés à partir de grandeurs physico-chimiques (ΔH_{vap} , μ , n_D) ou calculés à l'aide de modèles de prédiction (le modèle Y-MB étant le plus performant à ce jour). **COSMO-RS** est un modèle quantitatif qui combine la chimie quantique et la thermodynamique statistique pour prédire les propriétés à l'état liquide. Un solvant y est décrit par son **σ -potentiel**, qui permet de caractériser son affinité plus ou moins forte pour d'autres solvants ou solutés. Plusieurs critères peuvent être choisis pour décrire les propriétés solubilisantes d'un nouveau solvant par rapport aux solvants classiques. Ceux-ci ont été illustrés à l'aide des exemples applicatifs du chapitre 1 (Figure 183). Dans l'approche de Hansen, deux solvants sont considérés comme comparables si leur localisation dans l'**espace de Hansen** est voisine. Ainsi, nous avons montré que l' α -pinène pouvait constituer un bon solvant de substitution du n-hexane pour l'extraction des triglycérides de *chlorella vulgaris* (Figure 183-gauche)⁴⁰. Le modèle COSMO-RS quant à lui compare les solvants selon la ressemblance de leurs σ -potentiels⁸⁹. En effectuant des comparaisons systématiques entre le solketal et les solvants organiques usuels, nous avons montré qu'il devrait s'avérer performant pour les traitements de finition du cuir pour lesquels le 2-butoxyéthanol est classiquement utilisé (Figure 183-centre). Enfin, en traitant par analyse en composantes principales d'autres descripteurs moléculaires issus de COSMO-RS, les **σ -moments**, une nouvelle classification des solvants a été établie. La

recherche des solvants appartenant à la même famille que le 1,2,3-triméthoxypropane a ainsi permis de lui proposer une application en synthèse organique en remplacement du glyme (Figure 183-droite). Cette nouvelle classification permet notamment de faire ressortir la basicité et le volume molaire, tous deux ignorés par les paramètres de Hansen, comme paramètres importants des propriétés solubilisantes d'un solvant.

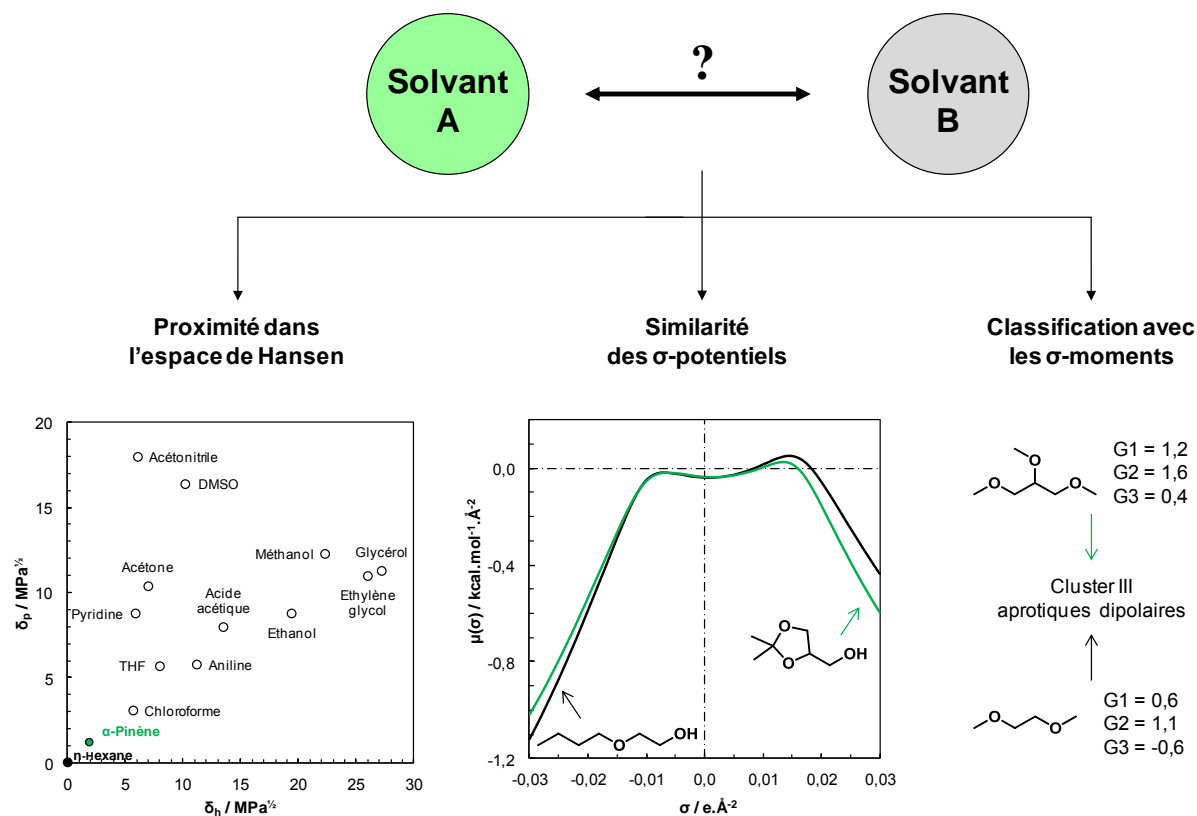


Figure 183. Critères de similarité entre deux solvants et exemples associés développés dans le chapitre 1.

La solubilisation des composés organiques moléculaires et macromoléculaires a ensuite été traitée dans le chapitre 2. Celle-ci est envisagée de façon indirecte dans l'approche de Hansen grâce à l'observation expérimentale de la solubilisation d'un soluté donné dans différents solvants, permettant la construction d'une **sphère de solubilité**. Le protocole a été optimisé et rendu plus sûr par la proposition d'un set réduit de solvants verts couvrant l'espace de Hansen de façon plus uniforme grâce aux outils modernes de la chimiométrie¹¹⁵ et notamment à l'adjonction de fonctions de désirabilité à un algorithme de **space-filling design** appelé **WSP**¹⁷⁷. Plusieurs polymères ont ainsi pu être caractérisés, dont le cas complexe¹³² de nitrocelluloses de poids moléculaire et de taux de nitration variés. Dans ce cas, la modélisation avec COSMO-RS d'un motif au sein de la chaîne macromoléculaire de **nitrocellulose** (Figure 184) a permis de prédire la solubilité relative dans différents solvants.

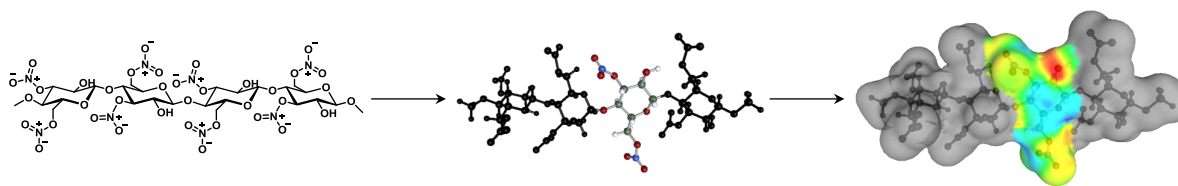


Figure 184. Modélisation d'une chaîne de nitrocellulose à 4 motifs à l'aide de COSMO-RS et isolement de l'un des motifs pour éviter les problèmes de conformation en bouts de chaîne et réduire les temps de calcul.

Un autre type d'interaction polymère-solvant, la **plastification** de l'acétate de cellulose, a été étudié. Les résultats ont ainsi mis en évidence la possibilité de remplacer le phtalate de diméthyle, plastifiant de référence à substituer en raison de ses propriétés de perturbateur endocrinien, par un nouvel agro-solvant, le diméthyl isosorbide (Figure 185).

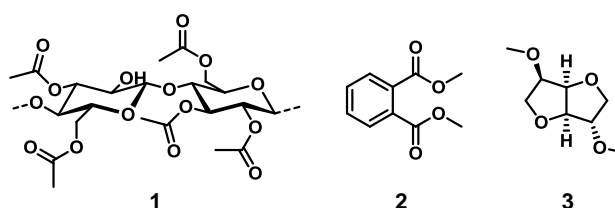


Figure 185. Structures chimiques de l'acétate de cellulose (1), du phtalate de diméthyle (2) et du diméthyl isosorbide (3).

L'action solubilisante du diméthyl isosorbide a par ailleurs été étudiée plus spécifiquement vis-à-vis de l'avobenzène, molécule de référence dans la formulation des produits de protection solaire. L'étude de la solubilité de ce filtre solaire organique a permis de comparer les approches de Hansen et COSMO-RS en montrant les bonnes performances qualitatives du premier et le pouvoir quantitatif du second³⁵. En outre, cet exemple montre bien que le modèle COSMO-RS permet d'appréhender un mode de solubilisation par **complémentarité** que ne peut pas prévoir l'approche de Hansen qui, intrinsèquement, ne décrit essentiellement que la partie entropique de l'énergie libre de mélange et donc la solubilisation par **similarité** (Figure 186).

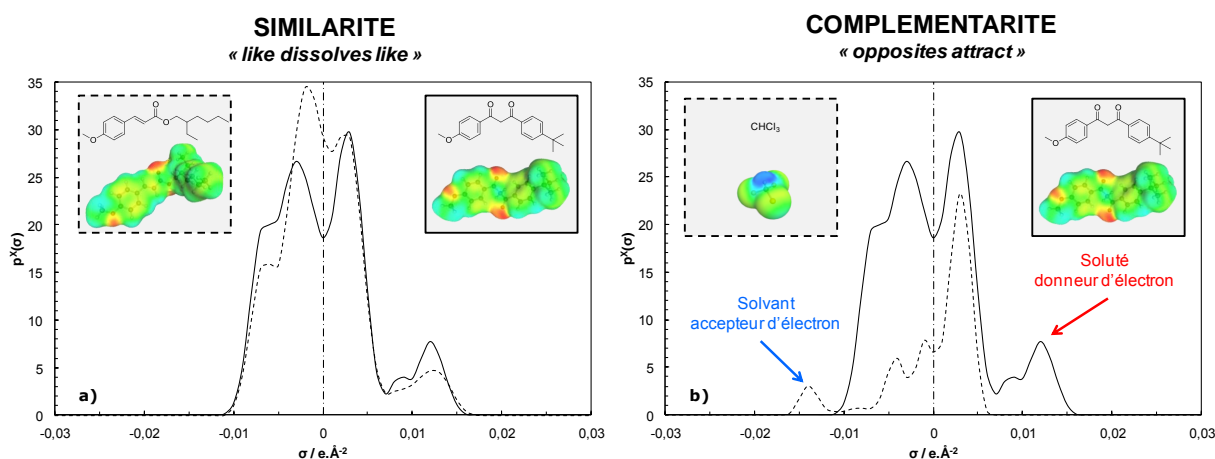


Figure 186. σ -profil de l'avobenzène et de deux de ses bons solvants, le 4-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle et le chloroforme, illustrant les phénomènes de solubilisation par similarité (a) et par complémentarité (b).

Forts des conclusions tirées des deux premiers chapitres, nous avons tenté de forger de nouveaux paramètres de solubilité aussi simples que ceux de Hansen mais plus rigoureux scientifiquement et plus à même de prendre en compte les interactions acide-base. Le paramètre de Hildebrand, bon descripteur physico-chimique des interactions à l'état liquide, reste au cœur de la description des interactions en solution. Celui-ci est prédit à l'aide de COSMO-RS avec fiabilité. La contribution dispersive, évaluée à l'aide du concept approximatif de l'homomorphe dans l'approche de Hansen, a été réévaluée par différentes approches. Celle baptisée approche du **COSMOmorphe** donne de bons résultats et repose sur des arguments physico-chimiques plus satisfaisants pour la construction de l'homomorphe dont elle remplit les critères théoriques requis. Ainsi, le COSMOmorphe d'une molécule donnée est-il construit en supprimant la polarité des hétéroatomes tout en conservant leur valence ainsi que le nuage électronique, la taille et la forme de la molécule (Figure 187).

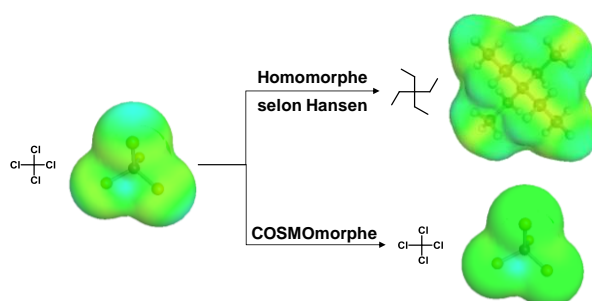


Figure 187. Structures chimiques et σ -surfaces du tétrachlorure de carbone (gauche), de son homomorphe, le 3,3-diéthylpentane, selon l'approche de Hansen (haut droite) et de son COSMOmorphe (bas droite).

Pour illustrer l'importance de la contribution dispersive, le cas de la solubilité d'une molécule apolaire, le **buckminsterfullerène**, a été examiné à l'aide de COSMO-RS mais le caractère exceptionnel de cette molécule nanométrique a nécessité le développement d'une stratégie spécifique pour être traité. Dans un premier temps, la cavité interne présente à l'intérieur du C₆₀-fullerène a été éliminée (Figure 188), puis une augmentation progressive du niveau de calcul combinée à une correction statistique du potentiel chimique a été mise en œuvre pour prédire la solubilité dans les solvants organiques.

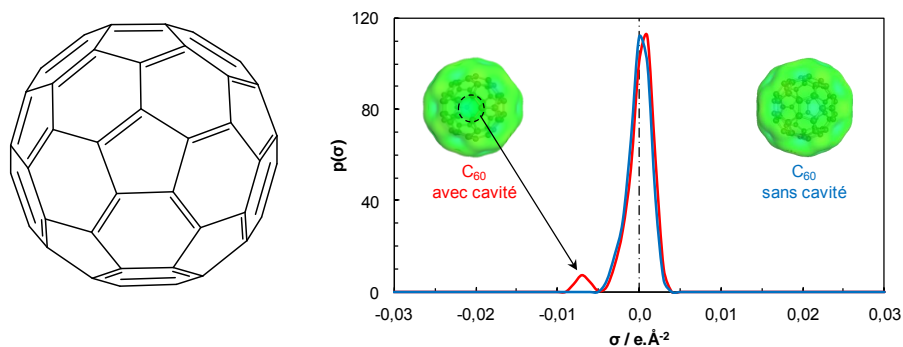


Figure 188. Structure chimique du buckminsterfullerène (gauche) et représentation du σ -profil associé à sa σ -surface lorsque celui-ci contient une cavité interne (rouge) et lorsque celle-ci est éliminée (bleu).

Par la suite, le différentiel d'énergie entre l'énergie de cohésion et la composante dispersive a été attribué aux **interactions acide-base de Lewis**. Après avoir vérifié la capacité de COSMO-RS à prédire ce type d'interaction, nous avons ainsi proposé un nouveau modèle très simple, de la forme $\delta_H = \sqrt{\delta_{dispersif}^2 + 2\delta_{acide}\delta_{base}}$ similaire au modèle SSCED d'Elliott²⁹². Le principe de notre nouveau modèle est résumé dans la Figure 189.

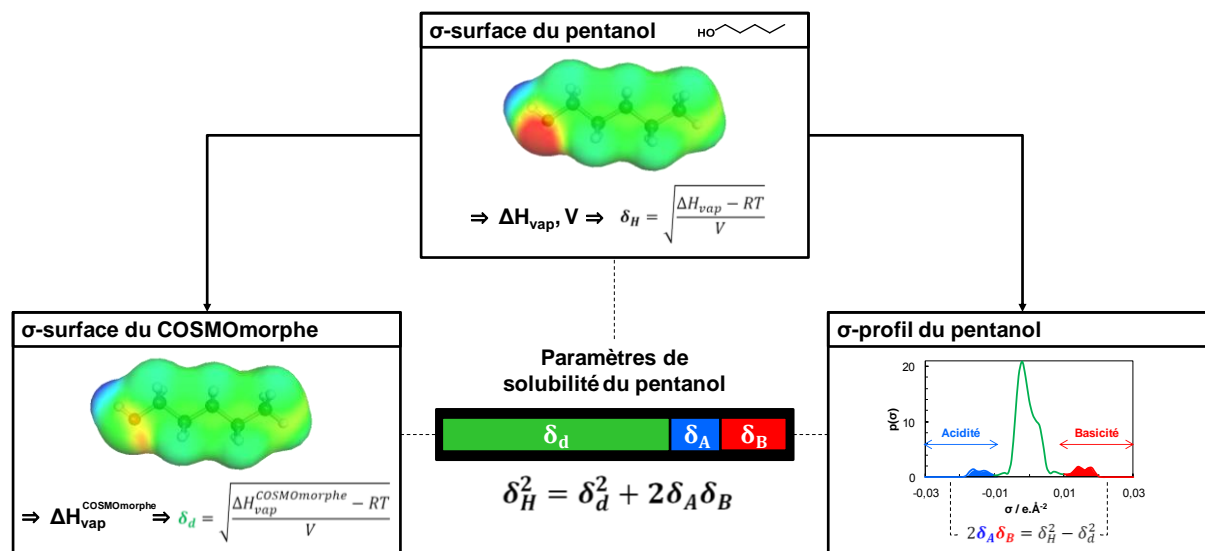


Figure 189. Schéma de synthèse des nouveaux paramètres de solubilité illustré avec l'exemple du pentan-1-ol.

Enfin, la problématique industrielle du FUI Delta 3 a été traitée dans le chapitre 4 avec l'élaboration de formulations dégraissantes à base de solvants agro-sourcés purs ou de microémulsions. Différentes conditions ont été mises à jour pour qu'un solvant pur soit efficace en dégraissage : celui-ci doit avoir des paramètres de solubilité proches de ceux de la salissure à solubiliser ou doit se situer en périphérie de sa sphère de solubilité en réunissant des conditions de tension de surface particulières. Dans le premier cas, la salissure est éliminée par **solubilisation**, et dans le second, elle se décolle du support par **rolling-up**, phénomène bien connu en détergence mais rarement exploité pour le dégraissage³³³.

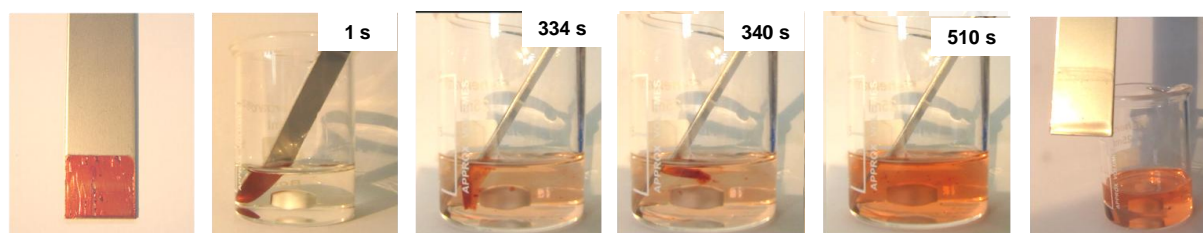


Figure 190. Suivi temporel du nettoyage d'une plaque métallique salie par une graisse colorée en rouge par un mécanisme de décapage dégraissant : la salissure est décollée de la surface (334s) avant d'être solubilisée dans le bain (510 s).

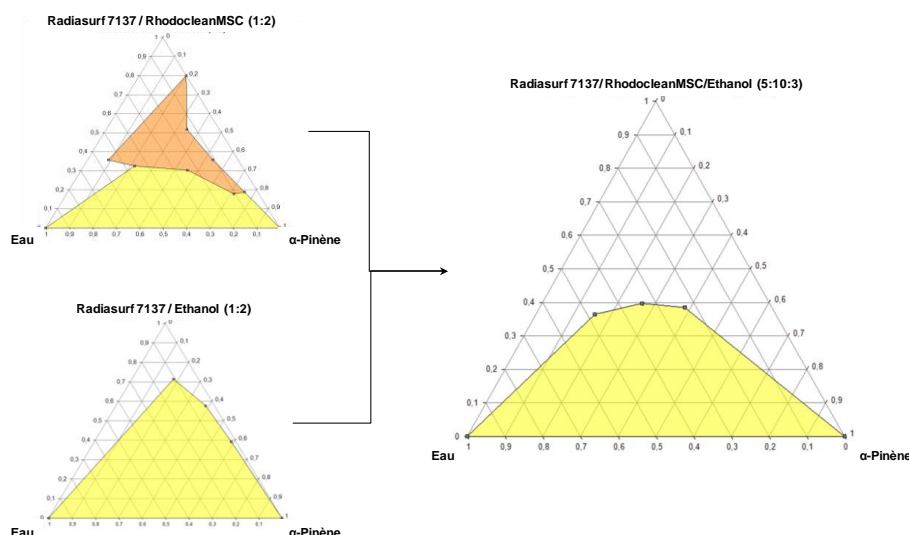


Figure 191. Elargissement de la zone de microémulsification (région blanche) par la combinaison du tensioactif (Radiesurf 7137) avec un co-tensioactif (Rhodoclean MSC) et un hydrotrope (éthanol). Les zones polyphasiques sont représentées en jaune et les cristaux liquides visqueux en rose.

En outre, une **microémulsion « verte »** a été développée sur la base d'un agro-solvant efficace et d'un tensioactif biocompatible de type polysorbate en suivant une démarche progressive. Pour ce faire, l'hydrophilie du tensioactif a été modulée par ajout d'un co-tensioactif terpénique de façon à favoriser la microémulsification du système. Puis, un hydrotrope, l'éthanol, a été ajouté afin d'éviter la structuration du milieu en cristaux liquides (Figure 191). En adaptant cette démarche à la nature de la salissure, la microémulsion formulée présente une efficacité dégraissante remarquable grâce à un mécanisme original, le **décapage dégraissant**, où la salissure est rapidement décollée de son support par rolling-up avant d'être solubilisée dans le bain (Figure 190).

Parmi les nombreuses perspectives ouvertes par les conclusions tirées à chacune des étapes de ce manuscrit, l'approfondissement des nouveaux paramètres de solubilité proposés dans le chapitre 3 et représentés dans la Figure 189 mérite une attention particulière. Reflétant le caractère donneur et accepteur de Lewis, ces paramètres sont adaptés à la description des phénomènes de solubilisation par similarité, comme le proposait Hansen, mais également par complémentarité. La solubilité par complémentarité est, en réalité, bien connue empiriquement dans le domaine de la pharmacie où elle est utilisée pour solubiliser des principes actifs peu hydrosolubles grâce à l'ajout d'un co-solvant³⁸⁶. La solubilité est accrue dans le mélange : il s'agit d'une **synergie solubilisante**. Ce type de phénomène est également observé pour certains polymères tels que le polyméthacrylate de méthyle dont la solubilité est très supérieure dans le mélange eau/isopropanol que dans chacun des solvants purs³⁸⁷. Nos paramètres pourraient donc constituer une alternative, conceptuellement plus simple, aux principaux modèles de description des synergies actuellement disponibles³⁸⁸.

Enfin, si les travaux présentés dans ce manuscrit ont principalement décrits les phénomènes de « **solubilisation vraie** », l'élaboration d'une microémulsion dégraissante a permis d'illustrer un autre type de solubilisation, la **solubilisation micellaire** dans les milieux structurés. A ce jour, les essais de modélisation des phénomènes de solubilisation micellaire à l'aide de COSMO-RS sont peu nombreux. Bien que prometteurs, ils illustrent la difficulté actuelle de ce modèle moléculaire à cerner les effets de structuration des systèmes³⁸⁹⁻³⁹¹. Par conséquent, les outils conceptuels de la formulation des milieux dispersés, qui lient propriétés du « bulk » et de l'interface, mériteraient d'être adaptés à COSMO-RS. A titre d'exemple, la notion d'EACN, présentée dans le chapitre 4, permet de caractériser l'hydrophobie d'une huile et guide ainsi le choix du tensioactif idéal pour obtenir une microémulsification spontanée du système avec le minimum de tensioactif. Ce concept semi-empirique traduit une propriété moléculaire et devrait donc pouvoir être appréhendé par le modèle COSMO-RS. Nous avons mené des essais préliminaires pour prédire l'EACN des hydrocarbures cycliques, acycliques et terpéniques par régression multilinéaire sur les σ -moments (Figure 192). Des travaux sont actuellement en cours au laboratoire dans le cadre d'une autre thèse pour tenter d'élargir le domaine de prédiction aux huiles plus polaires (esters, cétones, nitriles, *etc.*) et calculer la concentration de tensioactif nécessaire à ajouter au système eau-huile pour obtenir sa microémulsification.

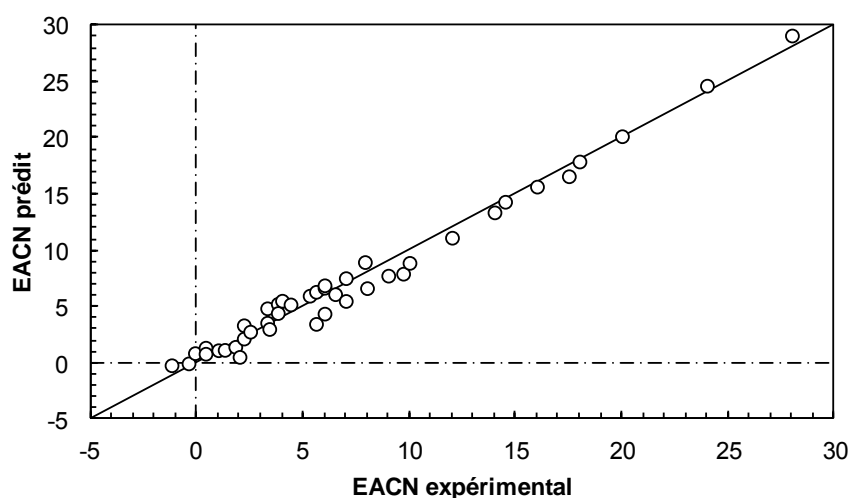


Figure 192. Comparaison de l'EACN expérimental publié par Bouton et al.^{360,361} et prédit à l'aide des σ -moments de COSMO-RS pour 42 hydrocarbures cycliques, acycliques et terpéniques ($R^2 = 0,98$).

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont donc permis la comparaison critique de deux outils systématiques, les paramètres de Hansen et COSMO-RS, pour l'étude des phénomènes de solubilisation. Une attention particulière a été portée à la caractérisation et à la valorisation des agro-solvants, notamment avec l'élaboration d'une formulation dégraissante verte. Les réflexions suscitées par ces recherches ont conduit à l'élaboration d'un nouveau système de paramètres de solubilité, apportant ainsi une contribution physico-chimique à la thématique très ancienne mais plus que jamais d'actualité des solvants et de la solubilisation.

Bibliographie

- (1) Charrié-Duhaut, A.; Connan, J.; Rouquette, N.; Adam, P.; Barbotin, C.; de Rozières, M.-F.; Tchaplà, A.; Albrecht, P. The Canopic Jars of Rameses II: Real Use Revealed by Molecular Study of Organic Residues. *J. Archaeol. Sci.* **2007**, *34*, 957.
- (2) Cléopâtre. *Kosmètikon*; Egypte, Ier s. av. J.-C.
- (3) Mancebo. *Développement Durable*; 128; 2nd ed.; Armand Colin: Paris, 2013.
- (4) *Our Common Future*; World Commission on Environment and Development, 1987; p. 383.
- (5) Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry†. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686.
- (6) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: New York, 2000.
- (7) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301.
- (8) Henderson, R. K.; Jiménez-González, C.; Constable, D. J. C.; Alston, S. R.; Inglis, G. G. A.; Fisher, G.; Sherwood, J.; Binks, S. P.; Curzons, A. D. Expanding GSK's Solvent Selection Guide – Embedding Sustainability into Solvent Selection Starting at Medicinal Chemistry. *Green Chem.* **2011**, *13*, 854.
- (9) Moity, L. Conception, modélisation et caractérisation de solvants agro-sourcés. Thèse, Université Lille 1: Villeneuve d'Ascq, 2013.
- (10) Suraud, M.-G. La scientométrie : une méthode d'évaluation de la recherche? *Commun. Organ.* **1996**.
- (11) Wouters, P. Aux origines de la scientométrie. *Actes Rech. En Sci. Soc.* **2006**, *164*, 11.
- (12) Baneyx, A. "Publish or Perish" as Citation Metrics Used to Analyze Scientific Output in the Humanities: International Case Studies in Economics, Geography, Social Sciences, Philosophy, and History. *Arch. Immunol. Ther. Exp. (Warsz.)* **2008**, *56*, 363.
- (13) Chen, C. CiteSpace II: Detecting and Visualizing Emerging Trends and Transient Patterns in Scientific Literature. *J. Am. Soc. Inf. Sci. Technol.* **2006**, *57*, 359.
- (14) Burton, R. E.; Kebler, R. W. The "half-Life" of Some Scientific and Technical Literatures. *Am. Doc.* **1960**, *11*, 18.
- (15) Price, D. J. de S. Networks of Scientific Papers. *Science* **1965**, *149*, 510.
- (16) Durand, M.; Molinier, V.; Kunz, W.; Aubry, J.-M. Classification of Organic Solvents Revisited by Using the COSMO-RS Approach. *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 5155.
- (17) Chastrette, M.; Rajzmann, M.; Chanon, M. Approach to a General Classification of Solvents Using a Multivariate Statistical Treatment of Quantitative Solvent Parameters. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1.
- (18) Arnaud, P. *Cours de chimie organique*; 15th ed.; Dunod: Paris, 1990.
- (19) Yalkowsky, S. H. *Solubility and Solubilization in Aqueous Media*; Oxford University Press: New York, 1999.
- (20) Barton, A. F. M. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*; 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 1991.
- (21) Clark, J. H.; Tavener, S. J. Alternative Solvents: Shades of Green. *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 149.
- (22) Hildebrand, J. H. The Term "Regular Solution." *Nature* **1951**, *168*, 868.
- (23) Briguët, A.; Charrière, J.; Tétu, G.; Duplan, J. C.; Delmau, J. Temps de relaxation transversale du proton et réorientation du chloroforme dissous dans le sulfure de carbone. *J. Phys. Lett.* **1977**, *38*, 73.
- (24) Hildebrand, J. H. Solubility. XII. Regular Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 66.
- (25) Hildebrand, J. H. Solubility and Internal Pressure. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 2297.
- (26) Hildebrand, J. H. Solubility. III. Relative Values of Internal Pressures and Their Practical Application. *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 1067.
- (27) Hildebrand, J.; Scott, R. *The Solubility of Nonelectrolytes*; 3rd ed.; Reinhold: New York, 1950.
- (28) Scatchard, G. Equilibria in Non-Electrolyte Solutions in Relation to the Vapor Pressures and Densities of the Components. *Chem. Rev.* **1931**, *8*, 321.
- (29) Kanegsberg, B.; Kanegsberg, E. *Handbook of Critical Cleaning*; 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 2011.

- (30) Leite, F. L.; Bueno, C. C.; Da Róz, A. L.; Ziemath, E. C.; Oliveira, O. N. Theoretical Models for Surface Forces and Adhesion and Their Measurement Using Atomic Force Microscopy. *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*, 12773.
- (31) Hansen, C. M.; Skaarup, K. The Three Dimensional Solubility Parameter - Key to Paint Component Affinities III. Independent Calculation of the Parameter Components. *J. Paint Technol.* **1967**, *39*, 511.
- (32) Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*; 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 2012.
- (33) Chen, W.; Su, B.; Xing, H.; Yang, Y.; Ren, Q. Solubilities of Cholesterol and Desmosterol in Binary Solvent Mixtures of N-Hexane + Ethanol. *Fluid Phase Equilibria* **2009**, *287*, 1.
- (34) Hansen, C. M. 50 Years with Solubility Parameters—past and Future. *Prog. Org. Coat.* **2004**, *51*, 77.
- (35) Benazzouz, A.; Moity, L.; Pierlot, C.; Molinier, V.; Aubry, J.-M. Hansen Approach versus COSMO-RS for Predicting the Solubility of an Organic UV Filter in Cosmetic Solvents. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *458*, 101.
- (36) Hancock, B. C.; York, P.; Rowe, R. C. The Use of Solubility Parameters in Pharmaceutical Dosage Form Design. *Int. J. Pharm.* **1997**, *148*, 1.
- (37) Redelius, P. Bitumen Solubility Model Using Hansen Solubility Parameter. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 1087.
- (38) Sherwood, J.; Bruyn, M. D.; Constantinou, A.; Moity, L.; McElroy, C. R.; Farmer, T. J.; Duncan, T.; Raverty, W.; Hunt, A. J.; Clark, J. H. Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) as a Bio-Based Alternative for Dipolar Aprotic Solvents. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9650.
- (39) Park, K. A.; Lee, H. J.; Hong, I. K. Solubility Prediction of Bioantioxidants for Functional Solvent by Group Contribution Method. *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, *16*, 490.
- (40) Moity, L.; Durand, M.; Benazzouz, A.; Molinier, V.; Aubry, J.-M. In Silico Search for Alternative Green Solvents. In *Alternative solvents for natural products extraction*; Chemat, F.; Vian, M., Eds.; Springer: Berlin, 2014.
- (41) Levin, M.; Redelius, P. Determining the Hansen Solubility Parameter of Three Corrosion Inhibitors and the Correlation with Mineral Oil. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 7243.
- (42) Batista, M. M.; Guirardello, R.; Krähenbühl, M. A. Determination of the Solubility Parameters of Biodiesel from Vegetable Oils. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 7497.
- (43) Li, Y.; Fine, F.; Fabiano-Tixier, A.-S.; Abert-Vian, M.; Carre, P.; Pages, X.; Chemat, F. Evaluation of Alternative Solvents for Improvement of Oil Extraction from Rapeseeds. *Comptes Rendus Chim.* **2014**, *17*, 242.
- (44) Lan, Y.; Corradini, M. G.; Liu, X.; May, T. E.; Borondics, F.; Weiss, R. G.; Rogers, M. A. Comparing and Correlating Solubility Parameters Governing the Self-Assembly of Molecular Gels Using 1,3:2,4-Dibenzylidene Sorbitol as the Gelator. *Langmuir* **2014**.
- (45) Hernandez, Y.; Lotya, M.; Rickard, D.; Bergin, S. D.; Coleman, J. N. Measurement of Multicomponent Solubility Parameters for Graphene Facilitates Solvent Discovery. *Langmuir* **2010**, *26*, 3208.
- (46) Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 93rd ed.; CRC Press, 2012.
- (47) Blanks, R. F.; Prausnitz, J. M. Thermodynamics of Polymer Solubility in Polar and Nonpolar Systems. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1964**, *3*, 1.
- (48) Lydersen, A. L. *Estimation of Critical Properties of Organic Compounds by the Method of Group Contributions*; Engineering Experiment Station; 3; University of Wisconsin, College of Engineering; Madison, 1955; p. 22.
- (49) Koenhen, D. M.; Smolders, C. A. The Determination of Solubility Parameters of Solvents and Polymers by Means of Correlations with Other Physical Quantities. *J. Appl. Polym. Sci.* **1975**, *19*, 1163.
- (50) Shetty, P. H.; Youngberg, P. J.; Kersten, B. R.; Poole, C. F. Solvent Properties of Liquid Organic Salts Used as Mobile Phases in Microcolumn Reversed-Phase Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. A* **1987**, *411*, 61.

- (51) Thomas, E. R.; Eckert, C. A. Prediction of Limiting Activity Coefficients by a Modified Separation of Cohesive Energy Density Model and UNIFAC. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1984**, *23*, 194.
- (52) Lazzaroni, M. J.; Bush, D.; Eckert, C. A.; Frank, T. C.; Gupta, S.; Olson, J. D. Revision of MOSCED Parameters and Extension to Solid Solubility Calculations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4075.
- (53) Brown, H. C.; Barbaras, G. K.; Berneis, H. L.; Bonner, W. H.; Johannesen, R. B.; Grayson, M.; Nelson, L. L. Strained Homomorphs.1 14. General Summary. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1.
- (54) Bondi, A.; Simkin, D. J. On the Hydrogen Bond Contribution to the Heat of Vaporization of Aliphatic Alcohols. *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 1073.
- (55) Böttcher, C. J. F. Polarization and Energy. In *Theory of Electric Polarization (Second Edition)*; Böttcher, C. J. F., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1973; pp. 91–127.
- (56) Hansen, C. M.; Beerbower, A. Solubility Parameters. In *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technolgy, Suppl. Vol. 2nd Ed.*; Standen, A., Ed.; Interscience: New York, 1971; pp. 889–910.
- (57) Hansen, C. M. The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient, Their Importance in Surface Coating Formulation. Thèse, Université technique du Danemark: Copenhagen, 1967.
- (58) Hansen, C. M. The Three Dimensional Solubility Parameter - Key to Paint Component Affinities: I. Solvents, Plasticizers, Polymers and Resins. *J. Paint Technol.* **1967**, *39*, 104.
- (59) Járvás, G.; Quellet, C.; Dallos, A. Estimation of Hansen Solubility Parameters Using Multivariate Nonlinear QSPR Modeling with COSMO Screening Charge Density Moments. *Fluid Phase Equilibria* **2011**, *309*, 8.
- (60) Panayiotou, C. Redefining Solubility Parameters: The Partial Solvation Parameters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 3882.
- (61) Van Krevelen, D. W.; Hoftyzer, P. J. *Properties of Polymers: Correlations with Chemical Structure*; 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam, 1976.
- (62) Abbott, S.; Hansen, C. M.; Yamamoto, H. *Hansen Solubility Parameters in Practice: Complete with Software, Data and Examples*; Hansen-Solubility.com: Hoersholm, 2010.
- (63) Van Krevelen, D. W.; Te Nijenhuis, K. Chapter 7 - Cohesive Properties and Solubility. In *Properties of Polymers (Fourth Edition)*; Krevelen, D. W. V.; Nijenhuis, K. T., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2009; pp. 189–227.
- (64) Hoy, K. L. *Tables of Solubility Parameters*; Union Carbide Corporation, Chemicals and Plastics Research and Development Dept.: South Charleston, 1985.
- (65) Hoy, K. L. New Values of the Solubility Parameters from Vapor Pressure Data. *J. Paint Technol.* **1970**, *42*, 76.
- (66) Haggemacher, J. E. The Heat of Vaporization as a Function of Pressure and Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1633.
- (67) Stefanis, E.; Panayiotou, C. Prediction of Hansen Solubility Parameters with a New Group-Contribution Method. *Int. J. Thermophys.* **2008**, *29*, 568.
- (68) Stefanis, E.; Tsivintzelis, I.; Panayiotou, C. The Partial Solubility Parameters: An Equation-of-State Approach. *Fluid Phase Equilibria* **2006**, *240*, 144.
- (69) Fredenslund, A.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1975**, *21*, 1086.
- (70) Stefanis, E.; Panayiotou, C. A New Expanded Solubility Parameter Approach. *Int. J. Pharm.* **2012**, *426*, 29.
- (71) Franke, R.; Hannebauer, B.; Jung, S. Accurate Pre-Calculation of Limiting Activity Coefficients by COSMO-RS with Molecular-Class Based Parameterization. *Fluid Phase Equilibria* **2013**, *340*, 11.
- (72) Fitzgerald, F. Methylacetylene as a Rocket Fuel. *Fuel* **1961**, *40*, 275.
- (73) Santos, R. C.; Leal, J. P. A Review on Prediction Methods for Molar Enthalpies of Vaporization of Hydrocarbons: The ELBA Method as the Best Answer. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2012**, *41*, 043101.

- (74) Suppan, P. Remarks on the Anomalous Polarity of 1,4-Dioxan in Photophysics and Photochemistry. *J. Photochem.* **1982**, *18*, 289.
- (75) Ledger, M. B.; Suppan, P. Anomalous Spectroscopic Shifts and the Structure of 1,4-Dioxan. *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.* **1967**, *23*, 3007.
- (76) Lanty, P. de. Paramètres de Solubilité. *Ol. Corps Gras Lipides* **2005**, *12*, 299.
- (77) Klamt, A.; Eckert, F.; Arlt, W. COSMO-RS: An Alternative to Simulation for Calculating Thermodynamic Properties of Liquid Mixtures. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2010**, *1*, 101.
- (78) Abraham, M. H. Scales of Solute Hydrogen-Bonding: Their Construction and Application to Physicochemical and Biochemical Processes. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 73.
- (79) Zissimos, A. M.; Abraham, M. H.; Klamt, A.; Eckert, F.; Wood, J. A Comparison between the Two General Sets of Linear Free Energy Descriptors of Abraham and Klamt. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2002**, *42*, 1320.
- (80) Gmehling, J. Present Status of Group-Contribution Methods for the Synthesis and Design of Chemical Processes. *Fluid Phase Equilibria* **1998**, *144*, 37.
- (81) Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087.
- (82) Klamt, A.; Mennucci, B.; Tomasi, J.; Barone, V.; Curutchet, C.; Orozco, M.; Luque, F. J. On the Performance of Continuum Solvation Methods. A Comment on "Universal Approaches to Solvation Modeling." *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 489.
- (83) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
- (84) Klamt, A.; Schüürmann, G. COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and Its Gradient. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799.
- (85) Klamt, A.; Jonas, V.; Bürger, T.; Lohrenz, J. C. W. Refinement and Parametrization of COSMO-RS. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5074.
- (86) Klamt, A. *COSMO-RS: From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design*; Elsevier: Amsterdam, 2005.
- (87) Klamt, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224.
- (88) Franke, R.; Friedrich, J. On the Solution of the Integral Equation of the Conductor-like Screening Model for Real Solvents. *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 110.
- (89) Moity, L.; Durand, M.; Benazzouz, A.; Pierlot, C.; Molinier, V.; Aubry, J.-M. Panorama of Sustainable Solvents Using the COSMO-RS Approach. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1132.
- (90) Gramatica, P.; Navas, N.; Todeschini, R. Classification of Organic Solvents and Modelling of Their Physico-Chemical Properties by Chemometric Methods Using Different Sets of Molecular Descriptors. *TrAC Trends Anal. Chem.* **1999**, *18*, 461.
- (91) Wichmann, K.; Diedenhofen, M.; Klamt, A. Prediction of Blood-Brain Partitioning and Human Serum Albumin Binding Based on COSMO-RS Σ -Moments. *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 228.
- (92) Klamt, A.; Eckert, F.; Diedenhofen, M. Prediction of Soil Sorption Coefficients with a Conductor-like Screening Model for Real Solvents. *Environ. Toxicol. Chem.* **2009**, *21*, 2562.
- (93) Masuch, K.; Fatemi, A.; Murrenhoff, H.; Leonhard, K. A COSMO-RS Based QSPR Model for the Lubricity of Biodiesel and Petrodiesel Components. *Lubr. Sci.* **2011**, 249.
- (94) Elliott, J. R.; Lira, C. T. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*; 2nd ed.; Prentice Hall, 2012.
- (95) Soares, R. de P. The Combinatorial Term for COSMO-Based Activity Coefficient Models. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 3060.
- (96) Mehler, C.; Klamt, A.; Peukert, W. Use of COSMO-RS for the Prediction of Adsorption Equilibria. *AIChE J.* **2002**, *48*, 1093.
- (97) Eckert, F.; Klamt, A. Fast Solvent Screening via Quantum Chemistry: COSMO-RS Approach. *AIChE J.* **2002**, *48*, 369.
- (98) Frank, T. C.; Downey; Gupta, S. K. Quickly Screen Solvents for Organic Solids. *Chem. Eng. Prog.* **1999**, *95*, 41.

- (99) Lemaire, M.; Dayoub, W.; Sutter, M.; Raoul, Y. Method for Preparing 1,2,3-Trimethoxypropane, Uses Thereof, and Compositions Including Said 1,2,3-Trimethoxypropane. FR2981067 (A1) Abstract of corresponding document: WO2013050717 (A1), 2013.
- (100) Sutter, M.; Dayoub, W.; Méta y, E.; Raoul, Y.; Lemaire, M. 1,2,3-Trimethoxypropane and Glycerol Ethers as Bio-Sourced Solvents from Glycerol. Synthesis by Solvent-Free Phase-Transfer Catalysis and Utilization as an Alternative Solvent in Chemical Transformations. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2893.
- (101) Sutter, M. Nouvelles méthodes d'accès aux éthers de glycérol. Thèse, Université de Lyon: Villeurbanne, 2013.
- (102) Sutter, M.; Pehlivan, L.; Lafon, R.; Dayoub, W.; Raoul, Y.; Méta y, E.; Lemaire, M. 1,2,3-Trimethoxypropane, a Glycerol-Based Solvent with Low Toxicity: New Utilization for the Reduction of Nitrile, Nitro, Ester, and Acid Functional Groups with TMDS and a Metal Catalyst. *Green Chem.* **2013**, *15*, 3020.
- (103) García, J. I.; García-Marín, H.; Mayoral, J. A.; Pérez, P. Green Solvents from Glycerol. Synthesis and Physico-Chemical Properties of Alkyl Glycerol Ethers. *Green Chem.* **2010**, *12*, 426.
- (104) Muller, P. Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077.
- (105) Cherry, N.; Moore, H.; McNamee, R.; Pacey, A.; Burgess, G.; Clyma, J.-A.; Dippnall, M.; Baillie, H.; Povey, A. Occupation and Male Infertility: Glycol Ethers and Other Exposures. *Occup. Environ. Med.* **2008**, *65*, 708.
- (106) Barbier, P. Synthèse du diéthylhepténo l. *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.* **1899**, *128*, 110.
- (107) Deutsch, J.; Martin, A.; Lieske, H. Investigations on Heterogeneously Catalysed Condensations of Glycerol to Cyclic Acetals. *J. Catal.* **2007**, *245*, 428.
- (108) Shalaeva, M.; Caron, G.; Abramov, Y. A.; O'Connell, T. N.; Plummer, M. S.; Yalamanchi, G.; Farley, K. A.; Goetz, G. H.; Philippe, L.; Shapiro, M. J. Integrating Intramolecular Hydrogen Bonding (IMHB) Considerations in Drug Discovery Using $\Delta\log P$ as a Tool. *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 4870.
- (109) Flick, E. W. *Industrial Solvents Handbook*; 5th ed.; Noyes data corporation: Westwood, NJ, 1998.
- (110) Hubbs, A. F.; Castranova, V.; Ma, J. Y. C.; Frazer, D. G.; Siegel, P. D.; Ducatman, B. S.; Grote, A.; Schwegler-Berry, D.; Robinson, V. A.; Van Dyke, C.; et al. Acute Lung Injury Induced by a Commercial Leather Conditioner. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1997**, *143*, 37.
- (111) Bonifacio, H.; Vicentim, D. J.; Garbelotto, P. R. Compositions for Leather Finishing Which Contain Dioxolane Derivatives. EP2473640 (A1), 2012.
- (112) Mamidipally, P. K.; Liu, S. X. First Approach on Rice Bran Oil Extraction Using Limonene. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2004**, *106*, 122.
- (113) Dejoye Tanzi, C.; Abert Vian, M.; Ginies, C.; Elmaataoui, M.; Chemat, F. Terpenes as Green Solvents for Extraction of Oil from Microalgae. *Molecules* **2012**, *17*, 8196.
- (114) Bligh, E. G.; Dyer, W. J. A Rapid Method of Total Lipid Extraction and Purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* **1959**, *37*, 911.
- (115) Benazzouz, A.; Moity, L.; Pierlot, C.; Sergent, M.; Molinier, V.; Aubry, J.-M. Selection of a Greener Set of Solvents Evenly Spread in the Hansen Space by Space-Filling Hesign. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 16585.
- (116) Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Chimie et physico-chimie des polymères*; Sciences Sup; 2nd ed.; Dunod: Paris, 2010.
- (117) Bozdogan, A. E. A Method for Determination of Thermodynamic and Solubility Parameters of Polymers from Temperature and Molecular Weight Dependence of Intrinsic Viscosity. *Polymer* **2004**, *45*, 6415.
- (118) Han, K. H.; Jeon, G. S.; Hong, I. K.; Lee, S. B. Prediction of Solubility Parameter from Intrinsic Viscosity. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 1130.

- (119) Martire, D. E. Applications of the Theory of Solutions to the Choice of Solvent for Gas-Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* **1961**, *33*, 1143.
- (120) Adamska, K.; Bellinghausen, R.; Voelkel, A. New Procedure for the Determination of Hansen Solubility Parameters by Means of Inverse Gas Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1195*, 146.
- (121) Eslamimanesh, A.; Esmailzadeh, F. Estimation of Solubility Parameter by the Modified ER Equation of State. *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *291*, 141.
- (122) Roberts, R. J.; Rowe, R. C. The Solubility Parameter and Fractional Polarity of Microcrystalline Cellulose as Determined by Mechanical Measurement. *Int. J. Pharm.* **1993**, *99*, 157.
- (123) Aharoni, S. M. The Solubility Parameters of Aromatic Polyamides. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *45*, 813.
- (124) Bustamante, P.; Peña, M. A.; Barra, J. Partial Solubility Parameters of Piroxicam and Niflumic Acid. *Int. J. Pharm.* **1998**, *174*, 141.
- (125) Gharagheizi, F.; Sattari, M.; Angaji, M. T. Effect of Calculation Method on Values of Hansen Solubility Parameters of Polymers. *Polym. Bull.* **2006**, *57*, 377.
- (126) Machui, F.; Langner, S.; Zhu, X.; Abbott, S.; Brabec, C. J. Determination of the P3HT:PCBM Solubility Parameters via a Binary Solvent Gradient Method: Impact of Solubility on the Photovoltaic Performance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *100*, 138.
- (127) Carréga, J.-C. *Théorie des corps - la règle et le compas*; Hermann: Paris, 2001.
- (128) Hansen, C. M. Solubility in the Coatings Industry. *Skand. Tidskr. För Färg Och Lack* **1971**, *17*, 69.
- (129) Michel, J.-M. Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France, 2012.
- (130) Schönbein, C. F. Sur la découverte du coton à tirer. *Arch. Sci. Phys. Nat.* **1847**, *4*, 20.
- (131) Saunders, C. W.; Taylor, L. T. A Review of the Synthesis, Chemistry and Analysis of Nitrocellulose. *J. Energ. Mater.* **1990**, *8*, 149.
- (132) Alinat, E.; Delaunay, N.; Costanza, C.; Archer, X.; Gareil, P. Determination of the Nitrogen Content of Nitrocellulose by Capillary Electrophoresis after Alkaline Denitration. *Talanta* **2014**, *125*, 174.
- (133) Bandres, M. Synthèse de solvants et plastifiants d'origine naturelle selon une démarche d'éco-conception. Application à la formulation de vernis à ongles. Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse: Toulouse, 2007.
- (134) Fernández de la Ossa, M. Á.; López-López, M.; Torre, M.; García-Ruiz, C. Analytical Techniques in the Study of Highly-Nitrated Nitrocellulose. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2011**, *30*, 1740.
- (135) Zeng, W.; Du, Y.; Xue, Y.; Frisch, H. L. Solubility Parameters. In *Physical properties of polymers handbook*; Mark, J. E., Ed.; Springer: New York, 2007; pp. 289–303.
- (136) Moore, W. R. The Swelling of Nitrocellulose in Binary Mixtures. *Trans. Faraday Soc.* **1947**, *43*, 543.
- (137) Kahlen, J.; Masuch, K.; Leonhard, K. Modelling Cellulose Solubilities in Ionic Liquids Using COSMO-RS. *Green Chem.* **2010**, *12*, 2172.
- (138) Loschen, C.; Klamt, A. Prediction of Solubilities and Partition Coefficients in Polymers Using COSMO-RS. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 11478.
- (139) Tukur, N. M.; Waziri, S. M.; Hamad, E. Z. Predicting Solubilities in Polymer Systems Using COSMO-RS. In *AIChE Annual Meeting*; Cincinnati Convention Center, 2005.
- (140) Kopferschmitt-Kubler, M. C.; Ameille, J.; Popin, E.; Calastreng-Crinquand, A.; Vervloet, D.; Bayeux-Dunglas, M. C.; Pauli, G. Occupational Asthma in France: A 1-Yr Report of the Observatoire National de Asthmes Professionnels Project. *Eur. Respir. J.* **2002**, *19*, 84.
- (141) Houba, R.; Doekes, G.; Heederik, D. Occupational Respiratory Allergy in Bakery Workers: A Review of the Literature. *Am. J. Ind. Med.* **1998**, *34*, 529.
- (142) Vaija, J.; Vernois, G. *Revêtements anti-adhérents pour applications agro-alimentaires*; Notes scientifiques et techniques de l'INRS; 218; INRS, 2002; pp. 1–42.
- (143) Bordes, C.; Lantéri, P. *Formulation des composés siliconés et fluorés*; Cahiers de formulation; EDP Sciences: Paris, 2005.

- (144) Tamai, R.; Hibino, Y.; Osafune, K. Solvent Composition for Silicone Compound. WO2011007723 (A1), 2011.
- (145) De Caro, P.; Thiebaud-Roux, S. Biosolvants. *Techniques de l'Ingénieur*, 2008, IN102, 1-9.
- (146) Schwack, W.; Rudolph, T. Photochemistry of Dibenzoyl Methane UVA Filters Part 1. *J. Photochem. Photobiol. B* **1995**, *28*, 229.
- (147) Maier, H.; Schauburger, G.; Brunnhofer, K.; Hönigsmann, H. Change of Ultraviolet Absorbance of Sunscreens by Exposure to Solar-Simulated Radiation. *J. Invest. Dermatol.* **2001**, *117*, 256.
- (148) Andrae, I.; Bringhen, A.; Böhm, F.; Gonzenbach, H.; Hill, T.; Mulroy, L.; Truscott, T. G. A UVA Filter (4-Tert-Butyl-4'-Methoxydibenzoylmethane): Photoprotection Reflects Photophysical Properties. *J. Photochem. Photobiol. B* **1997**, *37*, 147.
- (149) Cantrell, A.; McGarvey, D. J. Photochemical Studies of 4-Tert-Butyl-4'-Methoxydibenzoylmethane (BM-DBM). *J. Photochem. Photobiol. B* **2001**, *64*, 117.
- (150) Abbott, S. J.; Cove, J. H.; Donoghue, G.; Gregory, S.-J. Salicylic Acid Topical Formulation. US2014107081 (A1), 2014.
- (151) Alany, R.; Holmes, R. W. L. Veterinary Topical Formulation. NZ595359 (A), 2014.
- (152) Gans, E. H.; Wortzman, M. S. Composition and Method for Enhancing Corticosteroid Delivery. JP2010280689 (A), 2010.
- (153) Rossi, P.; Wiechers, J. W.; Kelly, C. Improved Delivery and Efficacy with Dimethyl Isosorbide. *Cosmetics Toilet.* **2005**, *120*, 107.
- (154) Durand, M.; Zhu, Y.; Molinier, V.; Féron, T.; Aubry, J.-M. Solubilizing and Hydrotropic Properties of Isosorbide Monoalkyl- and Dimethyl-Ethers. *J. Surfactants Deterg.* **2009**, *12*, 371.
- (155) Durand, M.; Mouret, A.; Molinier, V.; Féron, T.; Aubry, J.-M. Bitumen Fluxing Properties of a New Class of Sustainable Solvents: The Isosorbide Di-Alkyl Ethers. *Fuel* **2010**, *89*, 2729.
- (156) Durand, M.; Molinier, V.; Féron, T.; Aubry, J.-M. Isosorbide Mono- and Di-Alkyl Ethers, a New Class of Sustainable Coalescents for Water-Borne Paints. *Prog. Org. Coat.* **2010**, *69*, 344.
- (157) Levin, M.; Redelius, P. Determination of Three-Dimensional Solubility Parameters and Solubility Spheres for Naphthenic Mineral Oils. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 3395.
- (158) Vebber, G. C.; Pranke, P.; Pereira, C. N. Calculating Hansen Solubility Parameters of Polymers with Genetic Algorithms. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 39696.
- (159) Parlement Européen; Conseil de l'Union Européenne. *Règlement (CE) No 1223/2009 Du Parlement Européen et Du Conseil Du 30 Novembre 2009 Relatif Aux Produits Cosmétiques*; 2009.
- (160) Caswell, M. Sunscreen Formulation and Testing. *Cosmetics Toilet.* **2001**, *116*, 49.
- (161) Teas, J. P. Graphic Analysis of Resin Solubilities. *J. Paint Technol.* **1968**, *40*, 19.
- (162) Mattei, M.; Kontogeorgis, G. M.; Gani, R. A Systematic Methodology for Design of Emulsion Bases Chemical Products. *Comput. Aided Chem. Eng.* **2012**, *31*, 220.
- (163) Rassat, F.; Gonzenbach, G.; Pittet, G. H. Use of Sunscreens and Vitamins in the Daily-Use Cosmetic. *Drug Cosmet. Ind.* **1997**, *161*, 16.
- (164) Klamt, A.; Eckert, F. COSMO-RS: A Novel and Efficient Method for the a Priori Prediction of Thermophysical Data of Liquids. *Fluid Phase Equilibria* **2000**, *172*, 43.
- (165) Moity, L.; Molinier, V.; Benazzouz, A.; Barone, R.; Marion, P.; Aubry, J.-M. In Silico Design of Bio-Based Commodity Chemicals: Application to Itaconic Acid Based Solvents. *Green Chem.* **2014**, *16*, 146.
- (166) Guggenheim, E. A. *Mixtures: The Theory of the Equilibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys*; Oxford University Press: London, 1952.
- (167) Lapkin, A. A.; Peters, M.; Greiner, L.; Chemat, S.; Leonhard, K.; Liauw, M. A.; Leitner, W. Screening of New Solvents for Artemisinin Extraction Process Using Ab Initio Methodology. *Green Chem.* **2010**, *12*, 241.
- (168) Geballe, M. T.; Skillman, A. G.; Nicholls, A.; Guthrie, J. P.; Taylor, P. J. The SAMPL2 Blind Prediction Challenge: Introduction and Overview. *J. Comput. Aided Mol. Des.* **2010**, *24*, 259.

- (169) Klamt, A.; Diedenhofen, M. Some Conclusions Regarding the Predictions of Tautomeric Equilibria in Solution Based on the SAMPL2 Challenge. *J. Comput. Aided Mol. Des.* **2010**, *24*, 621.
- (170) Ferreira, P. J. O.; Pinto da Silva, L.; Duarte, D. J. R.; Miranda, M. S.; Esteves da Silva, J. C. G. A Computational Study of the Structure, Aromaticity and Enthalpy of Formation of UVA Filter 4-Tert-Butyl-4'-Methoxydibenzoylmethane. *Comput. Theor. Chem.* **2014**, *1038*, 6.
- (171) Finšgar, M.; Milošev, I. Inhibition of Copper Corrosion by 1,2,3-Benzotriazole: A Review. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 2737.
- (172) Giger, W.; Schaffner, C.; Kohler, H.-P. E. Benzotriazole and Tolyltriazole as Aquatic Contaminants. 1. Input and Occurrence in Rivers and Lakes†. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 7186.
- (173) Pronzato, L.; Müller, W. G. Design of Computer Experiments: Space Filling and beyond. *Stat. Comput.* **2012**, *22*, 681.
- (174) Khanna, V.; Ranganathan, S. Molecular Similarity and Diversity Approaches in Chemoinformatics. *Drug Dev. Res.* **2011**, *72*, 74.
- (175) Vasseur, O.; Azarian, A.; Jolivet, V.; Bourdon, P. Capability of High Intrinsic Quality Space Filling Design for Global Sensitivity Analysis and Metamodelling of Interference Optical Systems. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2012**, *113*, 10.
- (176) Sergent, M.; Phan-Tan-Luu, R.; Elguero, J. Statistical Analysis of Solvent Scales. Part 1. *An. Quimica Int Ed* **1997**, *93*, 3.
- (177) Santiago, J.; Claeys-Bruno, M.; Sergent, M. Construction of Space-Filling Designs Using WSP Algorithm for High Dimensional Spaces. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2012**, *113*, 26.
- (178) Estevez, C. Sustainable Solutions - Green Solvents for Chemistry. In *Sustainable solutions for modern economies*; Höfer, R., Ed.; RSC Green Chemistry; RSC Publishing: Cambridge, 2009; pp. 407–423.
- (179) Capello, C.; Fischer, U.; Hungerbühler, K. What Is a Green Solvent? A Comprehensive Framework for the Environmental Assessment of Solvents. *Green Chem.* **2007**, *9*, 927.
- (180) Sheldon, R. A. The E Factor: Fifteen Years on. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1273.
- (181) Jessop, P. G. Searching for Green Solvents. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1391.
- (182) Kerton, F. M. *Alternative Solvents for Green Chemistry*; RSC Green Chemistry; RSC Publishing: Cambridge, 2009.
- (183) Williams, L. L.; Rubin, J. B.; Edwards, H. W. Calculation of Hansen Solubility Parameter Values for a Range of Pressure and Temperature Conditions, Including the Supercritical Fluid Region. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 4967.
- (184) Santiago, J. Développement de nouveaux plans d'expériences uniformes adaptés à la simulation numérique en grande dimension. Thèse, Université Aix-Marseille: Marseille, 2013.
- (185) Chen, V. C. P.; Tsui, K.-L.; Barton, R. R.; Meckesheimer, M. A Review on Design, Modeling and Applications of Computer Experiments. *IIE Trans.* **2006**, *38*, 273.
- (186) Johnson, M. E.; Moore, L. M.; Ylvisaker, D. Minimax and Maximin Distance Designs. *J. Stat. Plan. Inference* **1990**, *26*, 131.
- (187) Gunzburger, M.; Burkardt, J. Uniformity measures for point samples in hypercubes <http://people.sc.fsu.edu/~jburkardt/index.html> (accessed Jun 21, 2014).
- (188) Franco, J.; Vasseur, O.; Corre, B.; Sergent, M. Minimum Spanning Tree: A New Approach to Assess the Quality of the Design of Computer Experiments. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2009**, *97*, 164.
- (189) Wallet, F.; Dussert, C. Comparison of Spatial Point Patterns and Processes Characterization Methods. *Europhys. Lett.* **1998**, *42*, 493.
- (190) Carlson, R.; Lundstedt, T.; Albano, C.; Hordvik, A.; Wold, S.; Elguero, J. Screening of Suitable Solvents in Organic Synthesis. Strategies for Solvent Selection. *Acta Chem. Scand. B* **1985**, *39*, 79.
- (191) Carlson, R.; Carlson, J. E. *Design and Optimization in Organic Synthesis*; Data handling in science and technology; 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam, 2005.

- (192) Zhao, R.; Cabezas, H. Molecular Thermodynamics in the Design of Substitute Solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 3268.
- (193) Allesø, M.; Rantanen, J.; Aaltonen, J.; Cornett, C.; van den Berg, F. Solvent Subset Selection for Polymorph Screening. *J. Chemom.* **2008**, *22*, 621.
- (194) McGowan, J. C. The Physical Toxicity of Chemicals. VI. Relationships between the Boiling Points of Liquids and the Toxicities of Their Vapours. *J. Appl. Chem.* **1966**, *16*, 103.
- (195) Hodge, H. C.; Sterner, J. H. Determination of Substances Acute Toxicity by LD50. *Am. Ind. Hyg. Assoc.* **1943**, *10*, 93.
- (196) Snarey, M.; Terrett, N. K.; Willett, P.; Wilton, D. J. Comparison of Algorithms for Dissimilarity-Based Compound Selection. *J. Mol. Graph. Model.* **1997**, *15*, 372.
- (197) Van Drie, J. H.; Lajiness, M. S. Approaches to Virtual Library Design. *Drug Discov. Today* **1998**, *3*, 274.
- (198) Lam, R. L. H.; Welch, W. J.; Young, S. S. Uniform Coverage Designs for Molecule Selection. *Technometrics* **2002**, *44*, 99.
- (199) Diwekar, U. M.; Xu, W. Improved Genetic Algorithms for Deterministic Optimization and Optimization under Uncertainty. Part I. Algorithms Development. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 7132.
- (200) Xu, W.; Diwekar, U. M. Improved Genetic Algorithms for Deterministic Optimization and Optimization under Uncertainty. Part II. Solvent Selection under Uncertainty. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 7138.
- (201) Young, S. S.; Wang, M.; Gu, F. Design of Diverse and Focused Combinatorial Libraries Using an Alternating Algorithm. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2003**, *43*, 1916.
- (202) Kennard, R. W.; Stone, L. A. Computer Aided Design of Experiments. *Technometrics* **1969**, *11*, 137.
- (203) Lehtonen, J.; Salmi, T.; Vuori, A.; Haario, H. Optimization of the Reaction Conditions for Complex Kinetics in a Semibatch Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 5196.
- (204) Harrington, E. C. The Desirability Function. *Ind. Qual. Control* **1965**, *21*, 494.
- (205) Derringer, G.; Suich, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *J. Qual. Technol.* **1980**, *12*, 214.
- (206) Kim, K.-J.; Lin, D. K. J. Simultaneous Optimization of Mechanical Properties of Steel by Maximizing Exponential Desirability Functions. *J. R. Stat. Soc. Ser. C Appl. Stat.* **2000**, *49*, 311.
- (207) Jeong, I.-J.; Kim, K.-J. An Interactive Desirability Function Method to Multiresponse Optimization. *Eur. J. Oper. Res.* **2009**, *195*, 412.
- (208) Couri, D.; Milks, M. Toxicity and Metabolism of the Neurotoxic Hexacarbons N-Hexane, 2-Hexanone, and 2,5-Hexanedione. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **1982**, *22*, 145.
- (209) Yee, L. N.; Akoh, C. C. Enzymatic Synthesis of Geranyl Acetate by Transesterification with Acetic Anhydride as Acyl Donor. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, *73*, 1379.
- (210) Aoki, D.; Teramoto, Y.; Nishio, Y. SH-Containing Cellulose Acetate Derivatives: Preparation and Characterization as a Shape Memory-Recovery Material. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 3749.
- (211) Keely, C. M.; Zhang, X.; McBrierty, V. J. Hydration and Plasticization Effects in Cellulose Acetate: A Solid-State NMR Study. *J. Mol. Struct.* **1995**, *355*, 33.
- (212) Zepnik, S.; Kabasci, S.; Kopitzky, R.; Radusch, H.-J.; Wodke, T. Extensional Flow Properties of Externally Plasticized Cellulose Acetate: Influence of Plasticizer Content. *Polymers* **2013**, *5*, 873.
- (213) Hon, D. N.-S. Cellulose: A Random Walk along Its Historical Path. *Cellulose* **1994**, *1*, 1.
- (214) Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.-P.; Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3358.
- (215) *Introduction to Chemicals from Biomass*; Clark, J. H.; Deswarte, F., Eds.; Wiley Series in Renewable Resource; Wiley-Blackwell: Chichester, U.K., 2008.
- (216) Edgar, K. J.; Buchanan, C. M.; Debenham, J. S.; Rundquist, P. A.; Seiler, B. D.; Shelton, M. C.; Tindall, D. Advances in Cellulose Ester Performance and Application. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1605.

- (217) Richardson, E.; Truffa Giachet, M.; Schilling, M.; Learner, T. Assessing the Physical Stability of Archival Cellulose Acetate Films by Monitoring Plasticizer Loss. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**.
- (218) Hassan-Nejad, M.; Ganster, J.; Bohn, A.; Pinnow, M.; Volkert, B. Bio-Based Nanocomposites of Cellulose Acetate and Nano-Clay with Superior Mechanical Properties. *Macromol. Symp.* **2009**, *280*, 123.
- (219) Quintana, R.; Persenaire, O.; Bonnaud, L.; Dubois, P. Recent Advances in (reactive) Melt Processing of Cellulose Acetate and Related Biodegradable Bio-Compositions. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 591.
- (220) Gómez-Hens, A.; Aguilar-Caballos, M. P. Social and Economic Interest in the Control of Phthalic Acid Esters. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2003**, *22*, 847.
- (221) Wypych, G. *Handbook of Plasticizers*; 2nd ed.; ChemTec Publishing: Toronto, 2012.
- (222) Heudorf, U.; Mersch-Sundermann, V.; Angerer, J. Phthalates: Toxicology and Exposure. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2007**, *210*, 623.
- (223) Singh, S.; Li, S. S.-L. Phthalates: Toxicogenomics and Inferred Human Diseases. *Genomics* **2011**, *97*, 148.
- (224) Ghiya, V. P.; Dave, V.; Gross, R. A.; Mccarthy, S. P. Biodegradability of Cellulose Acetate Plasticized with Citrate Esters. *J. Macromol. Sci. Part A* **1996**, *33*, 627.
- (225) Mohanty, A. K.; Wibowo, A.; Misra, M.; Drzal, L. T. Development of Renewable Resource-based Cellulose Acetate Bioplastic: Effect of Process Engineering on the Performance of Cellulosic Plastics. *Polym. Eng. Sci.* **2003**, *43*, 1151.
- (226) Labrecque, L. V.; Kumar, R. A.; Davé, V.; Gross, R. A.; McCarthy, S. P. Citrate Esters as Plasticizers for Poly(lactic Acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1507.
- (227) Rahman, M.; Brazel, C. S. The Plasticizer Market: An Assessment of Traditional Plasticizers and Research Trends to Meet New Challenges. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1223.
- (228) García, J. I.; García-Marín, H.; Pires, E. Glycerol Based Solvents: Synthesis, Properties and Applications. *Green Chem.* **2014**, *16*, 1007.
- (229) Suvorova, A. I.; Demchik, L. Y.; Peshekhonova, A. L. Plasticization of Cellulose Diacetate with a Mixture of Triacetin and Esters of Butylcellosolve and Aliphatic Dicarboxylic Acids. *Cellulose* **1995**, *2*, 23.
- (230) Fringant, C.; Rinaudo, M.; Foray, M. F.; Bardet, M. Preparation of Mixed Esters of Starch or Use of an External Plasticizer: Two Different Ways to Change the Properties of Starch Acetate Films. *Carbohydr. Polym.* **1998**, *35*, 97.
- (231) Yin, B.; Hakkarainen, M. Oligomeric Isosorbide Esters as Alternative Renewable Resource Plasticizers for PVC. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119*, 2400.
- (232) Meier, M. M.; Kanis, L. A.; de Lima, J. C.; Pires, A. T. N.; Soldi, V. Poly(caprolactone Triol) as Plasticizer Agent for Cellulose Acetate Films: Influence of the Preparation Procedure and Plasticizer Content on the Physico-Chemical Properties. *Polym. Adv. Technol.* **2004**, *15*, 593.
- (233) Bernaerts, J.; Coudyser, L.; Mentink, L.; Beaudoux, D.; Constant, B. Plant Material Compositions and Method for Preparing Same. WO2011117549 (A1), 2011.
- (234) Yuan, J.; Dunn, D.; Clipse, N. M.; Newton, R. J. Formulation Effects on the Thermomechanical Properties and Permeability of Free Films and Coating Films: Characterization of Cellulose Acetate Films. *Pharm. Technol.* **2009**, *33*, 88.
- (235) Mahieu, A.; Willart, J.-F.; Dudognon, E.; Danède, F.; Descamps, M. A New Protocol to Determine the Solubility of Drugs into Polymer Matrixes. *Mol. Pharm.* **2013**, *10*, 560.
- (236) Toprak, C.; Agar, J. N.; Falk, M. State of Water in Cellulose Acetate Membranes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1979**, *75*, 803.
- (237) Skorniyakov, I. V.; Komar, V. P. IR Spectra and the Structure of Plasticized Cellulose Acetate Films. *J. Appl. Spectrosc.* **1998**, *65*, 911.
- (238) Bondi, A. Van Der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- (239) Chocholoušová, J.; Vacek, J.; Hobza, P. Acetic Acid Dimer in the Gas Phase, Nonpolar Solvent, Microhydrated Environment, and Dilute and Concentrated Acetic Acid: Ab Initio Quantum Chemical and Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3086.

- (240) Nielsen, O. F.; Lund, P.-A. Intermolecular Raman Active Vibrations of Hydrogen Bonded Acetic Acid Dimers in the Liquid State. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 652.
- (241) Hildebrand, J. H.; Prausnitz, J. M.; Scott, R. L. *Regular and Related Solutions*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1970.
- (242) Scott, D. W.; Douslin, D. R.; Gross, M. E.; Oliver, G. D.; Huffman, H. M. 2,2,3,3-Tetramethylbutane: Heat Capacity, Heats of Transition, Fusion and Sublimation, Vapor Pressure, Entropy and Thermodynamic Functions. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 883.
- (243) Liessmann, G.; Schmidt, W.; Reiffarth, S. *Recommended Thermophysical Data - Data Compilation of the Saechsische Olefinwerke*; Wiley: Bölen, Germany, 1995.
- (244) Majer, V.; Svoboda, V. *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation*; Kehiaian, H. V., Ed.; IUPAC chemical data series; Blackwell Science: Boston, 1985.
- (245) Vrbancich, J.; Ritchie, G. L. D. Quadrupole Moments of Benzene, Hexafluorobenzene and Other Non-Dipolar Aromatic Molecules. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* **1980**, *76*, 648.
- (246) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318*, 162.
- (247) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. Solid C₆₀: A New Form of Carbon. *Nature* **1990**, *347*, 354.
- (248) Mchedlov-Petrosyan, N. O. Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5149.
- (249) Beck, M. T. Solubility and Molecular State of C₆₀ and C₇₀ in Solvents and Solvent Mixtures. *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1881.
- (250) Mizyed, S.; Tarabsheh, H.; Marji, D. A Spectrophotometric Study of the Charge Transfer Complexation of [60]Fullerene with Some Amines. *Jordan J. Chem.* **2007**, *2*, 145.
- (251) Yevlampieva, N. P.; Biryulin, Y. F.; Melenevskaja, E. Y.; Zgonnik, V. N.; Rjuntsev, E. I. Aggregation of Fullerene C₆₀ in N-Methylpyrrolidone. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, *209*, 167.
- (252) Alfè, M.; Apicella, B.; Barbella, R.; Bruno, A.; Ciajolo, A. Aggregation and Interactions of C₆₀ and C₇₀ Fullerenes in Neat N-Methylpyrrolidinone and in N-Methylpyrrolidinone/toluene Mixtures. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *405*, 193.
- (253) Hansen, C. M.; Smith, A. L. Using Hansen Solubility Parameters to Correlate Solubility of C₆₀ Fullerene in Organic Solvents and in Polymers. *Carbon* **2004**, *42*, 1591.
- (254) Ruelle, P.; Farina-Cuendet, A.; Kesselring, U. W. Changes of Molar Volume from Solid to Liquid and Solution: The Particular Case of C₆₀. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1777.
- (255) Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C. Solubility of Fullerene (C₆₀) in a Variety of Solvents. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3379.
- (256) Abraham, M. H.; Green, C. E.; William E. Acree, J. Correlation and Prediction of the Solubility of Buckminsterfullerene in Organic Solvents; Estimation of Some Physicochemical Properties. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 281.
- (257) Schröder, B.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L. M. N. B. F. Predicting Physico-Chemical Properties of Alkylated Naphthalenes with COSMO-RS. *Polycycl. Aromat. Compd.* **2013**, *33*, 1.
- (258) Schürer, G.; Peukert, W. Prediction of Thermodynamic Properties from Pure Compound Information: Characterization of Fullerenes. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252*, 512.
- (259) Chen, Z.; Wu, J. I.; Corminboeuf, C.; Bohmann, J.; Lu, X.; Hirsch, A.; Schleyer, P. von R. Is C₆₀ Buckminsterfullerene Aromatic? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14886.
- (260) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- (261) Sousa, S. F.; Fernandes, P. A.; Ramos, M. J. General Performance of Density Functionals. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10439.
- (262) Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.

- (263) Perdew, J. P. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- (264) Perdew, J. P. Erratum: Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- (265) Head-Gordon, M. Quantum Chemistry and Molecular Processes. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13213.
- (266) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- (267) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- (268) Schäfer, A.; Klamt, A.; Sattel, D.; Lohrenz, J. C. W.; Eckert, F. COSMO Implementation in TURBOMOLE: Extension of an Efficient Quantum Chemical Code towards Liquid Systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2187.
- (269) Davidson, E. R.; Feller, D. Basis Set Selection for Molecular Calculations. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 681.
- (270) Papajak, E.; Zheng, J.; Xu, X.; Leverentz, H. R.; Truhlar, D. G. Perspectives on Basis Sets Beautiful: Seasonal Plantings of Diffuse Basis Functions. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3027.
- (271) Jensen, L.; Van Duijnen, P. T. Refractive Index and Third-Order Nonlinear Susceptibility of C60 in the Condensed Phase Calculated with the Discrete Solvent Reaction Field Model. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *102*, 612.
- (272) Onsager, L. Electric Moments of Molecules in Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486.
- (273) Loschen, C.; Klamt, A. COSMOquick: A Novel Interface for Fast Σ -Profile Composition and Its Application to COSMO-RS Solvent Screening Using Multiple Reference Solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 14303.
- (274) Thormann, M.; Klamt, A.; Hornig, M.; Almstetter, M. COSMOsim: Bioisosteric Similarity Based on COSMO-RS Σ Profiles. *J. Chem. Inf. Model.* **2006**, *46*, 1040.
- (275) Esrafilii, M. D.; Vakili, M.; Solimannejad, M. Characterization of Halogen...halogen Interactions in Crystalline Dihalomethane Compounds (CH₂Cl₂, CH₂Br₂ and CH₂I₂): A Theoretical Study. *J. Mol. Model.* **2014**, *20*, 1.
- (276) Podsiadło, M.; Dziubek, K.; Szafranski, M.; Katrusiak, A. Molecular Interactions in Crystalline Dibromomethane and Diiodomethane, and the Stabilities of Their High-Pressure and Low-Temperature Phases. *Acta Crystallogr. B* **2006**, *62*, 1090.
- (277) Desiraju, G. R.; Parthasarathy, R. The Nature of Halogen-Halogen Interactions: Are Short Halogen Contacts due to Specific Attractive Forces or due to Close Packing of Nonspherical Atoms? *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8725.
- (278) Bui, T. T. T.; Dahaoui, S.; Lecomte, C.; Desiraju, G. R.; Espinosa, E. The Nature of Halogen...halogen Interactions: A Model Derived from Experimental Charge-Density Analysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3838.
- (279) Karger, B. L.; Snyder, L. R.; Eon, C. An Expanded Solubility Parameter Treatment for Classification and Use of Chromatographic Solvents and Adsorbents: Parameters for Dispersion, Dipole and Hydrogen Bonding Interactions. *J. Chromatogr. A* **1976**, *125*, 71.
- (280) Verheyen, S.; Augustijns, P.; Kinget, R.; Van den Mooter, G. Determination of Partial Solubility Parameters of Five Benzodiazepines in Individual Solvents. *Int. J. Pharm.* **2001**, *228*, 199.
- (281) Pimentel, G. C.; McClellan, A. L. Hydrogen Bonding. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1971**, *22*, 347.
- (282) Israelachvili, J. *Intermolecular and Surface Forces*; 3rd ed.; Academic Press: Burlington, 2011.
- (283) Kamlet, M. J.; Taft, R. W. The Solvatochromic Comparison Method. I. The B-Scale of Solvent Hydrogen-Bond Acceptor (HBA) Basicities. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 377.
- (284) Taft, R. W.; Kamlet, M. J. The Solvatochromic Comparison Method. 2. The A-Scale of Solvent Hydrogen-Bond Donor (HBD) Acidities. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2886.
- (285) Reichardt, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319.

- (286) Reinisch, J. New Van Der Waals Contribution in COSMO-RS and Correction of the Misfit Expression ; Correspondance Personnelle Avec A. Benazzouz, 2014.
- (287) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- (288) Christe, K. O.; Dixon, D. A.; McLemore, D.; Wilson, W. W.; Sheehy, J. A.; Boatz, J. A. On a Quantitative Scale for Lewis Acidity and Recent Progress in Polynitrogen Chemistry. *J. Fluor. Chem.* **2000**, *101*, 151.
- (289) Drago, R. S.; Wayland, B. B. A Double-Scale Equation for Correlating Enthalpies of Lewis Acid-Base Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3571.
- (290) Drago, R. S. A Modern Approach to Acid-Base Chemistry. *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, 300.
- (291) Drago, R. S. Quantitative Evaluation and Prediction of Donor-Acceptor Interactions. In *Coordinative Interactions; Structure and Bonding*; Springer Berlin Heidelberg, 1973; pp. 73-139.
- (292) Elliott, J. R. A Simple Explanation of Complexation. *Chem. Eng. Educ.* **2010**, *44*, 13.
- (293) Garbelotto, P. *Industrial Solvents - Selection, Formulation and Application*; Editora Blücher: São Paulo, 2009.
- (294) Wery, M. Dégraissage. *Techniques de l'Ingénieur*, 1998, M1450, 1-26.
- (295) *Action hydro-dégraissage*; Guide 06-4; Carsat Bourgogne-Franche-Comté, 2006; pp. 1-76.
- (296) Guy Broze. *Handbook of Detergents, Part A*; Surfactant Science; CRC Press: New York, 1999.
- (297) Kralchevsky, P. A.; Danov, K. D.; Kolev, V. L.; Gurkov, T. D.; Temelska, M. I.; Brenn, G. Detachment of Oil Drops from Solid Surfaces in Surfactant Solutions: Molecular Mechanisms at a Moving Contact Line. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 1309.
- (298) Kolev, V. L.; Kochijashky, I. I.; Danov, K. D.; Kralchevsky, P. A.; Broze, G.; Mehreteab, A. Spontaneous Detachment of Oil Drops from Solid Substrates: Governing Factors. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *257*, 357.
- (299) Tanthakit, P.; Ratchatawetchakul, P.; Chavadej, S.; Scamehorn, J. F.; Sabatini, D. A.; Tongcumpou, C. Palm Oil Removal from Fabric Using Microemulsion-Based Formulations. *J. Surfactants Deterg.* **2010**, *13*, 485.
- (300) Nardello-Rataj, V.; Tai, L. H. T.; Aubry, J.-M. Les lessives en poudre : Un siècle d'innovations pour éliminer les taches. *Actual. Chim.* **2003**, 3.
- (301) Fréville, V. Caractérisation et évaluation des performances de nouveaux solvants synthétisés à partir d'agroressources. Thèse, Université de Technologie de Compiègne: Compiègne, 2011.
- (302) Wolf, K.; Chesnutt, T. W. Chlorinated Solvents: Market Interactions and Regulation. *J. Hazard. Mater.* **1987**, *15*, 137.
- (303) Laux, B. No VOC Solvent Blend. US2005209123 (A1), 2005.
- (304) Williams, W. A. Terpene-Base Microemulsion Cleaning Composition. US5213624 (A), May 25, 1993.
- (305) Bigorra, L.; Raya, J.; Valls, R.; Estevez, C.; Galia, L.; Castells, J. Compositions for Degreasing Hard Surfaces. WO2009127367 (A1), October 22, 2009.
- (306) Bigorra, L.; Estevez, C.; Galia, L.; Castells, J. Compositions for Degreasing Hard Surfaces. EP2196562 (A1), June 16, 2010.
- (307) Diaz, I. M.; Gummesson, J. J.; Heininger, M. W. Water Based Dimethyl Ester Cleaning Solution. US5672579 (A), September 30, 1997.
- (308) Dalmazzone, C.; Hillion, G. Use of Esters of Oils for Cleaning Surfaces Contaminated with Hydrocarbons. EP0971012 (A1), January 12, 2000.
- (309) Christopher, D. S.; Allen, S. Biodegradable Cleaner. GB2458019 (A), September 9, 2009.
- (310) Denolle, M. Y.; Seita, M. V.; Delaire, M. V. Use of a Combination of a Mixture of Fatty Acid Methyl Esters in C16-C20 Castor Oil with at Least One Ethoxylated Glyceride as a Cleaning Agent. EP2368971 (A1), September 28, 2011.
- (311) Coleman, R. D-Limonene as a Degreasing Agent. *Citrus Ind.* **1975**, *56*, 23.
- (312) Kiefer, M.; Bresler, F.; Salisbury, S.; Pendergrass, S. Investigation of D-Limonene Use during Aircraft Maintenance Degreasing Operations. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* **1994**, *9*, 303.

- (313) Fluck, D.; Sehgal, A.; Trivedi, S.; Pabalan, R. T.; Aymes, C. Dibasic Esters Utilized as Terpene Co-Solvents, Substitutes And/or Carriers in Tar Sand/bitumen/asphaltene Cleaning Applications. US2012149626 (A1), 2012.
- (314) Felder, E. Lubrification en mise en forme : principes généraux et choix. *Techniques de l'Ingénieur*, 2006, M3015, 1–17.
- (315) Ayel, J. Lubrifiants : constitution. *Techniques de l'Ingénieur*, 1997, BM5341, 1–21.
- (316) Qu'est-ce qu'une graisse ? *Petit Graiss.* **2009**, 6, 1.
- (317) Ayel, J. Lubrifiants : additifs à action chimique. *Techniques de l'Ingénieur*, 2001, BM5343, 1–18.
- (318) Kohli, R.; Mittal, K. L. *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Detection, Characterization, and Analysis of Contaminants*; William Andrew, 2011.
- (319) Johnson Space Center. *Contamination Control Requirements Manual*; JPR 5322.1; NASA: Houston, Texas, 2009.
- (320) Bindemann, T.; Foest, R.; Ihrke, R.; Lommatzsch, U.; Ohl, A.; Schäfer, J.; Weltmann, K.-D. Plasma-Assisted Removal of Organic Contaminants inside Cavities. *Vacuum* **2008**, 83, 779.
- (321) Feng, Y.; Liu, Z.; Vilar, R.; Yi, X.-S. Laser Surface Cleaning of Organic Contaminants. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, 150, 131.
- (322) Guarino, S.; Tagliaferri, V. Metal Cleaning Made Easy: A Fluidized Bed System Is a Cost-Effective Option Fordegreasing Processes. *Met. Finish.* **2004**, 102, 23.
- (323) Didziulis, S. V.; Childs, J. L.; Carre, D. J. *Effects of Varying Ball Bearing Cleaning Processes on Lubricant Life.*; Aerospace report ATR-98(2126)-1; NASA: Greenbelt, Maryland, 1998; p. 26.
- (324) Lee, K. J.; Jung, Y. A.; Row, K. H. Measurement of Cleanliness of Wafer by ESCA. *J. Korean Inst. Chem. Eng.* **2001**, 39, 715.
- (325) Lu, J.-K.; Ko, F.-H.; Chu, T.-C.; Sun, Y.-C.; Wang, M.-Y.; Wang, T.-K. Evaluation of Cleaning Efficiency with a Radioactive Tracer and Development of a Microwave Digestion Method for Semiconductor Processes. *Anal. Chim. Acta* **2000**, 407, 291.
- (326) Benvenuti, C.; Canil, G.; Chiggiato, P.; Collin, P.; Cosso, R.; Guérin, J.; Ilie, S.; Latorre, D.; Neil, K. S. Surface Cleaning Efficiency Measurements for UHV Applications. *Vacuum* **1999**, 53, 317.
- (327) E21 Committee. *Test Method for Hydrophobic Surface Films by the Water-Break Test*; Norme ASTM F22-13; ASTM International, 2007.
- (328) E21 Committee. *Test Method for Hydrophobic Surface Films by the Atomizer Test*; Norme ASTM F21-65; ASTM International, 2007.
- (329) Yu, S.; Liu, X.; Liu, J.; Wu, D.; Liu, M.; Gao, C. Surface Modification of Thin-Film Composite Polyamide Reverse Osmosis Membranes with Thermo-Responsive Polymer (TRP) for Improved Fouling Resistance and Cleaning Efficiency. *Sep. Purif. Technol.* **2011**, 76, 283.
- (330) Brasseur, G.; Clergiot, J.; Lemarié, J. Cabines de peinture, une industrie haute en couleur. *Trav. Sécurité* **2011**, 16.
- (331) Goel, S. K. Measuring Detergency of Oily Soils in the Vicinity of Phase Inversion Temperatures of Commercial Nonionic Surfactants Using an Oil-Soluble Dye. *J. Surfactants Deterg.* **1998**, 1, 221.
- (332) Socomore. MSDS of Diestone DLS, 2011.
- (333) Lallier, J.-P.; Bignon, D. Process for Degreasing of a Plurality of Objects. EP0571246 (A1), 1993.
- (334) Aubry, J.-M.; Carette, A. *Formulation et modifications de surfaces*; Cahiers de formulation; EDP Sciences: Paris, 2001.
- (335) Kavun, S. M.; Chalykh, A. E.; Palyulin, V. A. Prediction of Surface Tension of Organic Liquids. *Colloid J. Russ. Acad. Sci.* **1995**, 57, 767.
- (336) Kauffman, G. W.; Jurs, P. C. Prediction of Surface Tension, Viscosity, and Thermal Conductivity for Common Organic Solvents Using Quantitative Structure–Property Relationships. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, 41, 408.
- (337) Egemen, E.; Nirmalakhandan, N.; Trevizo, C. Predicting Surface Tension of Liquid Organic Solvents. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 2596.

- (338) Kondor, A.; Járvas, G.; Kontos, J.; Dallos, A. Temperature Dependent Surface Tension Estimation Using COSMO-RS Sigma Moments. *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**.
- (339) Andersson, M. P.; Bennetzen, M. V.; Klamt, A.; Stipp, S. L. S. First-Principles Prediction of Liquid/liquid Interfacial Tension. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 3401.
- (340) Scriven, L. E. Equilibrium Bicontinuous Structure. *Nature* **1976**, *263*, 123.
- (341) Salager, J.-L.; Anton, R.; Andérez, J. M.; Aubry, J.-M. Formulation des microémulsions par la méthode du HLD. *Techniques de l'Ingénieur*, 2001, J2157, 1–20.
- (342) Langevin, D. Micelles and Microemulsions. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 341.
- (343) Do, L. D.; Withayyapayanon, A.; Harwell, J. H.; Sabatini, D. A. Environmentally Friendly Vegetable Oil Microemulsions Using Extended Surfactants and Linkers. *J. Surfactants Deterg.* **2009**, *12*, 91.
- (344) Kalaitzaki, A.; Pouloupoulou, M.; Xenakis, A.; Papadimitriou, V. Surfactant-Rich Biocompatible Microemulsions as Effective Carriers of Methylxanthine Drugs. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *442*, 80.
- (345) Zhao, F.; Clarens, A.; Murphree, A.; Hayes, K.; Skerlos, S. J. Structural Aspects of Surfactant Selection for the Design of Vegetable Oil Semi-Synthetic Metalworking Fluids. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 7930.
- (346) Papadimitriou, V.; Pispas, S.; Syriou, S.; Pournara, A.; Zoumpanioti, M.; Sotiroidis, T. G.; Xenakis, A. Biocompatible Microemulsions Based on Limonene: Formulation, Structure, and Applications. *Langmuir* **2008**, *24*, 3380.
- (347) Klossek, M. L.; Touraud, D.; Kunz, W. Microemulsions with Renewable Feedstock Oils. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2017.
- (348) Klossek, M. L.; Touraud, D.; Kunz, W. Highly and Fully Water Dilutable Sustainable Microemulsions with Dibasic Esters as Oil Phase. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 603.
- (349) Klossek, M. L.; Marcus, J.; Touraud, D.; Kunz, W. The Extension of Microemulsion Regions by Combining Ethanol with Other Cosurfactants. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *427*, 95.
- (350) Ricca, J.-M.; Derian, P.-J.; Hecaen, J.-P.; Mercier, J.-M. Derivatives of Terpene Origin, Surfactant And/or Fragrant Composition Containing Them and Detergent Formulation Based on This Composition. US5674823 (A), October 7, 1997.
- (351) Herve, A.; Hui, S. Y.; Jon, D. K.; Jean-Luc, J.; Robert, J. T. Use of Polyoxypropylene/Polyoxyethylene Terpene Compounds in Emulsion Polymerization. MX2007006613 (A), 2007.
- (352) Joye, J.-L. Use of Polyoxypropylene/Polyoxyethylene Terpene Compounds as Degreasing Agents for Hard Surfaces. MXPA02001589 (A), 2002.
- (353) Stilbs, P.; Rapacki, K.; Lindman, B. Effect of Alcohol Cosurfactant Length on Microemulsion Structure. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *95*, 583.
- (354) Zana, R. Aqueous Surfactant-Alcohol Systems: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1995**, *57*, 1.
- (355) El Maghraby, G. M. Transdermal Delivery of Hydrocortisone from Eucalyptus Oil Microemulsion: Effects of Cosurfactants. *Int. J. Pharm.* **2008**, *355*, 285.
- (356) Griffin, W. C. Classification of Surface-Active Agents by HLB. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, *311*, 1.
- (357) Cayias, J. L.; Schechter, R. S.; Wade, W. H. Modeling Crude Oils for Low Interfacial Tension. *Soc. Pet. Eng. J.* **1976**, *16*, 351.
- (358) Nardello, V.; Chailloux, N.; Poprawski, J.; Salager, J.-L.; Aubry, J.-M. HLD Concept as a Tool for the Characterization of Cosmetic Hydrocarbon Oils. *Polym. Int.* **2003**, *52*, 602.
- (359) Queste, S.; Salager, J. L.; Strey, R.; Aubry, J. M. The EACN Scale for Oil Classification Revisited Thanks to Fish Diagrams. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *312*, 98.
- (360) Bouton, F.; Durand, M.; Nardello-Rataj, V.; Serry, M.; Aubry, J.-M. Classification of Terpene Oils Using the Fish Diagrams and the Equivalent Alkane Carbon (EACN) Scale. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, *338*, 142.

- (361) Bouton, F.; Durand, M.; Nardello-Rataj, V.; Borosy, A. P.; Quellet, C.; Aubry, J.-M. A QSPR Model for the Prediction of the “Fish-Tail” Temperature of C₁₂E₄/Water/Polar Hydrocarbon Oil Systems. *Langmuir* **2010**, *26*, 7962.
- (362) Kane, B. J. Novel Camphane Derivatives. US3354225 (A), November 21, 1967.
- (363) Flanagan, P. W.; Greff, R. A.; Smith, H. F. Applications of High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry to the Identification and Quantitative Analysis of Nonionic Surfactants. *Anal. Chem.* **1963**, *35*, 1283.
- (364) Carminati, G.; Cavalli, L.; Buosi, F. Application of ¹³C NMR to the Identification of Surfactants in Mixture. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 669.
- (365) Li, Y.; Heatley, F.; Blease, T. G.; Thompson, R. I. G. Determination of the Oligomer Distribution in Ethoxylated Linear and Branched Alkanols Using ¹³C-NMR. *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 143.
- (366) Fournial, A.-G.; Molinier, V.; Vermeersch, G.; Aubry, J.-M.; Azaroual, N. High Resolution NMR for the Direct Characterisation of Complex Polyoxyethylated Alcohols (C₁₂E_j) Mixtures. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *331*, 16.
- (367) Salager, J.-L.; Antón, R. E.; Sabatini, D. A.; Harwell, J. H.; Acosta, E. J.; Tolosa, L. I. Enhancing Solubilization in microemulsions—State of the Art and Current Trends. *J. Surfactants Deterg.* **2005**, *8*, 3.
- (368) Hill, A. E.; Malisoff, W. M. The Mutual Solubility of Liquids. III. The Mutual Solubility of Phenol and Water. IV. The Mutual Solubility of Normal Butyl Alcohol and Water. *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 918.
- (369) Lai, H.-H.; Chen, L.-J. Liquid–Liquid Equilibrium Phase Diagram and Density of Three Water + Nonionic Surfactant C₁₂E_j Binary Systems. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 251.
- (370) Reinisch, J.; Klamt, A.; Eckert, F.; Diedenhofen, M. Prediction of the Temperature Dependence of a Polyether–water Mixture Using COSMOtherm. *Fluid Phase Equilibria* **2011**, *310*, 7.
- (371) Mitchell, D. J.; Tiddy, G. J. T.; Waring, L.; Bostock, T.; McDonald, M. P. Phase Behaviour of Polyoxyethylene Surfactants with Water. Mesophase Structures and Partial Miscibility (cloud Points). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1983**, *79*, 975.
- (372) *Surfactant Science and Technology: Retrospects and Prospects*; Romsted, L. S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 2014.
- (373) Queste, S. Classement absolu des huiles et des amphiphiles par la méthode de la formulation optimale, application à une nouvelle classe d’hydrotropes monoglycérylés. Thèse, Université Lille 1: Villeneuve d’Ascq, 2006.
- (374) Zhu, Y. Hydrotropes et tensioactifs nonioniques à tête polaire dérivée de polyols : isosorbide, glycérol et éthylène glycol. Thèse, Université Lille 1: Villeneuve d’Ascq, 2008.
- (375) Gallezot, P. Conversion of Biomass to Selected Chemical Products. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1538.
- (376) Porter, M. R. *Handbook of Surfactants*; Springer: New York, 1991.
- (377) Attwood, D.; Florence, A. T. *Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology*; Springer: Amsterdam, 1983.
- (378) Ontiveros, J. F.; Pierlot, C.; Catté, M.; Molinier, V.; Salager, J.-L.; Aubry, J.-M. A Simple Method to Assess the Hydrophilic Lipophilic Balance of Food and Cosmetic Surfactants Using the Phase Inversion Temperature of C₁₀E₄/n-Octane/water Emulsions. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2014**.
- (379) Helenius, A.; McCaslin, D. R.; Fries, E.; Tanford, C. Properties of Detergents. *Methods Enzymol.* **1979**, *56*, 734.
- (380) Dawson, R. M. C.; Elliott, D. C.; Elliott, W. H.; Jones, K. M. *Data for Biochemical Research*; 3rd Edition.; Oxford Science Publications: Oxford, 1986.
- (381) Kunieda, H.; Ozawa, K.; Huang, K.-L. Effect of Oil on the Surfactant Molecular Curvatures in Liquid Crystals. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 831.
- (382) Kamada, M.; Shimizu, S.; Aramaki, K. Manipulation of the Viscosity Behavior of Wormlike Micellar Gels by Changing the Molecular Structure of Added Perfumes. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2014**.

- (383) Kunieda, H.; Horii, M.; Koyama, M.; Sakamoto, K. Solubilization of Polar Oils in Surfactant Self-Organized Structures. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *236*, 78.
- (384) Goupy, J. Modélisation par les plans d'expériences. *Techniques de l'Ingénieur*, 2000, R275, 1-23.
- (385) Ontiveros, J. F.; Pierlot, C.; Catté, M.; Molinier, V.; Pizzino, A.; Salager, J.-L.; Aubry, J.-M. Classification of Ester Oils according to Their Equivalent Alkane Carbon Number (EACN) and Asymmetry of Fish Diagrams of C10E4/ester Oil/water Systems. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *403*, 67.
- (386) Jouyban, A. Solubility; Still a Challenging Subject in Pharmaceutical Sciences. *Vitae* **2010**, *17*, 241.
- (387) Cowie, J. M. G.; Mohsin, M. A.; McEwen, I. J. Alcohol-Water Cosolvent Systems for Poly(methyl Methacrylate). *Polymer* **1987**, *28*, 1569.
- (388) Jouyban-Gharamaleki, A.; Valaee, L.; Barzegar-Jalali, M.; Clark, B. J.; Acree Jr., W. E. Comparison of Various Cosolvency Models for Calculating Solute Solubility in Water-cosolvent Mixtures. *Int. J. Pharm.* **1999**, *177*, 93.
- (389) Klamt, A.; Huniar, U.; Spycher, S.; Keldenich, J. COSMOmic: A Mechanistic Approach to the Calculation of Membrane-water Partition Coefficients and Internal Distributions within Membranes and Micelles. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12148.
- (390) Storm, S.; Jakobtorweihen, S.; Smirnova, I.; Panagiotopoulos, A. Z. Molecular Dynamics Simulation of SDS and CTAB Micellization and Prediction of Partition Equilibria with COSMOmic. *Langmuir* **2013**, *29*, 11582.
- (391) Storm, S.; Jakobtorweihen, S.; Smirnova, I. Solubilization in Mixed Micelles Studied by Molecular Dynamics Simulations and COSMOmic. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 3593.

Publications et communications

Publications scientifiques internationales

- [4] A. Benazzouz, L. Moity, C. Pierlot, V. Molinier, J.-M. Aubry, *Hansen approach versus COSMO-RS for predicting the solubility of an organic UV filter in cosmetic solvents*, **Colloids Surf. A**, **2014**, *458*, 101.
- [3] L. Moity, V. Molinier, A. Benazzouz, R. Barone, P. Marion, J.-M. Aubry, *In silico generation of bio-based commodity chemicals: application to the design of itaconic acid-based solvents*, **Green Chem.**, **2014**, *16*, 146.
- [2] A. Benazzouz, L. Moity, C. Pierlot, M. Sergent, V. Molinier, J.-M. Aubry, *Selection of a greener set of solvents evenly spread in the Hansen's space by space filling design*, **Ind. Eng. Chem. Res.**, **2013**, *52*, 16585.
- [1] 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.

Chapitres de livres

- [1] L. Moity, M. Durand, A. Benazzouz, V. Molinier, J.-M. Aubry, "In silico search for alternative green solvents" (pp.1-24), in F. Chemat & M. Vian (Eds.), *Alternative solvents for natural products extraction*, Springer : Berlin, **2014**.

Autres publications

- [1] A. Benazzouz, C. Pierlot, L. Moity, V. Molinier, J.-M. Aubry, *Solvants verts pour peintures*, **Double Liaison**, **2012**, *589*, 28.

Communications orales

- [7] *Solubility of avobenzone in cosmetic oils: looking for a green solvent in sunscreen formulations*
Building Sustainability into your Business, York (Angleterre), 06 octobre 2014
- [6] *Predicting the Hansen solubility parameters of coating materials by quantum chemistry*
Eurocoat, Paris, 23-25 septembre 2014
- [5] *Solute-solvent interactions with COSMO-RS: investigation of the solubility of a UV-filter in cosmetic oils*
ISSP-16 (International Symposium on Solubility Phenomena), Karlsruhe (Allemagne), 21-25 juillet 2014

[4] *Hansen solubility spheres of polymers via COSMO-RS*
EMLG-JMLG 2013 (European-Japanese Molecular Liquids Group), Villeneuve d'Ascq, 09-13 septembre 2013

[3] *Hansen parameters versus COSMO-RS for the characterization of emerging bio-based solvents*
Formula VII, Mulhouse, 01-04 juillet 2013

[2] *Paramétrage de l'algorithme WSP pour l'élaboration d'une bibliothèque de solvants*
Chimiométrie 2012, Villeneuve d'Ascq, 05-06 décembre 2012

[1] *Génération d'une liste optimale de solvants pour l'analyse de solubilité selon l'approche de Hansen – couplage de fonctions de désirabilité à l'algorithme WSP*

Chimiométrie 2011, Marseille, 01-02 décembre 2011

→ Prix du Groupe Français de Chimiométrie de la meilleure communication orale

Communications par affiches

[7] *Investigation of plasticizing potential of a new biosolvent for cellulose acetate by DSC & IR-spectroscopy*

ISSP-16 (International Symposium on Solubility Phenomena), Karlsruhe (Allemagne), 21-25 juillet 2014

[6] *Characterization of green solvents using revisited Hansen's approach*

GENP (international congress on Green Extraction of Natural Products), Avignon, 16-17 avril 2013

[5] *Hansen solubility parameters revisited: quantum chemical estimation of δ_a by COSMO-RS*

JNOEJC (Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs), Villeneuve d'Ascq, 07-08 juin 2012

→ Prix de la Société Française de Chimie du meilleur poster

[4] *A greener set of solvents to study the solubility profile of polymers & resins according to Hansen approach*

ETCC (European Technical Coatings Congress), Lausanne (Suisse), 04-06 juin 2012

[3] *Revisiting Hansen's approach for the characterization of solvents and polymers*

GCI (A Greener Chemistry for Industry), Villeneuve d'Ascq, 12-14 décembre 2011

[2] *Plans d'expériences pour l'optimisation d'une mousse au chocolat : approche pédagogique*

Chimiométrie 2011, Marseille, 01-02 décembre 2011

[1] *Hypersphères & désirabilité : génération d'un set de solvants verts pour l'analyse de solubilité selon Hansen*

JNOEJC (Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs), Caen, 14-15 juin 2011