

N° d'ordre : 42580



# Thèse de doctorat de

Université Lille 1 Sciences et Technologies

Présentée par **Laurie MBOTCHAK**

Pour obtenir le grade de

**Docteur**

**Spécialité : Chimie des Matériaux**

**Valorisation de polyphénols dans le domaine  
des matériaux polymères -  
*Application de l'acide p-coumarique***

Thèse dirigée par

**Prof. Sophie Duquesne et Dr. Frédéric Belva**

Soutenue le **20 décembre 2017** devant la Commission d'Examen composée de :

Pr. Maude Jimenez	Université Lille 1	Présidente du Jury
Pr. Loïc Le Pluart	Université de Caen	Rapporteur
Pr. Isabelle Vroman	Université de Reims	Rapporteur
Dr. Thierry Delaunay	IFMAS	Examineur
Dr. Sandra Domenek	AgroParisTech	Examinatrice
Pr. Sophie Duquesne	ENSC Lille	Directrice de thèse
Dr. Frédéric Belva	ICAM Lille	Co-Encadrant



# Remerciements

Durant ces trois années de thèse passées entre l'ICAM et l'UMET, j'ai eu la chance de rencontrer et de collaborer avec des personnes qui ont rendu mon quotidien plus agréable à vivre et à mener à bien mon projet de recherche. Je tiens chaleureusement à remercier toutes ces personnes.

Je tiens à remercier chaleureusement Mr. Alexandre Legris de m'avoir accueillie au sein du laboratoire UMET ainsi que Mr. Bernard-Gilles Flipo et Mr Patrick Scauftaire de m'avoir accueilli au sein de l'ICAM.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury : Pr. Loïc Le Pluart et Pr. Isabelle Vroman de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'être les rapporteurs de ma thèse, ainsi que le Dr. Sandra Domenek et Dr. Thierry Delaunay qui ont accepté d'en être les examinateurs et le Pr. Maud Jimenez d'avoir accepté de présider ma soutenance de thèse.

Mes très sincères remerciements à ma directrice de thèse, Pr. Sophie Duquesne et mon encadrant Dr. Frédéric Belva de m'avoir soutenue et encouragé et d'avoir continué à croire en moi quand moi-même je doutais. Encore merci pour vos encouragements et votre patience.

Je tiens également à remercier tout le personnel de l'ICAM de m'avoir chaleureusement accueilli et pour tous les bons moments passés. Mes remerciements vont particulièrement à Stéphane Decossin pour ton écoute, tes encouragements pendant mes périodes de doute lorsque que tu as pris tes fonctions de directeur de la recherche, à Anne Mouftiez d'avoir apporté un peu plus de féminité à l'équipe, je me sentais bien seule dans ce bureau rempli de testostérone et à Maurice de m'avoir sans cesse titillé, je sais que c'est une marque d'affection, et sache que d'avoir partagé ce bureau avec toi a été un véritable plaisir. Et également remercier Delphine et Clément d'avoir formé à nous trois ce petit groupe de doctorant au sein de l'ICAM.

Je tiens à remercier du plus profond de mon cœur toute l'équipe R2Fire : Serge, Pierre, Maude, Mathilde, Gaëlle, Fabienne, Johan, Benjamin de m'avoir accueillie dans cette grande famille malgré que mon étude de recherche ne soit pas en lien avec le retard au feu. Je tiens à remercier l'ensemble des doctorants, post-docs et stagiaires que j'ai rencontré au cours de mon

doctorat, vous êtes des personnes en OR. Grace à vous j'ai passé des moments inoubliables. Merci pour ces moments de fous rires, d'entraides, de complicités, de soutiens et d'amitiés. Je ne vous oublierai pas. Vous tenez une place spéciale dans mon cœur et j'espère que le destin nous remettra sur le même chemin.

Je souhaite également remercier l'Université Catholique de Lille pour avoir participé au financement de mon doctorat et me permettre de me consacrer sereinement à l'élaboration de ma thèse.

Je tiens également à remercier HEI de m'avoir fourni gracieusement en azote liquide pour le bien de mes expériences.

Et enfin je tiens à remercier ma famille et mes proches que j'ai un peu délaissés durant ces derniers mois pour achever cette thèse. Et particulièrement à Samy de m'avoir supporté, encouragé pendant mes périodes délire et de questionnements. Merci de n'être pas partie en courant en voyant cette nouvelle facette de ma personnalité.



## RÉSUMÉ

---

### Valorisation de polyphénols dans le domaine de matériaux polymères – Application de l'acide *p*-coumarique

Les procédés de transformation agro-alimentaire génèrent des tonnes de déchets considérés comme peu valorisable par les industriels. Pourtant ces déchets regorgent d'importante quantité de composés chimiques. L'objectif de la thèse se porte sur la valorisation de composés phénoliques, les polyphénols, présent dans les déchets de l'industrie agro-alimentaire. La première valorisation a été consacrée à la synthèse de polyesters à partir de dérivés polyphénoliques. Dans un premier temps la synthèse de l'homopolymère d'acide *p*-coumarique a été réalisée. Puis dans un second temps, la préparation d'un diacide dérivé de l'acide *p*-coumarique a également été réalisée. La copolymérisation du diacide avec des segments diols aliphatiques a permis d'obtenir une série de poly(éther-ester)s. Les polyesters obtenus possèdent une température de transition vitreuse comprise entre 50 et 100°C mais ne présentent pas de point de fusion. La seconde valorisation a été consacrée à l'utilisation de l'acide *p*-coumarique et de son homopolymère comme additifs stabilisants, contre le vieillissement de l'acide polylactique (PLA). Les films de PLA vierge et de PLA additivés ont été exposés à deux conditions de vieillissement : un vieillissement en uva/température et un vieillissement en uva/humidité/température. L'effet des additifs sur le vieillissement du PLA ont été étudiés et les résultats obtenus ont montré que l'ajout de l'acide *p*-coumarique accéléré le vieillissement du PLA. Une forte diminution de la masse molaire est observée influençant fortement les propriétés physico-chimiques du PLA.

## ABSTRACT

---

### Valorization of polyphenols in the polymer materials field – Application of *p*-coumaric acid

Agro-food processing processes generate tons of waste that industry considers them to be low valuable. However, this waste is abounding of significant amounts of chemical compounds. The aim of the work is to valorize phenolic compounds, polyphenols, present in the waste of the agro-food industry. The first valorization was devoted to synthesis polyesters from polyphenolic derivatives. At first, the synthesis of *p*-coumaric acid homopolymer was carried out. Then, in a second step, the preparation of a diacid derived from *p*-coumaric acid was also carried out. Copolymerization of the diacid with aliphatic diol segments yielded a series of poly(ether-ester)s. The polyesters obtained have a glass transition temperature between 50°C and 100°C, but do not have a melting point. The second valorization was devoted to the use of *p*-coumaric acid and its homopolymer as UV-stabilizer additives against polylactic acid ageing. The neat and doped PLA films have been exposed to two ageing conditions: uva/temperature ageing and uva/humidity/temperature ageing. The effect of additives on the PLA ageing was studied and the results obtained show that the addition of *p*-coumaric acid enhanced the ageing. A strong decrease in the molar mass is observed influencing strongly the physicochemical properties of PLA.



<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>13</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>18</b>
<b>Chapitre 1: Etude bibliographique - Les polyphénols.....</b>	<b>20</b>
<b>1.1 Les structures chimiques.....</b>	<b>21</b>
1.1.1 Les acides phénoliques.....	22
a) Les dérivés d'acides benzoïques .....	22
b) Les dérivés d'acides hydroxycinnamiques .....	23
1.1.2 Les flavonoïdes .....	24
a) Les flavonols.....	24
b) Les flavanones .....	25
c) Les flavones .....	25
d) Les flavanols.....	26
e) Les anthocyanines .....	27
1.1.3 Les stilbènes .....	27
1.1.4 Les lignanes.....	28
1.1.5 Les tanins.....	28
a) Les tanins hydrolysables .....	28
b) Les tanins condensés.....	28
<b>1.2 Réactivité des polyphénols .....</b>	<b>30</b>
1.2.1 La chimie des polyphénols [35] .....	31
1.2.2 Les substitutions nucléophiles.....	31
a) Réactions d'estérification.....	32
b) Réactions d'éthérisation .....	33
1.2.3 Les substitutions électrophiles aromatiques.....	36
a) Réaction avec les aldéhydes.....	37
b) Réaction avec l'héxamine .....	38
c) Réaction avec l'alcool furfurylique.....	38
d) Réaction de Mannich .....	39
e) Réaction de couplage .....	40
<b>1.3 Propriétés antioxydantes des polyphénols.....</b>	<b>41</b>
1.3.1 Définition d'un antioxydant .....	41
1.3.2 Chélation des ions métalliques .....	42
<b>1.4 Les applications actuelles des polyphénols .....</b>	<b>43</b>
1.4.1 Industrie pharmaceutique .....	43
a) Les cancers .....	43
b) Les maladies cardiovasculaires .....	43
c) Les maladies neurodégénératives.....	44
1.4.2 L'industrie agroalimentaire .....	44

1.4.3 L'industrie cosmétique .....	45
1.4.4 L'industrie des matières plastiques .....	45
a) Prépolymères biosourcés pour polymères thermodurcissables .....	46
b) Durcisseurs biosourcés pour polymères thermodurcissables .....	46
c) Additifs naturels pour polypropylène .....	47
d) Additif naturel pour l'acide polylactique .....	48
<b>1.5 Orientation de la thèse .....</b>	<b>49</b>
<b>1.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>51</b>
<b>Chapitre 2: Synthèse de l'homopolymère et de copolymères à partir de l'acide <i>p</i>-coumarique .....</b>	<b>57</b>
<b>2.1 Introduction : Etude bibliographique.....</b>	<b>58</b>
2.1.1 Synthèse de l'homopolymère d'acide <i>p</i> -coumarique .....	58
a) Polycondensation en masse .....	58
b) Polymérisation en solution .....	59
2.1.2 Synthèse de copolymère à partir de l'acide <i>p</i> -coumarique .....	61
a) Synthèse de copolymères aromatiques .....	61
b) Synthèse de copolymères aromatiques/ aliphatiques .....	63
c) Synthèse de copolymères à partir de dérivés de l'acide <i>p</i> -coumarique .....	66
2.1.3 Conclusion .....	71
<b>2.2 Section Expérimentale.....</b>	<b>72</b>
2.2.1 Matériel et Réactifs .....	72
2.2.2 Procédure de polymérisation .....	72
a) Synthèse de l'homopolymère .....	72
b) Synthèse de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique .....	72
c) Synthèse des copolyesters .....	73
2.2.3 Techniques de caractérisation .....	73
a) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .....	73
b) Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire du carbone à l'état solide et du proton à l'état liquide .....	73
c) Analyse enthalpique différentielle .....	74
d) Analyse ThermoGravimétrique .....	74
e) Diffractométrie des Rayons X .....	74
<b>2.3 Résultats et discussion .....</b>	<b>75</b>
2.3.1 Synthèse et caractérisation de l'homopolymère d'acide <i>p</i> -coumarique .....	75
a) Caractérisation par Spectroscopie FTIR .....	75
b) Caractérisation par spectroscopie RMN <sup>13</sup> C à l'état solide .....	77
c) Caractérisation par diffraction des Rayons X .....	78
d) Analyse thermique par DSC .....	79

e) Analyse Thermogravimétrique.....	80
f) Influence de différents paramètres sur la synthèse du poly(acide <i>p</i> -coumarique).....	85
2.3.2 Synthèse des copolymères.....	87
2.3.2.1 Synthèse de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique .....	87
a) Caractérisation par FTIR de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique .....	87
b) Caractérisation par RMN <sup>1</sup> H de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique .....	88
2.3.2.2 Synthèse et caractérisation des copolymères.....	89
a) Caractérisation par spectroscopie FTIR des copolymères .....	90
b) Caractérisation par spectroscopie RMN <sup>13</sup> C à l'état solide.....	91
c) Analyse thermogravimétrique des copolymères .....	94
d) Analyse par DSC des copolymères .....	95
e) Caractérisation par diffraction des rayons X des copolymères .....	97
<b>2.4 Conclusion .....</b>	<b>97</b>
<b>2.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>99</b>
<b>Chapitre 3: Influence de l'acide <i>p</i>-coumarique et du poly(acide <i>p</i>-coumarique) sur le vieillissement de l'acide polylactique.....</b>	
<b>3.1 Introduction : Etude bibliographique.....</b>	<b>102</b>
3.1.1 Synthèse .....	102
a) Polycondensation de l'acide lactique .....	103
b) Polymérisation par ouverture du cycle du lactide .....	104
3.1.2 Les propriétés du PLA.....	105
a) Structure cristalline du PLA .....	106
b) Propriété optique .....	107
c) Propriétés thermiques du PLA .....	108
d) Propriétés mécaniques du PLA .....	110
3.1.3 Vieillissement du PLA .....	111
3.1.3.1 Dégradation par hydrolyse .....	112
a) Mécanisme de dégradation.....	112
b) Influence de l'épaisseur du matériau sur le mécanisme de dégradation .....	113
c) Influence du pH .....	113
d) Influence de la température .....	114
3.1.3.2 Photodégradation de l'acide polylactique .....	115
a) Mécanismes de dégradation photochimique .....	115
b) Influence simultanée de l'humidité et de la température .....	117
c) Influence de la longueur d'onde .....	118
3.1.3.3 Vieillissement physique .....	120
3.1.4 Conclusion.....	122
<b>3.2 Section expérimentale.....</b>	<b>124</b>
3.2.1 Matériaux .....	124

3.2.2 Préparation des échantillons.....	124
a) Mise en œuvre des mélanges : malaxage .....	124
b) Préparation des films.....	124
c) Préparation de éprouvettes .....	124
3.2.3 Conditions du vieillissement accéléré.....	124
3.2.4 Les techniques de caractérisation.....	125
a) Spectroscopie FTIR.....	125
b) Spectroscopie UV-Vis.....	125
c) Diffractomètre à rayons X.....	125
d) Chromatographie d'exclusion stérique .....	125
e) Analyse enthalpique différentielle.....	126
<b>3.3 Résultats et discussion .....</b>	<b>127</b>
3.3.1 Photodégradation par UVA- Temperature .....	127
3.3.1.1 Etude de l'acide polylactique vierge .....	127
a) Analyse visuelle des éprouvettes.....	127
b) Evolution de la masse molaire .....	127
c) Propriétés thermiques.....	128
d) Caractérisation par FTIR.....	131
e) Caractérisation par diffraction des rayons X.....	134
3.3.1.2 PLA additivé avec l'acide p-coumarique et le poly(acide p-coumarique).....	136
a) Analyse visuelle des films.....	136
b) Changement de couleur.....	137
c) Evolution de la masse molaire moyenne en nombre .....	140
d) Propriétés thermiques.....	141
e) Caractérisation par FTIR.....	144
f) Caractérisation par diffraction des rayons X .....	147
g) Comparaison avec la littérature : cas du resvératrol .....	148
3.3.1.3 Conclusion.....	150
3.3.2 Photodégradation en UVA/humidité/Température .....	151
3.3.2.1 Etude du PLA vierge .....	151
a) Analyse visuelle des éprouvettes.....	151
b) Evolution de la masse molaire .....	151
c) Propriétés thermiques.....	152
d) Caractérisation par FTIR.....	154
e) Caractérisation par diffraction des rayons X.....	155
3.3.2.2 PLA additivé avec l'acide p-coumarique et le poly(acide p-coumarique).....	156
a) Analyse visuelle des éprouvettes.....	156
b) Evolution des masses molaires moyennes .....	157
c) Propriétés thermiques .....	159
d) Caractérisation par FTIR.....	162

e) Caractérisation par diffraction des rayons X .....	164
3.3.2.3 Conclusion.....	165
<b>3.1 Conclusion .....</b>	<b>166</b>
<b>3.2 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>168</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>175</b>

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

---

Depuis plus de 50 ans, les matériaux plastiques, ont progressivement remplacés les matériaux traditionnels tels que le bois, le métal, le verre, la céramique et d'autres matériaux dans de nombreuses applications. Aujourd'hui les matières plastiques peuplent notre vie quotidienne, qu'il s'agisse de châssis de fenêtres dans le bâtiment, des éléments de carrosserie et d'autres composants dans le domaine de l'automobile, les appareils électroménagers, le matériel médical et les moyens de transport. Partout l'utilisation des matériaux plastiques apporte des solutions de fabrications simples, de réalisations fiables et esthétiques suite à la diversité des procédés de mise en forme comme l'injection, l'extrusion et le thermoformage avec un prix de revient compétitif, autant d'atouts qui concurrencent les autres matériaux tels que les métaux et le bois. L'industrie plastique a toujours été un domaine de haut niveau et d'innovation, entraînant d'important investissement dans les programmes de recherche et développement. Au cours de ces dernières années, la consommation mondiale de plastique a augmenté de façon constante. On estime pour les prochaines années à venir, une croissance d'environ 5,5% par an, atteignant une valeur moyenne estimée à 400 millions de tonnes d'ici 2020 [1]. La plupart des matériaux plastiques sont essentiellement fabriqués par l'industrie pétrochimique à partir des ressources fossiles. Cette ressource issue de la biomasse prend des millions d'années à se former, et constitue une ressource limitée dont son utilisation continue représente un fardeau. Selon le taux de consommation actuel, on estime que les ressources fossiles devraient s'épuiser entre 2080 et 2100 environ [2]. Afin de maintenir la qualité de vie et les niveaux de développement actuel dans le monde, il est impératif d'avoir accès à une ressource alternative abondante, propre et renouvelable pour nos produits chimiques, matériaux et énergies de demain. Face à ce défi, l'utilisation de déchets industriels a été proposée comme l'une des ressources alternatives aux ressources fossiles par la communauté scientifique au cours de ces dernières décennies.

En plus de notre dépendance aux ressources fossiles vouée à s'épuiser, notre société fait face également à des problèmes croissant de déchets qui deviennent de plus en plus important et alarmant. En France, la production de déchets a été estimée à 324 millions de tonnes en 2014 [3]. Ces déchets peuvent être classés en cinq catégories : les déchets municipaux, les déchets industriels, les déchets de l'agriculture, les déchets hospitaliers et les déchets toxiques. A eux seuls les déchets issus de l'agriculture représentant 50% des déchets produits, ce qui constitue l'un des secteurs le plus important. Ils sont principalement produits par les industries agro-alimentaires, aquatiques et forestières, et représentent une source potentielle importante de composés chimiques tels que les hydrocarbures, protéines, triglycérides, acides gras, acides aminés ou composés phénoliques [4–6]. Cependant, leurs valorisations se limitaient à

l'incinération pour la production d'énergie, à l'alimentation animale, au compostage ou à la mise en décharge avec récupération potentielle de méthane [5–7].

En raison de leurs volumes élevés et en plus d'être renouvelable, les déchets des industries agro-alimentaires sont des candidats de choix comme source alternative de matière première pour la production de produits chimiques, de matériaux et d'énergies. L'exploitation des déchets agricoles en vue d'une meilleure valorisation a bénéficié au cours de ces dernières années d'un regain d'intérêt. Actuellement, deux voies de valorisations ont été particulièrement étudiées.

Une première génération de polymères biosourcés a été développée. Cette première génération consiste à reproduire les monomères conventionnels issue des ressources fossiles à partir des ressources renouvelables [5,6,8,9]. Un exemple très connu de cette approche est la production de bio-éthylène à partir de déchets riches en carbohydrates [10]. A partir du bioéthanol obtenu à partir de la fermentation des déchets agroalimentaires, le bio-éthylène est obtenu à partir de la déshydratation du bioéthanol. Cette approche est intéressante d'un point de vue industriel, car ces produits chimiques peuvent être directement utilisés dans l'infrastructure pétrochimique existante. Par ce procédé de fermentation, d'autres produits chimiques peuvent être produits comme l'acide succinique ou encore le glycérol [6,7,11]. Cependant durant ce procédé, les déchets sont utilisés uniquement comme source de nutriment pour les bactéries pour produire les monomères biosourcés, pourtant ces résidus proposent une multitude de molécules qui ne sont pas présentes dans les ressources fossiles et qui peuvent être utiles dans la synthèse de matériaux plastiques avec de nouvelles propriétés.

Depuis peu, une seconde génération de polymère a vu le jour. Elle utilise les déchets comme source de monomères aromatiques dans la synthèse de nouveaux polymères. Un exemple important d'un tel produit est l'acide 2,5 furandicarboxylique. Obtenu à partir des sucres contenu dans les déchets, des récentes études reportent sa synthèse avec l'éthylène glycol pour former le poly(éthylène 2,5 furandicarboxylate) (PEF) [12,13]. Comparé à son homologue le poly(éthylène téréphtalate) (PET), le PEF est plus rigide et possède des propriétés mécaniques et des propriétés de barrière améliorées. Cet exemple confirme qu'il est donc intéressant de poursuivre cette voie de développement.

Dans la continuité de ces travaux, l'objectif de la thèse se porte sur la valorisation de molécules aromatiques extraites à partir de déchets issus de l'industrie agroalimentaire dans le domaine des matériaux plastiques. Ultérieurement à cette thèse, une étude sur la récupération

de polyphénols à partir de déchets agroalimentaires à partir de procédés éco-responsables a été réalisée au sein du laboratoire. Ces polyphénols constituent une famille de molécules qui présente un haut pouvoir de valorisation, ce qui explique que depuis quelques années, une attention particulière est portée sur leur extraction et leur caractérisation. Ils suscitent actuellement un intérêt croissant pour les industries agroalimentaires, pharmaceutiques [14,15] et cosmétiques [16–18], principalement en raison de leurs propriétés antioxydantes. Cependant d'autres domaines d'applications peuvent être envisagés. En raison de leurs structures aromatiques substituées par plusieurs groupements réactifs, les polyphénols peuvent être des candidats intéressants comme source de monomères aromatiques dans la préparation de nouveaux matériaux de hautes performances.

Cette thèse propose d'utiliser l'acide *p*-coumarique comme molécule à valoriser. Appartenant à la famille des polyphénols, il est présent dans la plupart des déchets agroalimentaires, de plus on le retrouve également dans les déchets de l'industrie forestière et papetière. Il est également possible de l'obtenir par synthèse chimique à partir de la vanilline, pouvant être extraite de ressources renouvelables.

Le manuscrit de la thèse est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre donne un aperçu général sur les polyphénols. Il détaille la structure chimique, la réactivité, les propriétés et les domaines d'applications actuels attribués aux polyphénols. A partir de cette étude bibliographique, la stratégie de la thèse sera énoncée.

Au second chapitre, une première partie décrit la synthèse de l'homopolymère d'acide *p*-coumarique. La seconde partie décrit la synthèse d'une série de copolyester à partir de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique obtenu par la réaction chimique de l'acide chloroacétique sur l'acide *p*-coumarique. Les matériaux obtenus seront caractérisés et leurs propriétés étudiées.

Dans un dernier chapitre une autre voie de valorisation sera proposée, où l'acide *p*-coumarique et son homopolymère précédemment synthétisé seront utilisés comme additifs antioxydants dans une matrice polymérique, l'acide polylactique (PLA). Il décrit l'influence de l'acide *p*-coumarique et l'homopolymère comme additif antioxydant incorporé dans le PLA, durant un vieillissement dans différentes conditions expérimentales. Les modifications visuelles puis les changements physico-chimiques du matériau seront étudiés.

Et pour clôturer ce travail, une conclusion générale et les perspectives pour de futures études seront proposées.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Sibaja, B. (2016) Thermosetting Polymers from Renewable Resources.
2. Dugmore, T.I.J., Clark, J.H., Bustamante, J., Houghton, J.A., et Matharu, A.S. (2017) Valorisation of Biowastes for the Production of Green Materials Using Chemical Methods. *Top. Curr. Chem.*, **375** (2).
3. Chiffres clés et observation - Chiffres clés. *ADEME*.
4. Galanakis, C.M. (2012) Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications. *Trends Food Sci. Technol.*, **26** (2), 68-87.
5. Sheldon, R.A. (2014) Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. *Green Chem*, **16** (3), 950-963.
6. Lin, C.S.K., Pfaltzgraff, L.A., Herrero-Davila, L., Mubofu, E.B., Abderrahim, S., Clark, J.H., Koutinas, A.A., Kopsahelis, N., Stamatelatou, K., Dickson, F., Thankappan, S., Mohamed, Z., Brocklesby, R., et Luque, R. (2013) Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective. *Energy Environ. Sci.*, **6** (2), 426.
7. Giroto, F., Alibardi, L., et Cossu, R. (2015) Food waste generation and industrial uses: A review. *Waste Manag.*, **45**, 32-41.
8. Pfaltzgraff, L.A., De bruyn, M., Cooper, E.C., Budarin, V., et Clark, J.H. (2013) Food waste biomass: a resource for high-value chemicals. *Green Chem.*, **15** (2), 307.
9. Xu, Y., Hanna, M.A., et Isom, L. (2008) Green" Chemicals from Renewable Agricultural Biomass- A Mini Review. *Open Agric. J.*, **2**, 54-61.
10. Mohsenzadeh, A., Zamani, A., et Taherzadeh, M.J. (2017) Bioethylene Production from Ethanol: A Review and Techno-economical Evaluation. *ChemBioEng Rev.*, **4** (2), 75-91.
11. Arancon, R.A.D., Lin, C.S.K., Chan, K.M., Kwan, T.H., et Luque, R. (2013) Advances on waste valorization: new horizons for a more sustainable society. *Energy Sci. Eng.*, **1**.
12. Papageorgiou, G.Z., Tsanaktis, V., et Bikiaris, D.N. (2014) Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: thermal behavior comparison with PET and PEN. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (17), 7946-7958.
13. Sousa, A.F., Vilela, C., Fonseca, A.C., Matos, M., Freire, C.S.R., Gruter, G.-J.M., Coelho, J.F.J., et Silvestre, A.J.D. (2015) Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency. *Polym. Chem.*, **6** (33), 5961-5983.
14. Ferrazzano, G., Amato, I., Ingenito, A., Zarrelli, A., Pinto, G., et Pollio, A. (2011) Plant Polyphenols and Their Anti-Cariogenic Properties: A Review. *Molecules*, **16** (12), 1486-1507.
15. Pandey, K.B., et Rizvi, S.I. (2009) Plant Polyphenols as Dietary Antioxidars in Human Health and Disease. *Oxidative Med. Cell. Longev.*, **2** (5), 270-278.
16. Fernández-García, E. (2014) Skin protection against UV light by dietary antioxidants. *Food Funct.*, **5** (9), 1994-2003.
17. Nichols, J.A., et Katiyar, S.K. (2010) Skin photoprotection by natural polyphenols: anti-inflammatory, antioxidant and DNA repair mechanisms. *Arch. Dermatol. Res.*, **302** (2), 71-83.
18. Korać, R.R., et Khambholja, K.M. (2011) Potential of herbs in skin protection from ultraviolet radiation. *Pharmacogn. Rev.*, **5** (10), 164-173.



## **Chapitre 1: Etude bibliographique - Les polyphénols**

Les polyphénols représentent le groupe de composés aromatiques le plus répandu dans le règne végétal avec plus de 8000 molécules actuellement connues.

Ces composés phénoliques sont synthétisés par la plante par deux voies de synthèse : la voie shikimate et la voie polyacétate à partir de deux acides aminés aromatiques : la phénylalanine et la tyrosine [19–21]. Par désamination, la phénylalanine donne le précurseur immédiat des phénols : l'acide cinnamique. Puis, à l'aide d'enzymes, l'acide cinnamique est converti soit en acides phénoliques simples, de type acide benzoïques ou acides hydroxycinnamiques, soit en des composés à deux cycles aromatiques tels que les flavonoïdes. Ils sont synthétisés par la plante dans le but de se protéger du rayonnement UV, des insectes envahissants et des microorganismes et donne aussi la couleur et la saveur à la plante. A l'échelle cellulaire, les polyphénols sont principalement repartis dans deux compartiments : la vacuole et la paroi cellulaire. Au niveau tissulaire, la localisation des polyphénols est reliée à leur rôle chez la plante. Ils sont principalement localisés au niveau des feuilles chez la plante, et de la peau du fruit. A de faibles concentrations, on peut les retrouver dans les noyaux ou les pépins des fruits.

Au cours des 10 dernières années, les scientifiques et industriels s'intéressent de plus en plus aux polyphénols. En effet, la publication d'études sur ces composés ne cesse de croître. La principale raison réside dans la reconnaissance de propriétés antioxydantes utiles dans la prévention de maladies telles que les cancers.

A partir d'études récentes sur les polyphénols, ce chapitre décrit les principales classes de polyphénols retrouvées dans les déchets de l'industrie agro-alimentaire, leurs propriétés chimiques et leurs applications actuelles.

### ***1.1 Les structures chimiques***

Les polyphénols sont des composés aromatiques substitués de groupement hydroxys. Ces composés sont classés selon les éléments structuraux qui les composent, allant de simples molécules telles que les acides hydroxycinnamiques jusqu'à des polymères complexes aromatiques de haut masse molaire moyenne. Mais à ce jour, la communauté scientifique ne s'accorde pas sur une classification unique et celles-ci diffèrent selon les préférences des auteurs. Harbone et Simmonds les classent en 20 groupes basés sur le nombre de carbones dans la structure [22].

Dans le livre de Shahidi et Nack [23], les polyphénols sont classés en 6 groupes : les acides benzoïques, les acides hydroxycinnamiques, flavonoïdes, stilbènes, lignanes et tanins. Quideau et Dewick proposent une classification réduite uniquement aux composés chimiques possédant au moins deux noyaux aromatiques dans leur structure excluant ainsi les acides phénoliques simples [21,24]. Au cours de notre étude, nous suivrons la classification illustrée à la Figure 1.1.

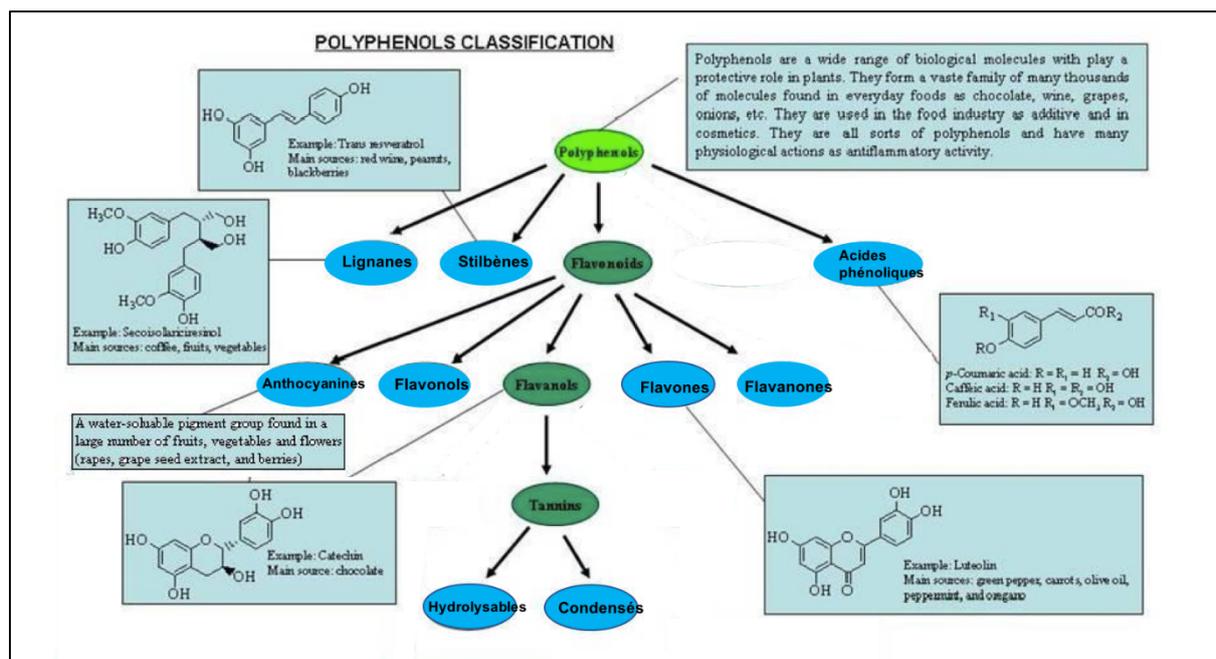


Figure 1.1: Classification des polyphénols [14]

### 1.1.1 Les acides phénoliques

Les acides phénoliques représentent les formes phénoliques les plus simples. Ils sont divisés en deux sous-groupes : les dérivés d'acides benzoïques et les dérivés d'acides hydroxycinnamiques.

#### a) Les dérivés d'acides benzoïques

Les acides benzoïques présentent une formule de base de type  $\text{C}_6\text{-C}_1$  [20]. Leur structure varie, comme l'illustre la Figure 1.2, suivant les hydroxylations et les méthoxylations du cycle aromatique [19,25,26].

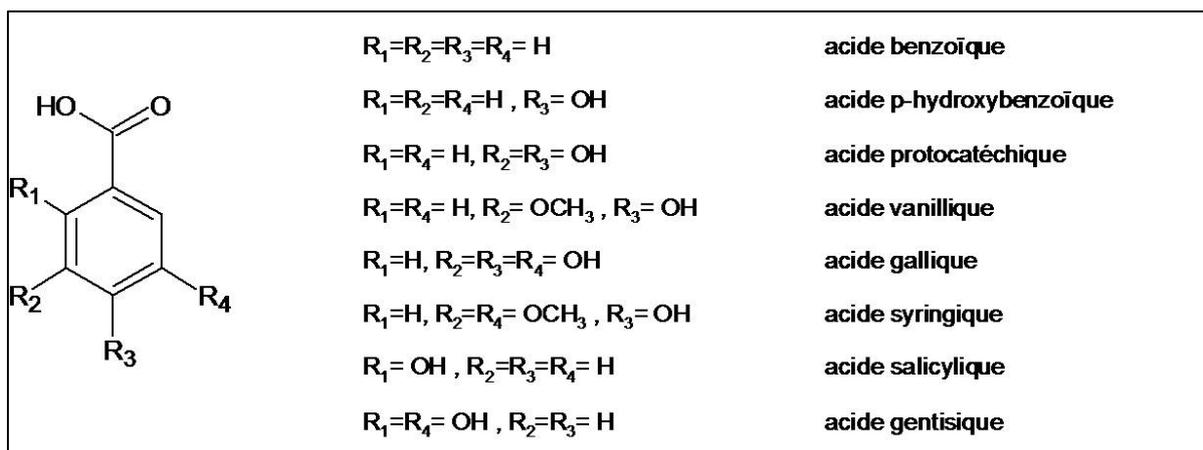


Figure 1.2: Structures chimiques des dérivés de l'acide benzoïque

**b) Les dérivés d'acides hydroxycinnamiques**

Les acides hydroxycinnamiques représentent une classe de composés dont la structure de base C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub> dérive de celle de l'acide cinnamique [20,26]. Les molécules de base de la série hydroxycinnamique sont l'acide *p*-coumarique (et ses isomères les acides *o*- et *m*-coumariques), l'acide caféique, l'acide férulique et l'acide sinapique, représentés à la Figure 1.3 [19,25]. Parmi ces acides, l'acide caféique est quasiment toujours présent dans les végétaux, souvent sous forme d'acide chlorogénique (ester 5-caféoylquinique, Figure 1.4) dans la pomme de terre ou encore le café [27,28].

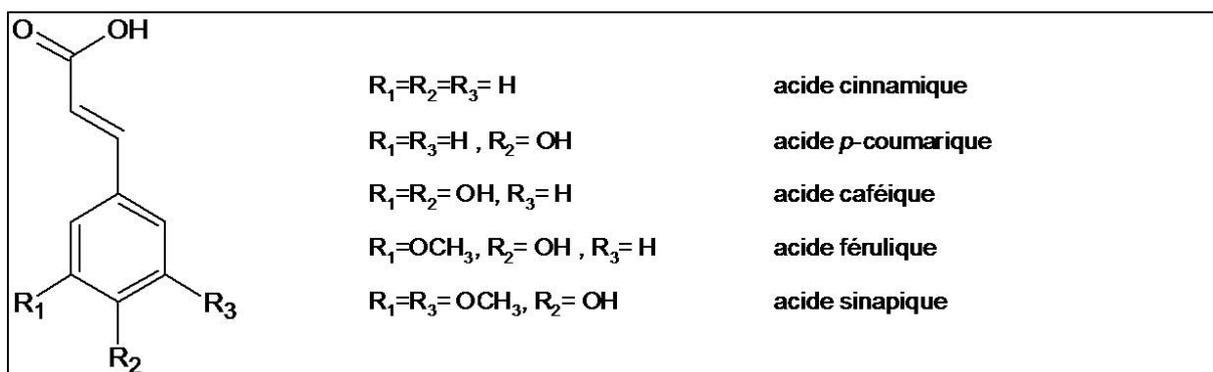


Figure 1.3: Structures chimiques des dérivés de l'acide hydroxycinnamique

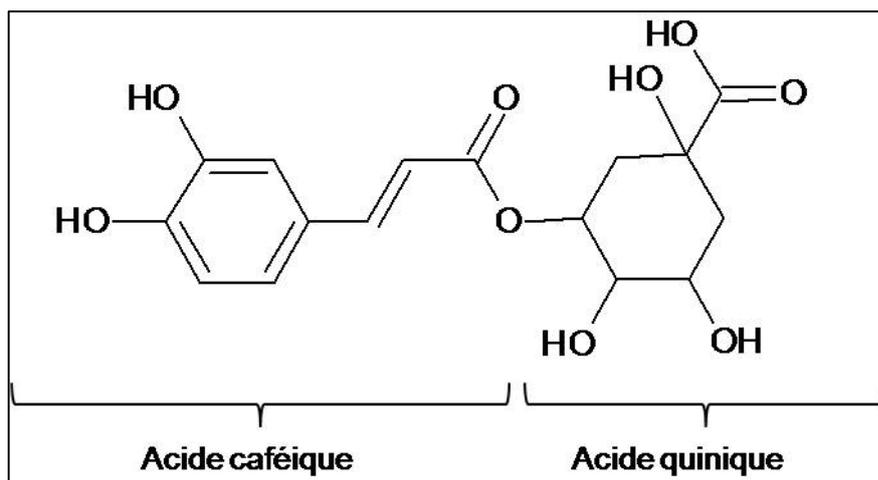


Figure 1.4: Structure chimique de l'acide chlorogénique

### 1.1.2 Les flavonoïdes

De structure générale en C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, formés d'un squelette à 15 carbones correspondant à un diphenylpropane (Figure 1.5) [20,26], les flavonoïdes constituent à eux seuls plusieurs milliers de molécules réparties en 6 sous-groupes [19,29]. On y retrouve les flavanones, les flavones, les flavonols, les flavanols, les isoflavones et les anthocyanidines.

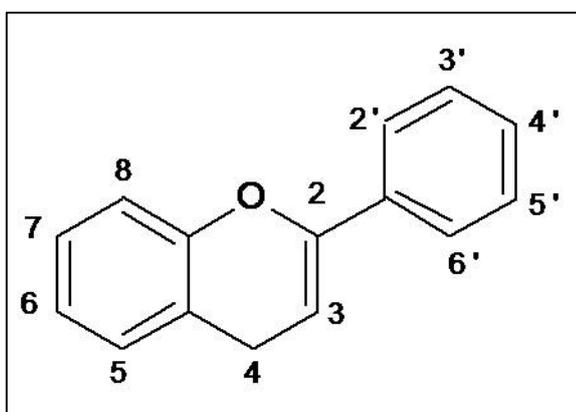


Figure 1.5: Squelette générale des flavanoïdes

#### a) Les flavonols

Les flavonols se distinguent au niveau de leur structure par la présence d'une cétone et d'une double liaison respectivement aux positions 4 et 2-3 de l'hétérocycle et d'un hydroxy à la position 3 de l'hétérocycle [19,30]. Leur diversité provient des différentes positions que

peuvent occuper les groupements hydroxy. Les principaux flavonols présents dans les déchets agricoles sont la quercétine, le kaempférol et la rutine (Figure 1.6) [28].

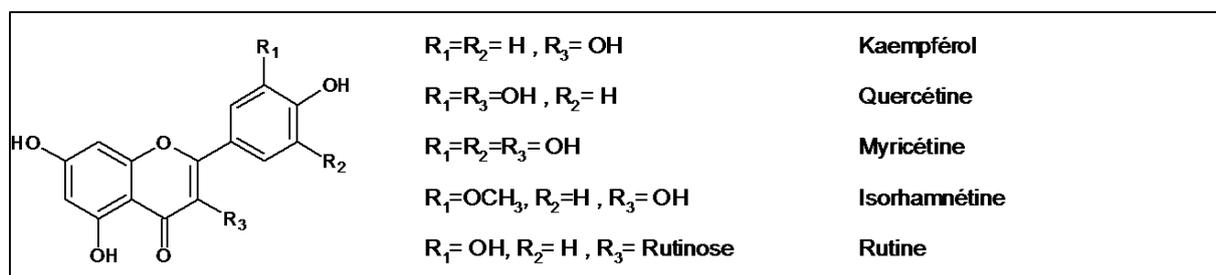


Figure 1.6: Structures chimiques des flavonols

### b) Les flavanones

Contrairement aux flavonols, les flavanones sont caractérisées par l'absence de la double liaison entre les positions 2 et 3 de l'hétérocycle (Figure 1.7)[19,30]. Les agrumes constituent la principale source de flavanones [28]. On y retrouve majoritairement la naringinine, l'hespérétine et l'eriodoctyol [26].

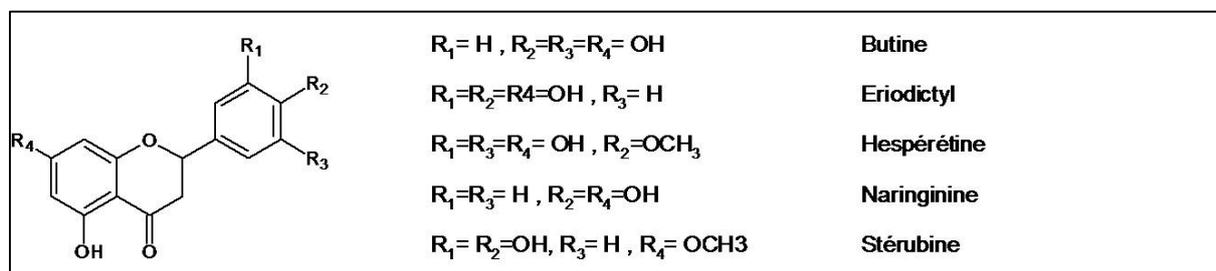


Figure 1.7 : Structures chimiques des flavanones

### c) Les flavones

Dans les flavones l'hétérocycle contient une double liaison entre les positions 2 et 3 et une cétone à la position 4 (Figure 1.8) [19,30]. L'apigénine et la lutéoline sont les plus abondants dans ce sous-groupe [26].

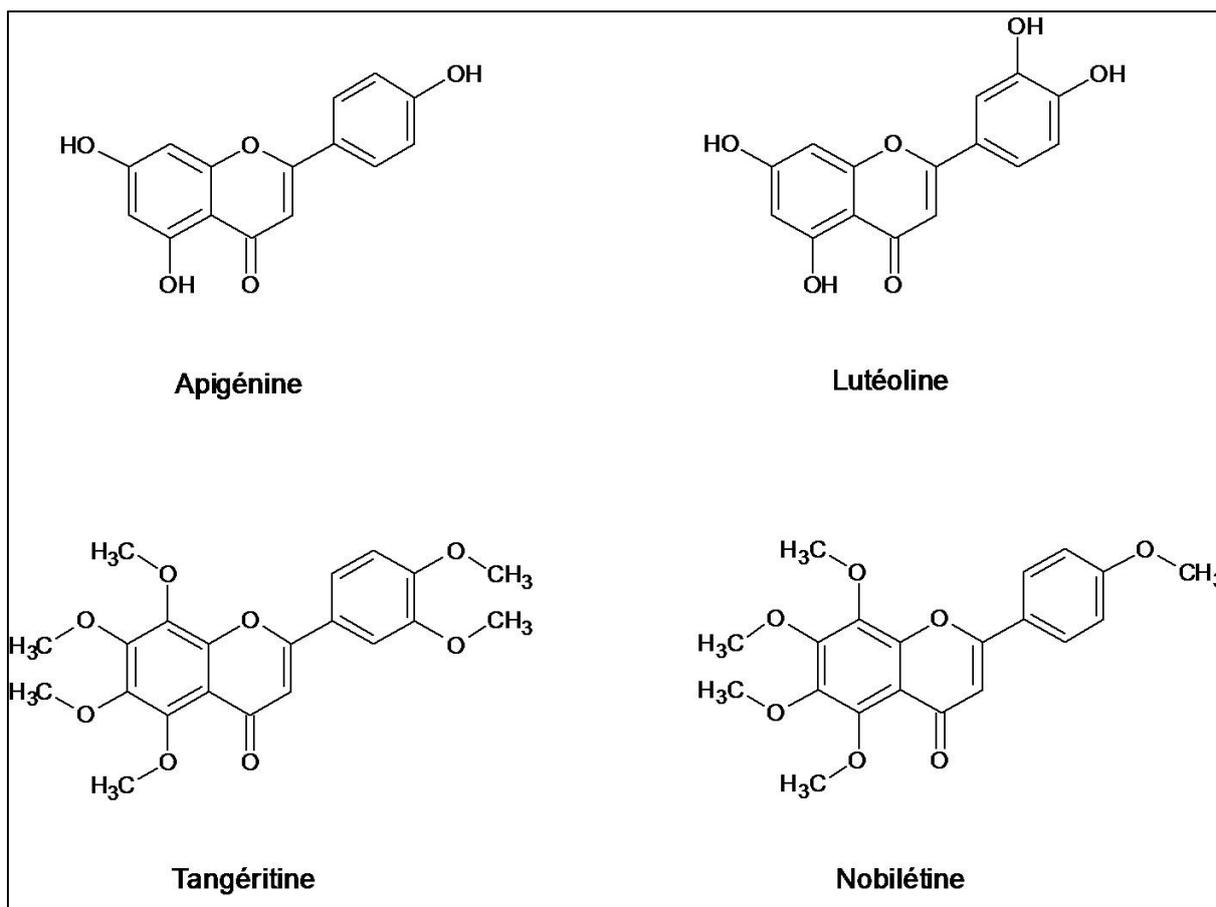


Figure 1.8: Exemples de structures chimiques de flavones

#### d) Les flavanols

Comme les flavonones, ils ne possèdent pas de liaison insaturée entre les positions 2 et 3 de l'hétérocycle, mais une fonction hydroxy à la position 3 de l'hétérocycle [30]. Ils sont présents sous la forme deux stéréo-isomères : la (+)-catéchine et la (-)-épicatéchine [19,26].

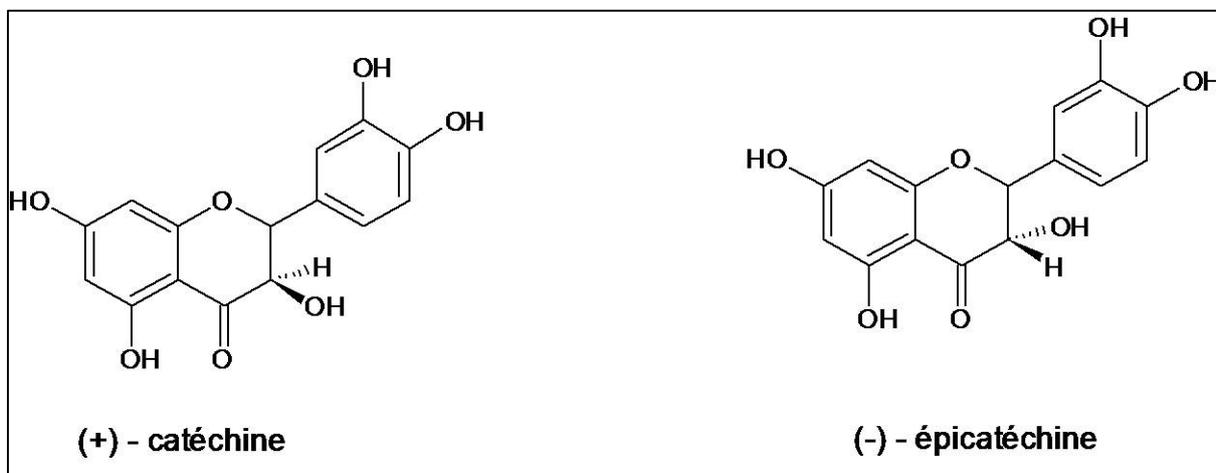
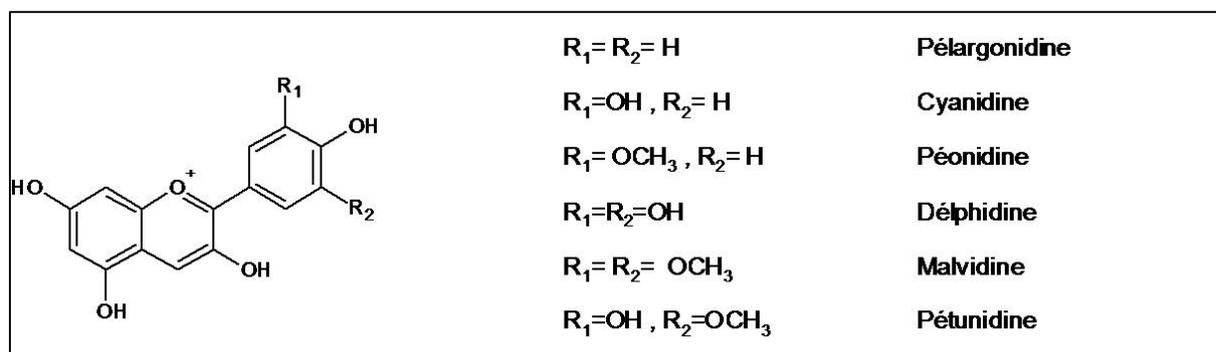


Figure 1.9: Structures chimiques des flavanols

*e) Les anthocyanines*

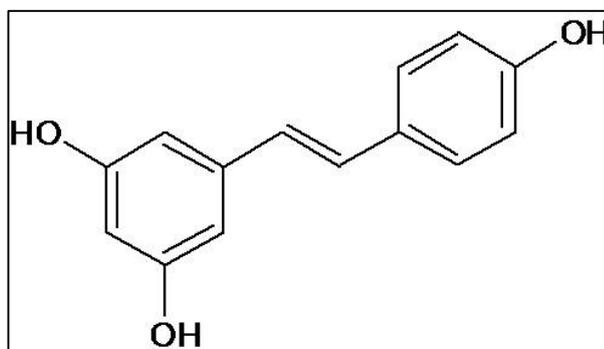
Chez les plantes, les anthocyanines jouent le rôle de pigment et sont responsables de la coloration de nombreux aliments tels que les cerises, les myrtilles, le raisin rouge ou encore le cacao [19,26,30]. Leur structure de base est caractérisée par l'hétérocycle chargé positivement. On les différencie par leur degré d'hydroxylation et de méthylation (Figure 1.10) [30]. Dans cette famille, on retrouve principalement 6 molécules : la pelargonidine (orange-rouge), la cyanidine (rouge), la péonidine (rose-rouge), la délphinidine (bleu-violet), la pétunidine (bleu-violet) et la malvidine (violet) [25,26].



*Figure 1.10: Structures chimiques des principales anthocyanines*

**1.1.3 Les stilbènes**

Leur structure chimique de base est composée de deux cycles aromatiques reliés par un pont éthylène (C<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) [31]. Le resvératrol est la molécule la plus abondante de cette famille que l'on retrouve principalement dans la peau du raisin rouge. Le resvératrol existe sous deux formes : cis et trans (Figure 1.11) [32].



*Figure 1.11: Structure chimique du trans-resvératrol*

### 1.1.4 Les lignanes

Ils sont formés par la dimérisation oxydative de deux unités cinnamiques (Figure 1.12 [31,32]). On les retrouve principalement dans les graines de plantes telles le lin ou le sésame, ou encore la fraise, mais à de faibles quantités [33].

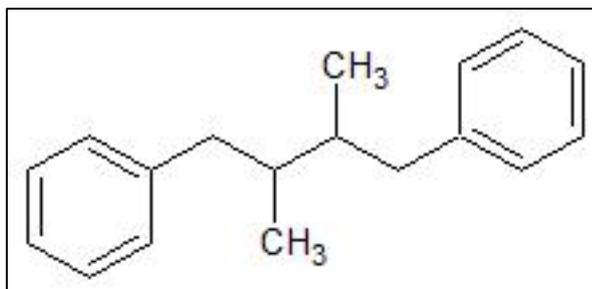


Figure 1.12: Structure d'une lignane

### 1.1.5 Les tanins

Les tanins sont des composés de haute masse molaire moyenne et sont subdivisés en deux sous-groupes majeurs : les tanins hydrolysables et les tanins condensés [22,25,26].

#### a) Les tanins hydrolysables

Les tanins hydrolysables sont des acides phénoliques reliés à un polyol, ici le glucose, par une liaison ester [19,25,26]. Selon la nature de l'acide, on distingue deux types de tanins : les éllagitannins (contenant uniquement l'acide éllagique) et les gallotannins (contenant uniquement l'acide gallique), représentés à la Figure 1.13. Ces composés sont facilement hydrolysables par des acides et des enzymes.

#### b) Les tanins condensés

Les tanins condensés sont des polymères de flavonols, constitués d'unités de (+)-catéchine et (-)-épicatéchine, reliées entre elles par des liaisons carbone-carbone (C-C). Il existe deux types de tanins selon le type de liaison présent au sein de la macromolécule, comme illustré à la Figure 1.14 [25,26]. Lorsque les liaisons interflavoniques (intermonomériques) sont toutes de type C-C, on se trouve en présence de tanins de type B [34]. Par contre en présence de liaison interflavonique de type éther, les tanins sont dits de type A [34].

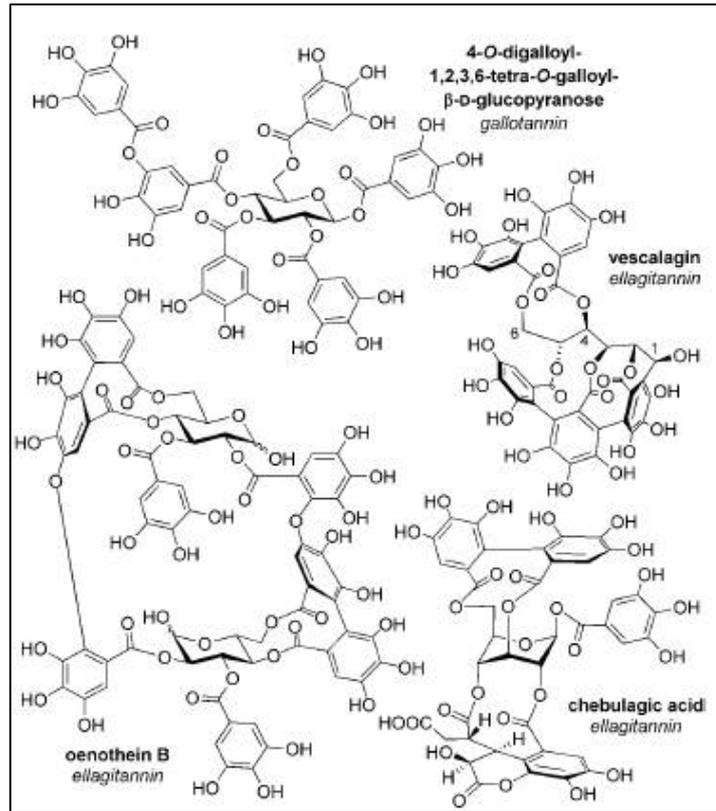


Figure 1.13: Exemples de tanins hydrolysables [24]

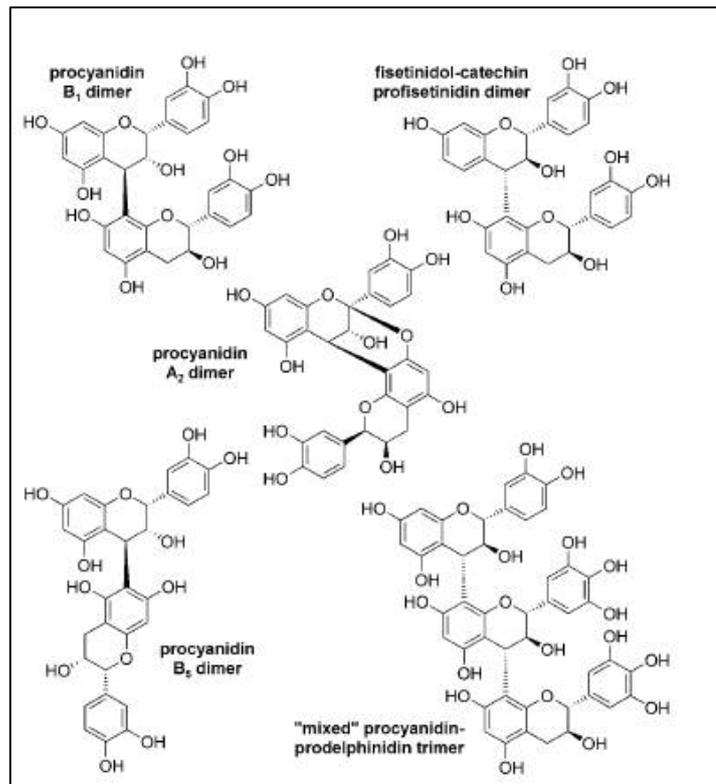


Figure 1.14: Exemples de tanins condensés [24]

La large distribution de polyphénols dans les aliments couramment consommés et surtout dans les déchets des industries agroalimentaires (Figure 1.15) a stimulé au cours de ces dernières années, d'intenses travaux de recherches visant à documenter sur les nombreuses propriétés que possèdent ces composés aromatiques et à développer des applications dans une variété de domaines.

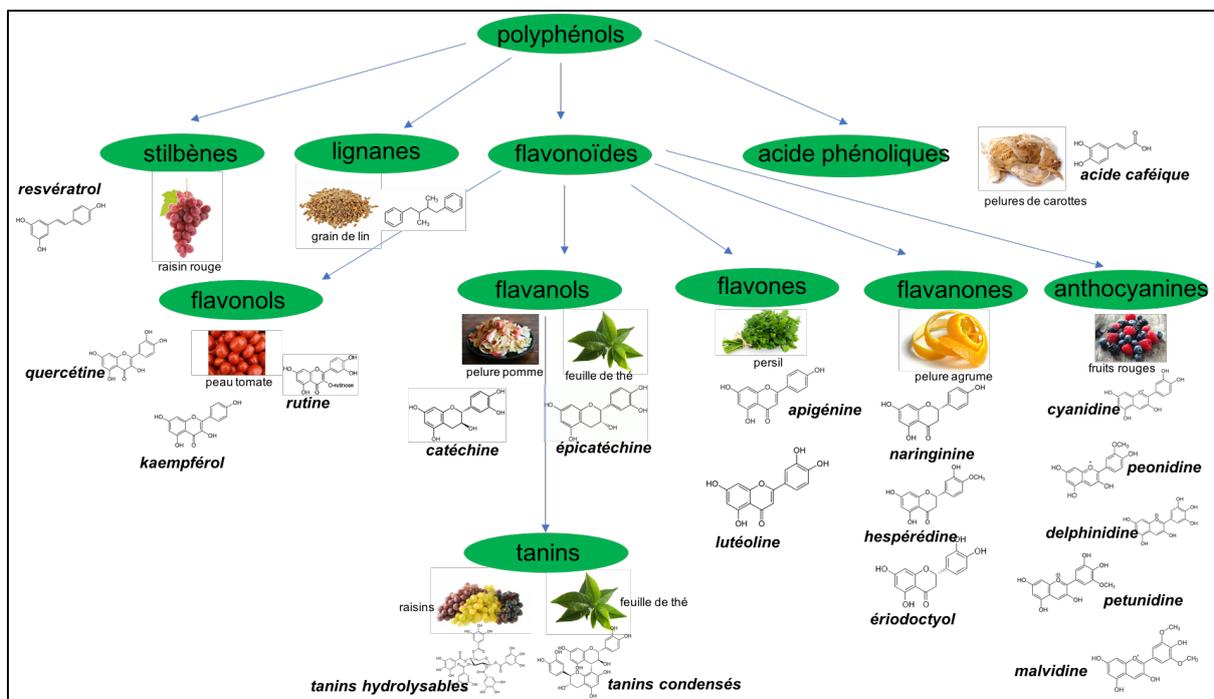


Figure 1.15: Récapitulatif des polyphénols contenus dans les déchets de l'industrie agro-alimentaire

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons à la chimie et aux propriétés que possèdent les polyphénols, ainsi que les applications reportées dans la littérature.

### 1.2 Réactivité des polyphénols

Les polyphénols représentent, avec la lignine, la source la plus abondante de molécules aromatiques issue de la biomasse. Cette famille de composés pourrait représenter une matière première alternative dans la production de produits chimiques. Les polyphénols sont principalement reconnus pour leurs propriétés antioxydantes, cependant leurs domaines d'application restent à ce jour limités en raison de leur faible réactivité

Dans le but d'élargir leurs applications actuelles et d'améliorer leur réactivité, des modifications chimiques sont réalisées. En raison de leur structure chimique, les réactions de substitution nucléophile et de substitution aromatique électrophile sont les réactions les plus réalisées et détaillées dans la littérature.

### 1.2.1 La chimie des polyphénols [35]

Les polyphénols représentent une gamme de composés aux propriétés biophysicochimiques remarquablement variées qui en font des produits naturels uniques. Dans sa structure la plus élémentaire, à savoir un cycle aromatique portant au moins un groupement hydroxy, une fonction phénol constitue un groupement amphiphile par le caractère hydrophobe du noyau aromatique et par le caractère hydrophile du substituant hydroxy. Les interactions hydrophobes et la formation de liaisons hydrogènes peuvent être utilisées pour interagir avec d'autres composés.

La fonction hydroxy peut agir soit comme donneur de liaison hydrogène, soit comme accepteur. La capacité du phénol à céder un hydrogène entraîne la formation d'ion phénolate, donnant à l'oxygène un caractère nucléophile. De plus, l'effet mésomère donneur (+M) de la fonction hydroxy délocalise l'anion vers le noyau aromatique, générant d'autres sites nucléophiles aux positions ortho et para du noyau aromatique (Figure 1.16). Cette nucléophilie permet des réactions de substitution nucléophile et de substitution électrophile aromatique.

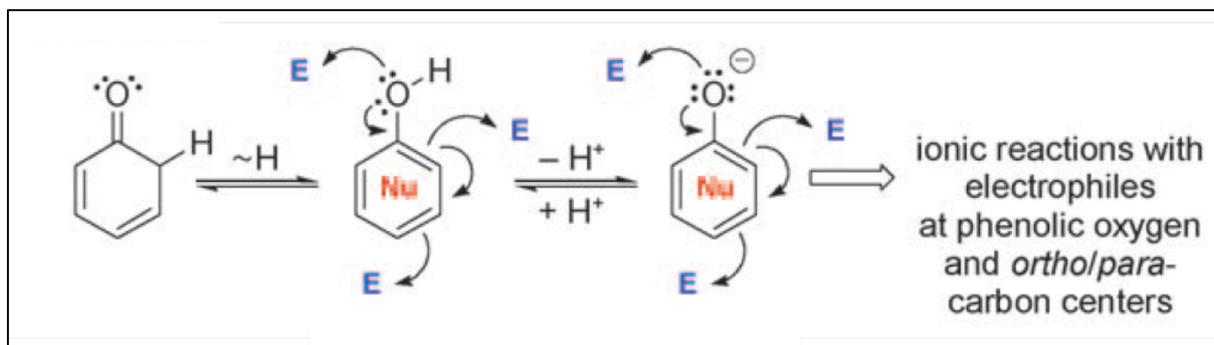


Figure 1.16: Réactivité des groupements phénols avec  $E$ = Electrophile et  $Nu$ = Nucléophile [24]

### 1.2.2 Les substitutions nucléophiles

La substitution nucléophile ( $S_N$ ) se produit principalement au niveau du groupement hydroxy. Elle permet d'introduire des groupements acyles et/ou alkyles dans la structure des polyphénols. Dans la littérature, l'introduction des groupements acyles et alkyles a été réalisée à partir de réactions d'estérification, l'éthérification ou de réactions ayant lieu avec des époxydes (Figure 1.17).

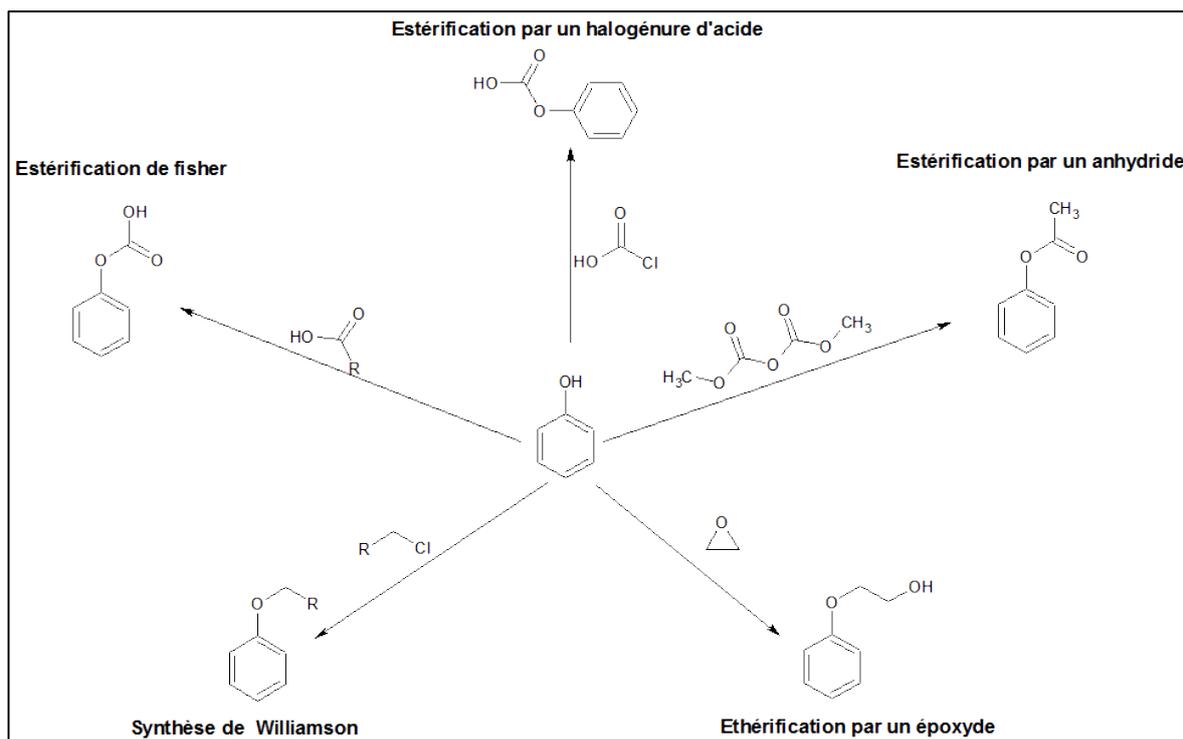


Figure 1.17: Réactions de substitution nucléophile sur les polyphénols

#### a) Réactions d'estérification

Parmi toutes les réactions impliquant les groupements hydroxys, l'estérification est l'une des réactions les plus faciles à réaliser. La réaction peut être obtenue par plusieurs méthodes : par l'estérification de Fisher, par l'alcoolyse des halogénures d'acides ou à partir d'anhydrides.

L'estérification de Fisher est le moyen le plus classique dans la préparation des esters, par lequel un acide réagit avec un alcool via une substitution nucléophile. Cette réaction est facilement réalisée à partir d'un alcool aliphatique. Dans le cas d'un phénol, la réaction est trop lente et, puisqu'elle est réversible, une faible proportion de l'ester souhaité est obtenue [35].

Pour les phénols, l'utilisation de chlorures d'acides offre ainsi une meilleure réactivité comparée à la méthode de Fisher, car cette réaction est irréversible. L'utilisation de chlorures d'acides est souvent accompagnée de la présence d'une base comme l'hydroxyde de sodium ou la pyridine. L'utilisation des anhydrides moins réactifs, dans une réaction d'estérification, donne des réactions plus lentes qu'en présence de chlorures d'acides. Il est généralement nécessaire de chauffer le milieu réactionnel pour favoriser la réaction [35]. Dans le cas du phénol, la réaction avec une base forte produit un ion phénolate plus réactif. La méthode par l'alcoolyse des halogénures d'acides et par l'anhydride sont les procédés les plus utilisés dans l'acétylation des polyphénols. Pour ces réactions, les chlorures d'acyles et l'anhydride acétique sont les acides les plus utilisés dans la littérature [36–39].

L'incorporation de longues chaînes alkyles par estérification à l'aide de chlorures d'acyles ou d'anhydrides a été étudiée dans le but d'augmenter la lipophilie des polyphénols [37]. A titre d'exemple, Perrier et al propose la réaction entre la quercétine et le chlorure de lauroyle (Figure 1.18) [40]. L'estérification des tanins à l'aide des anhydrides comme l'anhydride hexanoïque ou butyrique a été étudiée avec diverses longueurs de chaînes comme autre voie de synthèse d'ester de tanin. Ces tanins ont été utilisés par la suite comme additifs anti-UV dans l'acide polylactique [41–43].

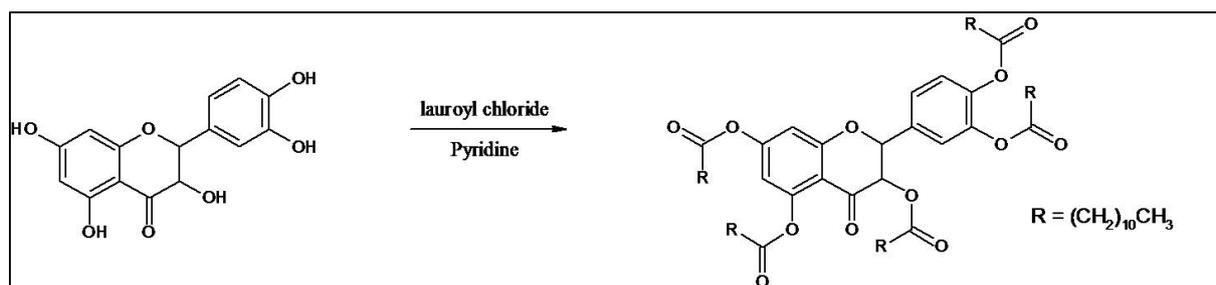


Figure 1.18: Réaction d'acylation entre la quercétine et le chlorure de lauroyle

### b) Réactions d'éthérification

Les polyphénols peuvent être éthérifiés par la synthèse de Williamson ou l'alcoolyse des époxydes.

La synthèse de Williamson est la méthode la plus utilisée dans l'alkylation des polyphénols. Au cours de la réaction, le phénol en présence d'une base va former un alcoolate qui par la suite réagit avec un halogénure d'alkyle via une réaction de type  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Des réactions secondaires de type c-alkylation peuvent parfois avoir lieu (Figure 1.19). Ceci est expliqué par la capacité du solvant à se lier fortement à l'oxygène du phénoxyde afin de baisser sa nucléophilie [44]. Ces réactions secondaires peuvent être minimisées par l'utilisation d'un solvant aprotique tel que le DMSO.

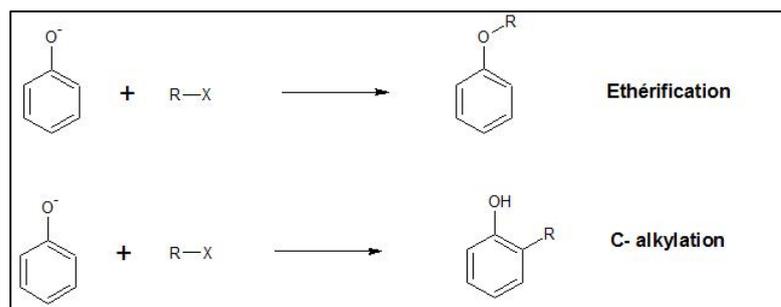


Figure 1.19: réaction d'éthérisation et réaction de c-alkylation

La réaction d'ouverture de cycle époxyde est une autre méthode efficace dans la préparation d'éther. L'ouverture peut se produire dans des conditions neutres, basiques ou acides.

Les phénols éthers ont souvent été synthétisés à l'aide d'halogénure d'alkyle. Des essais sur les flavonoïdes ont été réalisés avec des halogénures d'alkyle selon différentes conditions réactionnelles [45]. A titre d'exemple, la quercétine a été alkylée avec le 1-chloro-2-propanol dans le N-N-Diméthylformamide (DMF), réaction catalysée par le carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ) (Figure 1.20) [46].

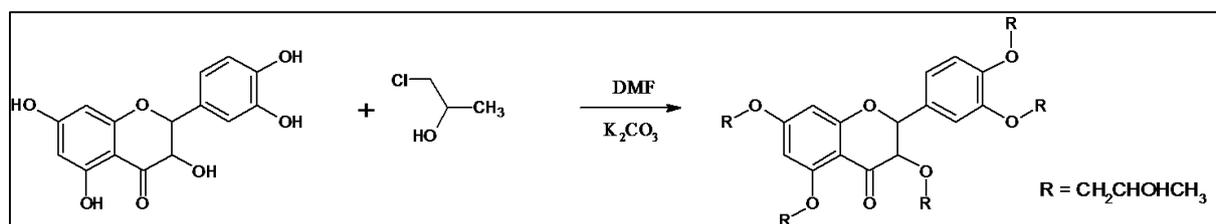
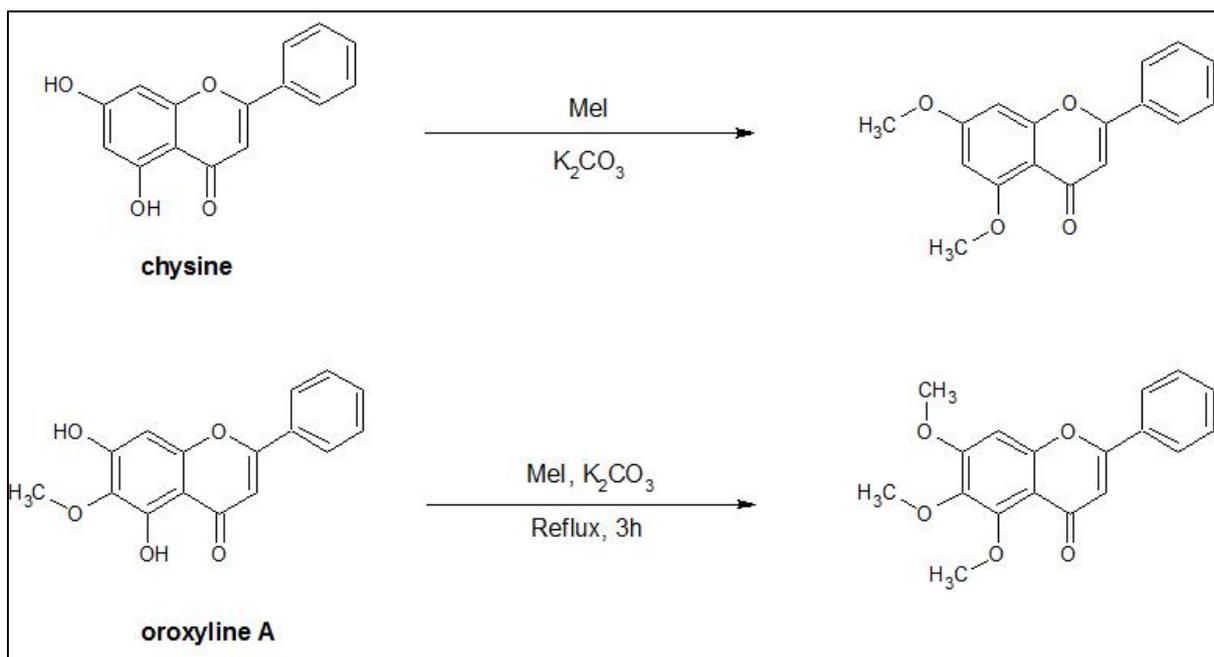


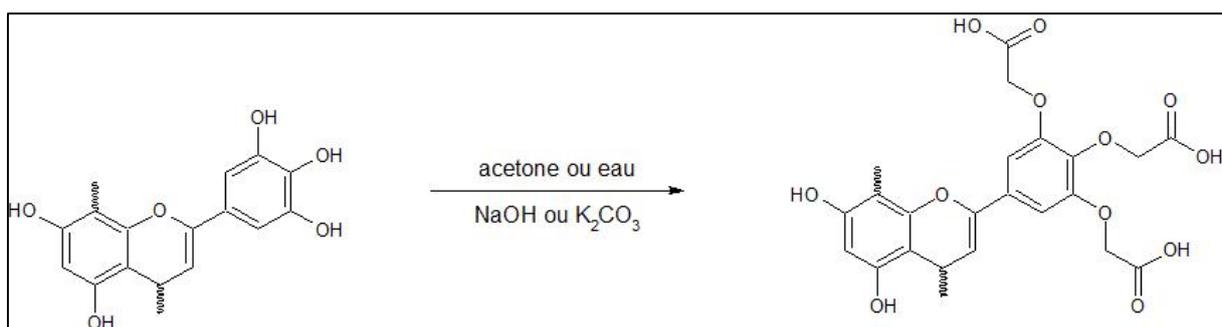
Figure 1.20: Réaction d'éthérisation entre la quercétine et le 1-chloro 2-propanol

D'autres flavonoïdes, dans la catégorie des flavones, tels que la chryisine, a été alkylés en utilisant l'iodométhane (MeI), ou encore l'Oroxyline A avec l'iodométhane en présence d'acétone et de carbonate de potassium (Figure 1.21) [47,48].



**Figure 1.21: Réaction d'éthérisation de la chrysin et l'oroxyline A à partir de l'iodométhane**

Certains tanins ont été carboxyméthylés en utilisant l'acide chloroacétique et le chloroacétate de sodium (Figure 1.22) [37,49]. L'hydroxyde de sodium ou le carbonate de potassium ont été utilisés comme base dans l'eau ou dans l'acétone respectivement. Les meilleurs rendements ont été obtenus en utilisant l'acide chloroacétique, l'acétone et le carbonate de potassium [37].



**Figure 1.22: Carboxyméthylation du tanin à partir de l'acide chloroacétique**

Une autre voie d'alkylation a été étudiée en présence d'époxyde. La réaction consiste en l'ouverture du cycle d'un oxyde par le groupement hydroxy des polyphénols. Quelques flavonoïdes ont été éthérisés à partir d'oxydes d'alkylènes. Courbat et Valenza [50] ont fait réagir la quercétine avec l'oxyde d'éthylène dans l'eau en présence d'hydroxyde de potassium

comme catalyseur (Figure 1.23). D'autres auteurs ont réalisé sur des tanins une réaction avec l'oxyde de propylène ou de butylène en présence d'hydroxyde de potassium (KOH) comme catalyseur à 150°C, conduisant à la formation de polyol-éther [51,52].

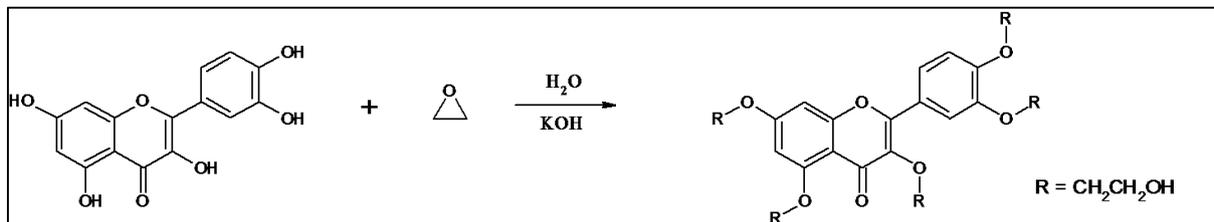


Figure 1.23: Réaction d'éthérification entre la quercétine et un époxyde

Des prépolymères époxydes à base de polyphénols ont été synthétisés et analysés, dans l'intention de remplacer le bisphénol A, largement utilisé dans la synthèse de résines époxydes et connu pour sa toxicité [33]. A titre d'exemple, des polyphénols tels que la catéchine ont été époxydées dans le but de les utiliser dans la préparation de résines thermodurcissables. Après réaction avec l'épichlorohydrine, le composé formé représenté à la Figure 1.24, remplaçant le Bisphenol A de diglycidyl éther (DGEBA), est réticulé à l'aide d'agents durcisseurs tels que l'anhydride acétique ou des amines, pour obtenir une résine [53].

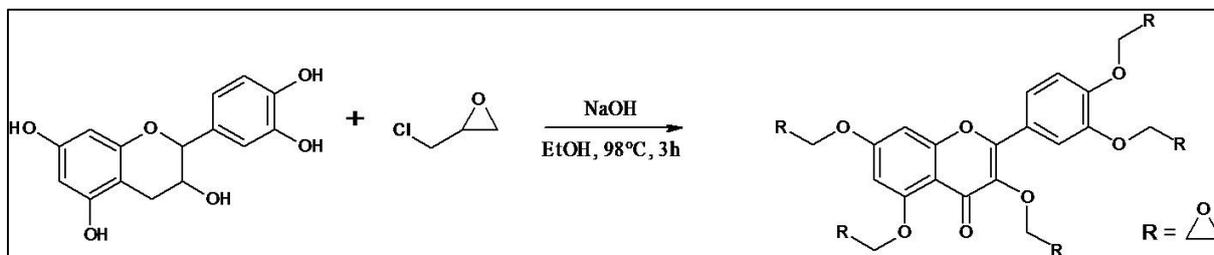


Figure 1.24: Préparation du prépolymère biosourcé à partir de la catéchine et de l'épichlorohydrine

### 1.2.3 Les substitutions électrophiles aromatiques

Une autre réaction couramment rencontrée dans la modification chimique des polyphénols est la substitution électrophile aromatique (SEAr). L'activation de la substitution électrophile aromatique est due à la présence du phénol. En effet, le groupement hydroxy, considéré comme un donneur d'électron (+M) puissant, forme en milieu basique l'ion phénoxyde. La charge négative localisée sur l'oxygène se déplace le long du noyau aromatique,

améliorant ainsi le potentiel nucléophile des positions ortho et para du noyau aromatique comme décrit précédemment.

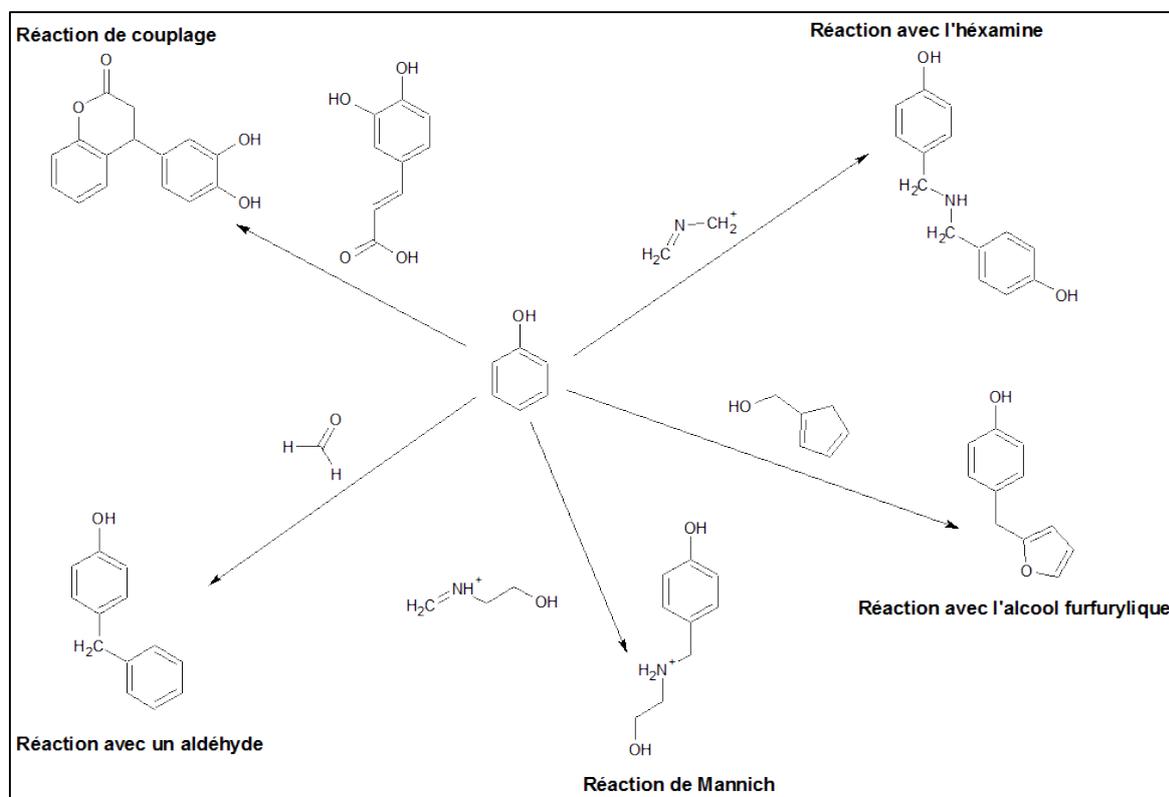


Figure 1.25: Réactions de substitution électrophile aromatique sur les polyphénols

### a) Réaction avec les aldéhydes

Dans le domaine des colles et des adhésifs, les colles phénol-formaldéhydes sont largement reportées dans la littérature [54]. Elles résultent de la réaction entre le formaldéhyde et le phénol. L'obtention de colle à partir de polyphénols est largement documentée. Plusieurs variétés de tanins ont été testées avec succès dans la formulation de colles biosourcées [55,56]. La réaction entre les tanins et le formaldéhyde conduit à la création d'un réseau tridimensionnel réticulé à travers des ponts méthylènes sur les sites réactifs du noyau aromatique comme illustré à la Figure 1.26.

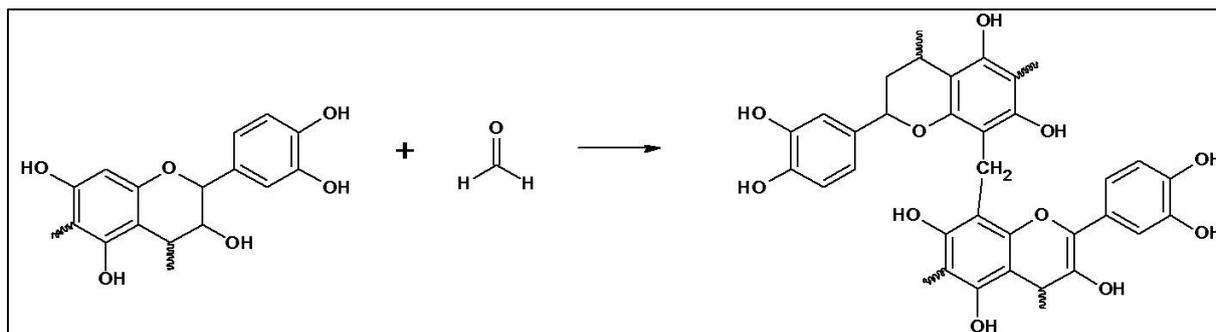


Figure 1.26: Réaction entre les tanins et le formaldéhyde

### b) Réaction avec l'héxamine

Afin d'éviter l'utilisation de formaldéhyde, considéré comme un composé chimique toxique pour l'homme [57], l'héxaméthylènetétramine, aussi nommée héxamine, a été utilisée comme substitut. Par la présence de sites nucléophiles aux positions ortho et para du phénol, le groupement amino-imine formé à partir de la décomposition de l'héxamine réagit avec le dérivé phénolique et conduit à la formation d'une liaison benzylamine, comme le montre la Figure 1.27.

La décomposition de l'héxamine dépendant fortement du pH, ce dernier influence fortement la réactivité du polyphénol [58–60]. Des colles à base de polyphénols peuvent trouver des applications dans la production de panneaux de particule de bois [61,62].

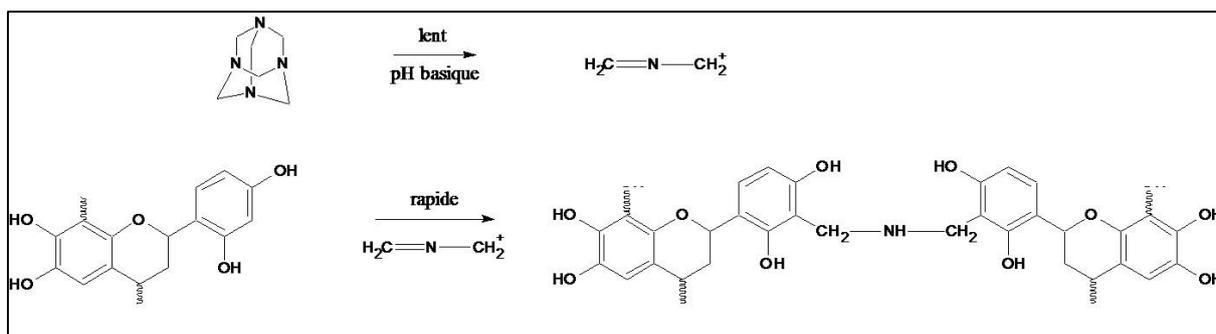
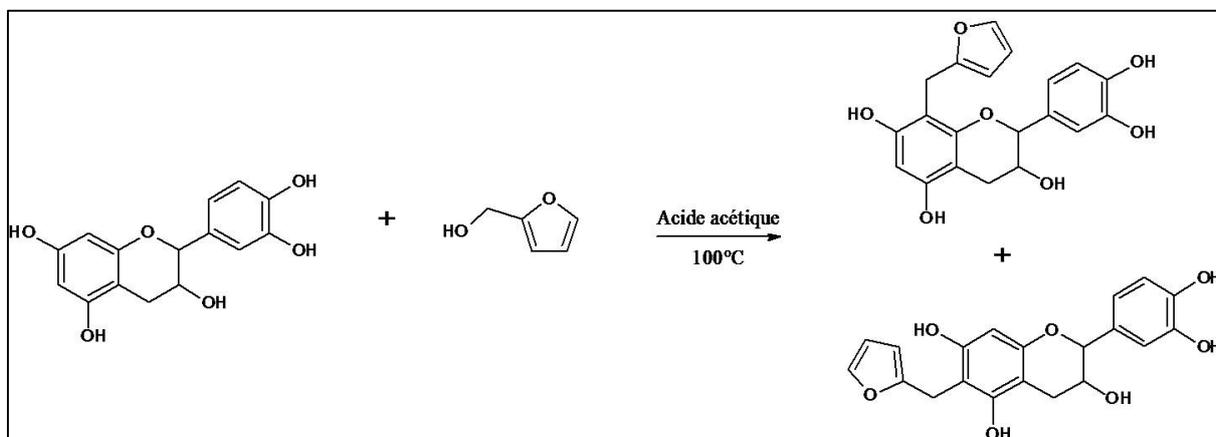


Figure 1.27: Réaction entre un tanin et l'héxamine

### c) Réaction avec l'alcool furfurylique

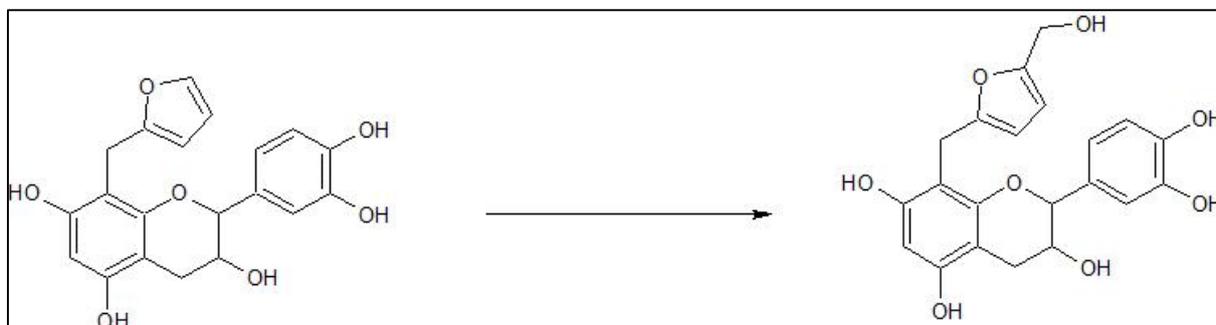
L'alcool furfurylique est un hétérocycle biosourcé dérivé de l'hémicellulose. Sa réactivité avec différents types de polyphénols est reportée dans la littérature [63–65]. Dans le

cadre de ces études la catéchine a été choisie [64]. Après purification, deux produits sont obtenus comme illustré à la Figure 1.28.



**Figure 1.28: Réaction entre la catéchine et l'alcool furfurylique**

Par la suite, l'alcool furfurylique greffé peut être converti en 2-5-bis(hydroxyméthyl)furane par formylation (Figure 1.29), dans le but d'augmenter sa réactivité. Dans cette étude, de faibles rendements sont constatés du fait de l'auto-condensation de l'alcool furfurylique, à pH faible, conduisant à la formation de l'homopolymère.



**Figure 1.29: Conversion de l'alcool furfurylique greffé en 2-5,bis(hydroxyméthyl)furane**

#### **d) Réaction de Mannich**

La réaction de Mannich est une autre alternative dans la fonctionnalisation des polyphénols. Dans des conditions fortement acides, les polyphénols peuvent réagir avec des éthanolamines et ainsi former des composés solubles dans l'eau possédant des propriétés de floculation. Après la réaction de Mannich et une alkylation sur des tanins (Figure 1.30), ceux-ci possèdent des propriétés de floculation et sont capables de blanchir les eaux usées [66,67].

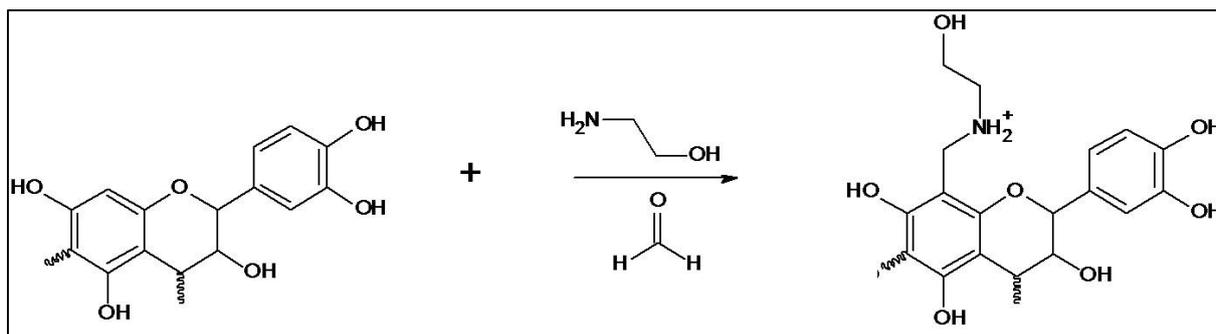


Figure 1.30: Réaction de Mannich suivie d'une alkylation sur des tanins

*e) Réaction de couplage*

Cette réaction se réalise en deux étapes. Elle consiste en un réarrangement d'un diénone-phenol, suivi d'une réaction de type Michaels. La réaction est catalysée par l'acide trifluoroacétique et l'acétate de sodium (Figure 1.31) [68].

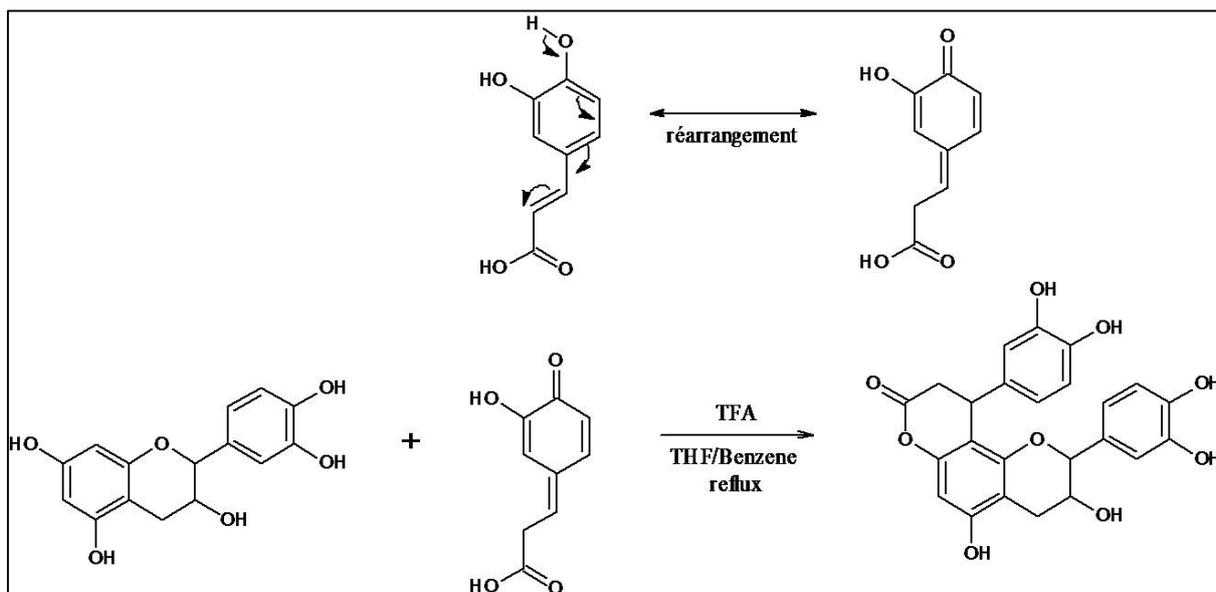


Figure 1.31: Réaction de couplage entre l'acide caféique et catéchine

Ainsi nous avons pu mettre en évidence qu'il existe un nombre important de modifications possibles des polyphénols. La plupart de ces modifications ont pour objectif une fonctionnalisation de ces polyphénols dans le but de leur donner des propriétés spécifiques. La partie suivante de ce chapitre s'intéresse donc à ses propriétés.

### 1.3 Propriétés antioxydantes des polyphénols

Les propriétés des polyphénols sont multiples mais la propriété la plus détaillée dans la littérature concerne son pouvoir antioxydant. La présence d'un noyau aromatique dans les polyphénols donne à la fonction phénol un caractère plus acide que les autres groupements alcools : elle perd facilement un proton  $H^+$  par une rupture hétérolytique. La perte d'un proton sur un phénol engendre la formation d'un radical fortement stabilisé par mésomérie. C'est cette réactivité chimique qui confère aux composés phénoliques leur caractère antioxydant. Les polyphénols peuvent agir selon différentes manières :

- (i) en inhibant la formation de radicaux libres
- (ii) en stoppant la propagation des radicaux libres
- (iii) en chélatant les ions métalliques, catalyseurs de réactions d'oxydation.

#### 1.3.1 Définition d'un antioxydant

Les antioxydants sont définis par Halliwell comme « toutes substances, ajoutées en faible concentration par rapport à un substrat naturellement oxydable à l'air, capable de ralentir le phénomène d'oxydation » [69,70]. Les antioxydants (AH) bloquent l'oxydation d'une molécule par une réaction rapide qui consiste à donner un atome d'hydrogène aux radicaux ( $ROO^\bullet$ ) et ( $RO^\bullet$ ) provenant de l'oxydation de cette molécule selon les réactions suivantes (Figure 1.32)[71] :

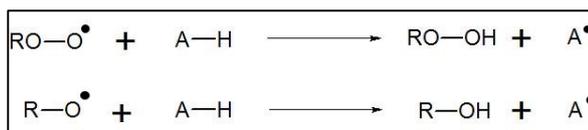


Figure 1.32: Equation d'action d'un antioxydant

Il est parfois possible que l'intermédiaire  $A^\bullet$  joue un rôle de terminaison de propagation en réagissant avec d'autres radicaux (Figure 1.33) [71]:



Figure 1.33: Equation de terminaison de la propagation des radicaux

Pour que l'antioxydant soit efficace, il est nécessaire que le radical qui en dérive (A<sup>•</sup>) soit plus stable que les radicaux RO<sup>•</sup> et ROO<sup>•</sup>. C'est ainsi que les antioxydants de nature phénolique sont considérés comme les meilleurs antioxydants. En effet, ils donnent naissance à des radicaux très stables grâce à la délocalisation de l'électron célibataire sur le noyau aromatique.

Le piégeage de divers radicaux par les polyphénols a beaucoup été étudié [24,26,72–76]. D'innombrables études démontrent la capacité des polyphénols à réduire les radicaux peroxydes (ROO<sup>•</sup>), alkoxydes (RO<sup>•</sup>) et hydroxydes (OH<sup>•</sup>) par un transfert d'hydrogène (Figure 1.34). Suite à l'interaction avec les espèces réactives, la forme radicalaire du composé phénolique est produite. Celui-ci ayant une plus grande stabilité que le radical initial, la propagation des radicaux est alors interrompue.

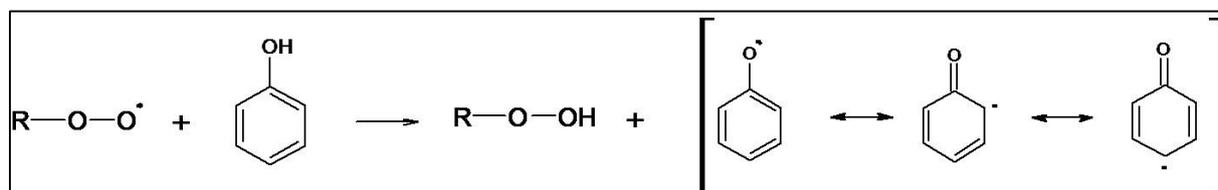


Figure 1.34: Mécanisme du piégeage des espèces réactives

### 1.3.2 Chélation des ions métalliques

D'autre part, selon leur structure chimique, les polyphénols sont capables de chélater divers ions métalliques de transition tels que Al<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>... qui peuvent être impliqués dans les mécanismes d'oxydation. Ces ions peuvent être responsables de la production de radicaux OH<sup>•</sup> par la réduction du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) lors la réaction de Fenton (Figure 1.35)[77].



Figure 1.35: Réaction de Fenton

Ainsi, la chélation de ces ions métalliques sous la forme de complexes inertes va empêcher l'activité d'oxydation impliquée dans la production d'espèces oxygénées réactives radicalaires. Des études ont montré que les polyphénols comme la catéchine et le resvératrol ont une bonne capacité de chélation du fer et du cuivre (Figure 1.36) [78].

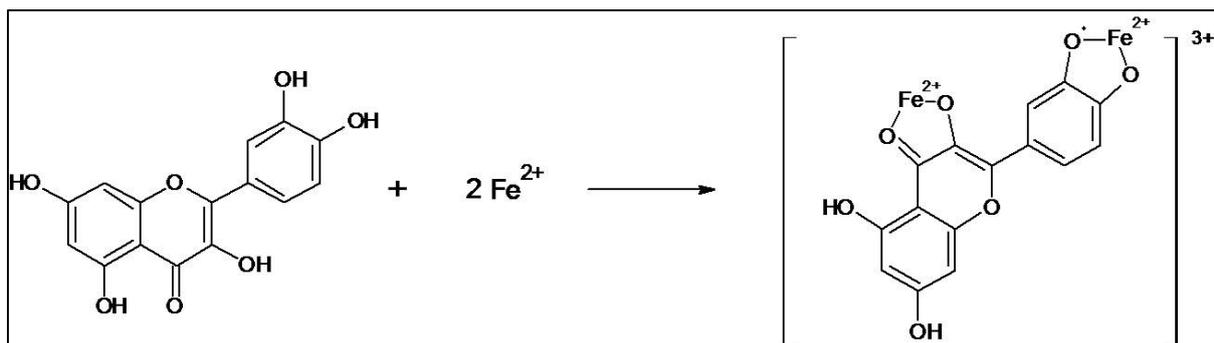


Figure 1.36: Mécanisme de chélation des métaux

#### 1.4 Les applications actuelles des polyphénols

Les propriétés antioxydantes des polyphénols ont donc été exploitées et trouvent des applications dans de nombreux domaines industriels : en agroalimentaire, en cosmétique, dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans les polymères.

##### 1.4.1 Industrie pharmaceutique

Des études menées *in vitro* et *in vivo* ont montré l'intérêt des polyphénols dans la prévention de certaines maladies telles que les cancers, les maladies cardiovasculaires ou encore les maladies neurodégénératives.

##### a) Les cancers

Certaines recherches montrent que la consommation de polyphénols peut fortement contribuer à la prévention de certains cancers tels que le cancer de la prostate [79]. Les flavan-3-ols utilisés dans le traitement de certains cancers, présentent des effets inhibiteurs capables d'interférer avec l'initiation, le développement et la progression du cancer et d'interrompre ou inverser le processus de cancérogénèse [80–83].

De nombreux polyphénols tels que la quercétine, la catéchine, les isoflavones, les flavanones, l'acide éllagique, le resvératrol et le curcumin ont été testés. Tous ont montré des effets protecteurs contre le développement de certains cancers [84].

##### b) Les maladies cardiovasculaires

Diverses études épidémiologiques ont démontré une corrélation entre la consommation d'aliments riches en polyphénols et la diminution des risques de maladies cardiovasculaires.

Les flavonoïdes sont les composés qui exerceraient le plus d'effets dans la diminution de maladies cardiovasculaires [85,86].

De nombreuses études ont démontré que la consommation de polyphénols limite le développement de maladies coronariennes [87,88]. Les polyphénols représentent une famille puissante d'inhibiteurs d'oxydation de lipoprotéine de basse densité (LDL en anglais), phénomène considéré comme responsable du mécanisme de développement de l'athérosclérose [88–90].

### *c) Les maladies neurodégénératives*

Le stress oxydatif et les dommages causés aux macromolécules du cerveau sont des phénomènes apportant une contribution majeure dans les maladies neurodégénératives. La maladie d'Alzheimer est l'un de ces troubles neurologiques. Elle affecte plus de 18 millions de personnes dans le monde [15].

Puisque les polyphénols sont hautement antioxydants par nature, leur consommation peut fournir une protection contre les maladies neurologiques. De nombreuses études menées chez l'homme ou chez l'animal ont démontré qu'un apport régulier d'aliments riches en flavonoïdes était associé à une diminution de 50% des risques de démence, une préservation des performances cognitives, un retard dans l'apparition de la maladie d'Alzheimer et une réduction du risque de développer la maladie de Parkinson [91–93].

## **1.4.2 L'industrie agroalimentaire**

L'oxygène, la lumière, la température, les ions métalliques et les sels sont les principaux facteurs qui déclenchent l'oxydation des aliments, accélérant leur dégradation. Pour cette raison, de nombreux additifs antioxydants synthétiques ont été utilisés par l'industrie tels que l'hydroxyanisole butylé (BHA), l'hydroxytoluène butylé (BHT), ou le butylhydroquinone tertiaire (TBHQ). Bien que les antioxydants synthétiques soient très stables et peu coûteux à fabriquer, ils peuvent présenter des problèmes de toxicité qui vont limiter leur utilisation [94,95]. En raison de ces préoccupations, les recherches sur l'utilisation d'antioxydants naturels efficaces et sains, tels que les polyphénols extraits de plantes, ne cessent de croître.

A titre d'exemple, l'auto-oxydation des lipides dans les aliments est une préoccupation majeure pour les producteurs et les consommateurs. La détérioration de la viande provenant principalement de l'oxydation des lipides, produisent de la rancidité, des changements d'odeur, de saveur et de couleur. De plus, la teneur en fer influe aussi sensiblement sur l'oxydation des lipides. Afin de palier à ces différents problèmes, des études s'intéressent à l'utilisation

d'additifs naturels pouvant réduire la dégradation de viande. Dans ce cadre, de nombreuses études portant sur l'utilisation de polyphénols extraits du thé ont été réalisées. L'activité antioxydante des catéchines a été étudiée en particulier dans la conservation du poisson et les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec des additifs synthétiques usuels [96]. Cette étude a montré que l'activité des catéchines dans l'inhibition de substances réactives était semblable voire meilleure que celle d'antioxydants synthétiques tels que le BHT ou le BHA. Des molécules de catéchine ont été testées dans la viande de porc, et les résultats ont également montré une activité antioxydante plus élevée que le BHT [97].

### **1.4.3 L'industrie cosmétique**

Le vieillissement de la peau est une détérioration complexe et progressive causée par des facteurs environnementaux tels que les rayons UV ou la pollution. La formation de radicaux libres pouvant réagir avec l'ADN, les protéines ou encore des acides gras de la peau conduit à son vieillissement en formant des rides, de la sécheresse ou encore de l'hyperpigmentation. L'effet bénéfique des polyphénols comme ingrédients fonctionnels a retenu une attention considérable dans l'industrie cosmétique au cours de ces dernières années. Par conséquent, de nombreux produits de soin de la peau ont été élaborés à base d'extraits de plantes enrichis en polyphénols.

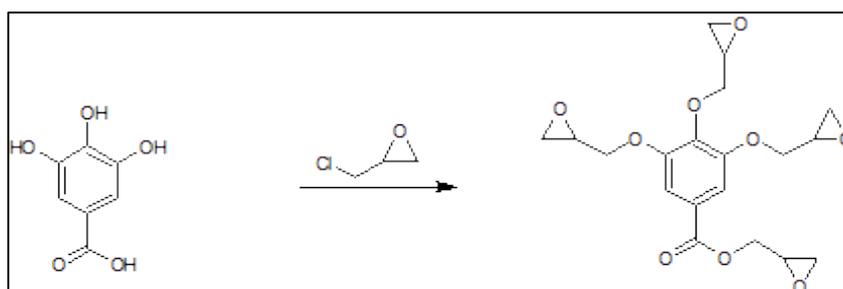
De nombreuses études *in vitro* ont montré un large éventail de propriétés positives des extraits polyphénoliques en matière de prévention et traitement des maladies de la peau [16,17]. A titre d'exemple, les propriétés photoprotectrices des polyphénols ont été mesurées sur une zone de peau irradiée avec une lumière UV. L'auteur a étudié l'érythème résultant et démontre que l'utilisation de resvératrol, comme traitement topique exerce un effet protecteur contre les coups de soleil et le bronzage induit par les UV[18].

### **1.4.4 L'industrie des matières plastiques**

Les polyphénols ont trouvé quelques applications dans le domaine de l'industrie plastique. Ils peuvent en effet être utilisés à la fois comme synthons pour la synthèse de polymères, en particulier dans le cas de résines époxyde ou comme additifs pour la formulation de polymères. Ces applications sont détaillées ci-après.

**a) Prépolymères biosourcés pour polymères thermodurcissables**

Tomika [98] fut le premier à avoir époxydé l'acide gallique avec l'épichlorohydrine (Figure 1.37), dans le but de mettre en œuvre des résines époxydes biosourcées. L'acide gallique époxydé est ensuite réticulé avec un agent réticulant conventionnel, une polyamine ou l'anhydride acétique, conduisant à un pré-polymère.



**Figure 1.37: Formation de l'acide gallique époxydé**

La catéchine a aussi été étudiée pour la formation de pré-polymères biosourcés. Boutevin et son équipe [99] ont étudié deux voies de synthèse. La première, classique, avec l'épichlorohydrine, la seconde par alkylation d'une chaîne linéaire insaturée suivie d'une oxydation. Cette réaction conduit à la formation d'un sous-produit faisant diminuer la fonctionnalité moyenne en époxyde.

**b) Durcisseurs biosourcés pour polymères thermodurcissables**

D'autre part, dans le domaine des résines époxydes, Li et Xiao [100] ont démontré la toxicité de certains agents durcisseurs par leur caractère cancérigène chez les animaux. Ces résultats ont donc conduit certains auteurs à développer d'autres durcisseurs, parmi eux des durcisseurs biosourcés. Dans ce cadre, Mitsuhiro et al ont exploré l'utilisation de quelques polyphénols comme agents durcisseurs [101–104]. Par exemple, ils ont utilisé l'acide tannique (TA) comme durcisseur avec trois pré-polymères biosourcés différents : le glycérol polyglycidyl éther (GPE), le sorbitol polyglycidyl éther (SPE) et l'huile de soja époxydée (ESO), tel qu'illustrés en Figure 1.38. L'objectif est d'obtenir une résine totalement biosourcée [101,102]. Les propriétés thermiques et mécaniques les plus élevées ont été obtenues avec un rapport de 1:1 (SPE ou GPE : TA). D'autre part, il a été montré que l'ajout des microfibrilles de cellulose lors de la mise en œuvre de ces résines époxydes biosourcées augmente significativement les propriétés thermiques et mécaniques du matériau final.

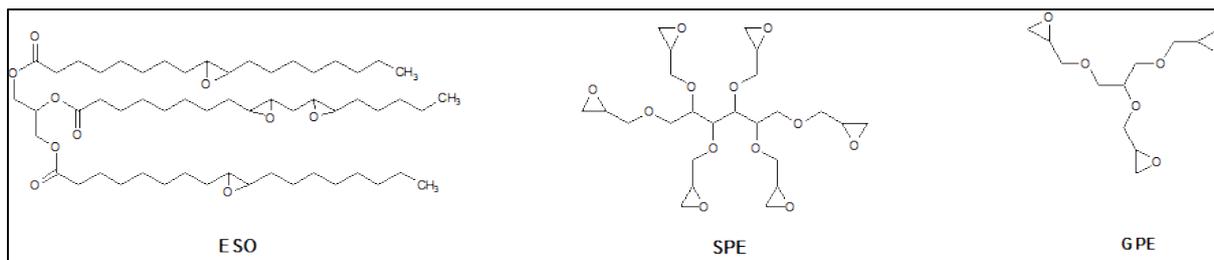


Figure 1.38: Illustration des pré-polymères biosourcés ESO, SPE et GPE

La quercétine a également été utilisée comme durcisseur avec le pré-polymère SPE [104]. Les résultats montrent une augmentation de la température de la transition vitreuse ( $T_g$ ) et de la température de dégradation. Mais les propriétés mécaniques telles que le module de Young et la résistance en traction sont plus basses que celles des résines pétrosourcées de type Novolac.

### c) Additifs naturels pour polypropylène

L'interaction entre d'une part l'oxygène et la lumière naturelle et d'autre part les matériaux polymères peut provoquer une dégradation prématurée de ces derniers. Cette interaction conduit à une détérioration visible des matériaux plastiques, altérant simultanément leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques. Des additifs chimiques appelés stabilisants UVs ont ainsi été développés dans le but d'interférer avec les processus physiques et chimiques conduisant à une dégradation des polymères. Différents types de stabilisants sont utilisés, les phénols et les amines aromatiques encombrées (HALS en anglais), ou encore les dérivés phosphatés. Le contexte environnemental encourage l'élimination d'additifs de synthèse dans les matières plastiques, en particulier lorsque ces derniers sont en contact avec la nourriture ou le corps humain. Ce phénomène conduit de plus en plus les industriels à s'intéresser à l'utilisation de substances naturelles présentant des propriétés anti-âge comme substituants aux stabilisants de synthèse.

Dans ce cadre, les polyphénols représentent une famille de composés naturels présentant des propriétés de stabilisation des polymères du fait de leur structure aromatique. Leur efficacité vis-à-vis du rayonnement UV et leurs propriétés antioxydantes chez la plante sont bien connues et ont été détaillées précédemment. Ces composés peuvent donc être utilisés comme additifs naturels dans la formulation de polymères. Les polyoléfines sont des polymères sensibles au processus de dégradation lorsqu'ils sont exposés à une atmosphère oxydante et au rayonnement UV. Cerruti [105,106] a étudié l'influence d'antioxydants naturels provenant de différentes

sources de déchets agroalimentaires dans la stabilisation du polypropylène (PP). Il démontre que les déchets issus du traitement du raisin tels que les extraits de pépins et de marc de raisin conduisent aux meilleurs résultats pour la stabilisation de films de PP vis-à-vis de la thermo-oxydation. Au cours de la dégradation oxydative des polyoléfines, plusieurs composés carbonylés sont produits. A l'aide de la spectroscopie infrarouge, l'évolution de ces groupements au cours du temps a été étudiée. Les résultats montrent que l'intensité des bandes carbonyles reste constante jusqu'à 2500h pour les films contenant 1% d'extrait de pépins de raisin, 700h pour l'extrait de marc de raisin, contre 87h pour le PP sans additif. Des essais de traction ont été réalisés sur les films contenant les extraits de marc de raisin. Leurs résultats montrent que les performances mécaniques du PP au cours de la dégradation sont maintenues en présence de ces stabilisants naturels. En effet, le PP conserve 40% de son allongement à la rupture à 240h tandis l'allongement des films de PP non additivés chute brutalement au bout de 72h.

Plusieurs flavonoïdes ont également été étudiés comme additifs naturels dans la stabilisation du PP contre les rayons UV [107]. Les auteurs mettent en évidence l'efficacité de la quercétine et de la silibinine comme stabilisants UV. Comme Ceruti [105,106], ils mesurent par FTIR l'intensité des bandes d'absorption correspondant aux carbonyles. Les films de PP additivés montrent une bande de faible intensité comparée à celle des films de PP non additivés. Les analyses DSC montrent une augmentation de la cristallinité pour chaque film. Mais les échantillons contenant les flavonoïdes ont une cristallinité deux fois moins importante que les échantillons sans flavonoïdes. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'effet stabilisant des additifs qui empêchent les rayons UV de rompre les chaînes de PP, phénomène conduisant à une augmentation de la cristallisation du PP. Ils montrent aussi l'efficacité des flavonoïdes à ralentir la fragilité du film exposé au rayons UV. Pour le PP non stabilisé, ils observent la présence de fissures au bout de 3h d'exposition contre 5h en présence de la quercétine.

#### ***d) Additif naturel pour l'acide polylactique***

Différentes études rapportent également l'utilisation de polyphénols en tant que stabilisant pour l'acide polylactique (PLA). Le PLA est l'un des thermoplastiques biodégradables les plus utilisés. Cependant, quand il est exposé à un environnement extérieur, des mécanismes de thermo-oxydation, de photodégradation et de dégradation hydrolytique ont lieu, provoquant la diminution de ses performances thermiques et mécaniques. Ainsi pour

maintenir ces propriétés, certains auteurs proposent d'incorporer des additifs pouvant ralentir la dégradation du PLA.

Morici et al [108–110] ont évalué la stabilisation du PLA par l'ajout de 0,5% de quercétine, en exposant le matériau à des rayons UVB (313nm) à 50°C. Ils ont étudié l'impact des rayons UVB sur les performances mécaniques du PLA. Ils ont constaté, avant vieillissement, que l'ajout de l'additif augmente de 20% le module élastique, de 10% l'allongement à la rupture et la résistance à la traction. Ces résultats ont été attribués à l'effet plastifiant des additifs. Au bout de 200h de vieillissement, l'allongement à la rupture reste constant pour le film stabilisé alors qu'il chute de 40% pour le PLA non stabilisé. Au bout de 1200h, la valeur atteint 50% en présence de la quercétine contre 40% pour le PLA. Les auteurs confirment ainsi le ralentissement de la photodégradation en présence de l'additif.

Sarai et al [111] se sont, quant à eux, intéressés à l'utilisation du resvératrol à 1% et 3% dans le PLA, et concluent que l'ajout du resvératrol à 3% conduit à la meilleure efficacité. Ils constatent qu'après seulement 30h de vieillissement, la masse molaire (Mn) diminue de 22% pour le film stabilisé alors qu'elle chute de 60% pour le PLA non stabilisé. Les essais de traction réalisés montrent que malgré l'ajout du resvératrol, les performances mécaniques du PLA diminuent. Cependant, à partir de 30h d'irradiation, les valeurs restent constantes alors que celles du PLA non stabilisé continuent de diminuer.

### ***1.5 Orientation de la thèse***

Ainsi, l'appauvrissement des ressources pétrochimiques ont conduit les milieux académique et industriel à considérer les ressources végétales comme pouvant être une autre source de matière première dans la production de produits chimiques. Les déchets de l'industrie agro-alimentaire représentent une catégorie peu exploitée. De ces déchets, de nombreuses molécules aromatiques peuvent être extraites. Parmi elles, les polyphénols représentent l'une des familles les plus répandues dans le règne végétal. De par leur structure chimique, leur réactivité et leurs propriétés, plusieurs voies de valorisation sont à envisager. Ce travail s'intéresse à deux de ces possibilités.

Le premier sujet consiste à synthétiser et à caractériser de nouveaux matériaux plastiques à base de polyphénols. La présence de groupements réactifs tels que l'acide carboxylique et hydroxys fait des polyphénols d'excellents candidats comme monomères d'origine végétale, comme détaillé précédemment dans le cas des résines époxyde. De plus, la présence de noyaux aromatiques dans la structure des polyphénols procure une tenue thermique

et des propriétés mécaniques (grande rigidité) aux matériaux polymères. L'objectif de cette partie de l'étude consistera donc à mettre en évidence la faisabilité de la synthèse d'un homopolymère et de copolymères à base de polyphénols. Dans ce cadre, l'acide *p*-coumarique sera étudié. La grande diversité des polyphénols nous oblige à sectionner celui qui sera utilisé. Notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un acide hydroxycinnamique : l'acide *p*-coumarique. La simplicité de la molécule permettra de contrôler la préparation des polymères et de faciliter sa compréhension. Durant la synthèse de copolymères, divers comonomères seront sélectionnés dans l'objectif d'étudier leur influence sur les propriétés des matériaux synthétisés.

Le second sujet abordé dans le cadre de ces travaux traite de l'utilisation des polyphénols comme additifs stabilisants dans une matrice polymérique. Les polyphénols sont reconnus comme possédant d'excellentes propriétés antioxydantes, capables de piéger les radicaux libres. Dans l'industrie plastique, l'interaction de composés oxygénés avec les rayons UV tend à créer des radicaux libres responsables de la dégradation accélérée des matériaux plastiques. Par conséquent, l'objectif de l'étude consistera à incorporer des polyphénols à l'état naturel ou après les avoir polymérisés, comme additifs stabilisants dans un polymère dans le but d'étudier leur influence sur la dégradation du polymère. Au cours de cette étude, le choix du matériau plastique s'est posé sur l'acide polylactique, un polymère biodégradable synthétisé à partir de ressources végétales.

**1.6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

15. Pandey, K.B., et Rizvi, S.I. (2009) Plant Polyphenols as Dietary Antioxidars in Human Health and Disease. *Oxidative Med. Cell. Longev.*, **2** (5), 270-278.
16. Fernández-García, E. (2014) Skin protection against UV light by dietary antioxidants. *Food Funct.*, **5** (9), 1994-2003.
17. Nichols, J.A., et Katiyar, S.K. (2010) Skin photoprotection by natural polyphenols: anti-inflammatory, antioxidant and DNA repair mechanisms. *Arch. Dermatol. Res.*, **302** (2), 71-83.
18. Korać, R.R., et Khambholja, K.M. (2011) Potential of herbs in skin protection from ultraviolet radiation. *Pharmacogn. Rev.*, **5** (10), 164-173.
19. Jean, C.S., CROUZET *Polyphénols et procédés*, Lavoisier.
20. Tsao, R. (2010) Chemistry and Biochemistry of Dietary Polyphenols. *Nutrients*, **2** (12), 1231-1246.
21. Dewick, P.M. (1995) The biosynthesis of shikimate metabolites. *Nat. Prod. Rep.*, **12** (2), 101-133.
22. Harborne, J.B. (1989) Methods in plant biochemistry. Volume 1. Plant phenolics. *Methods Plant Biochem. Vol. 1 Plant Phenolics*.
23. Shahidi, F., et Naczki, M. (2003) *Phenolics in Food and Nutraceuticals*, CRC Press.
24. Quideau, S., Deffieux, D., Douat-Casassus, C., et Pouységu, L. (2011) Plant Polyphenols: Chemical Properties, Biological Activities, and Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50** (3), 586-621.
25. Sarni-Manchado, P., et Cheynier, V. (2006) *Les polyphénols en agroalimentaire*, Éditions Tec & Doc.
26. Bravo, L. (1998) Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolism, and Nutritional Significance. *Nutr. Rev.*, **56** (11), 317-333.
27. Moure, A., Cruz, J.M., Franco, D., Domínguez, J.M., Sineiro, J., Domínguez, H., José Núñez, M., et Parajó, J.C. (2001) Natural antioxidants from residual sources. *Food Chem.*, **72** (2), 145-171.
28. Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C., et Jiménez, L. (2004) Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am. J. Clin. Nutr.*, **79** (5), 727-747.
29. Harborne, J.B., et Baxter, H. (eds ) (Department of B. (1999) *The handbook of natural flavonoids. Volume 1 and Volume 2*, John Wiley and Sons.
30. Tsao, R., et McCallum, J. (2009) Chemistry of Flavonoids, in *Fruit and Vegetable Phytochemicals* (éd.Rosa, L.A. de la, Alvarez-Parrilla, E., et González-Aguilar, G.A.), Wiley-Blackwell, p. 131-153.
31. Yu, J., Ahmedna, M., et Bansode, R.R. (2014) Agricultural by-products as important food sources of polyphenols, Nova Science Publishers, Inc.
32. Oroian, M., et Escriche, I. (2015) Antioxidants: Characterization, natural sources, extraction and analysis. *Food Res. Int.*, **74** (Supplement C), 10-36.
33. Rochester, J.R. (2013) Bisphenol A and human health: A review of the literature. *Reprod. Toxicol.*, **42**, 132-155.
34. Santos-Buelga, C., et Scalbert, A. (2000) Proanthocyanidins and tannin-like compounds—nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. *J. Sci. Food Agric.*, **80** (7), 1094-1117.
35. Rappoport, Z. (éd.) (2003) *The chemistry of phenols*, Wiley, Hoboken, NJ.

36. Urano, M., Kagawa, H., Harigaya, Y., Li, S., et Onda, M. (1991) Heterocycles. XXVI. A total synthesis of optically pure (+)-catechin pentaacetate. *J. Heterocycl. Chem.*, **28** (8), 1845-1847.
37. Bridson, J.H. (2007) Derivatisation of polyphenols.
38. García, D.E., Glasser, W.G., Pizzi, A., Paczkowski, S.P., et Laborie, M.-P. (2016) Modification of condensed tannins: from polyphenol chemistry to materials engineering. *New J. Chem.*, **40** (1), 36-49.
39. Arbenz, A., et Avérous, L. (2015) Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures. *Green Chem.*, **17** (5), 2626-2646.
40. Perrier, E., Mariotte, A.-M., Boumendjel, A., et Bresson-Rival, D. (2001) Flavonoïdes esters their use notably in cosmetics. US 6235294 B1, issued 22 mai 2001.
41. Bridson, J.H., Grigsby, W.J., et Main, L. (2013) Synthesis and characterization of flavonoid laurate esters by transesterification. *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**.
42. Luo, C., Grigsby, W.J., Edmonds, N.R., et Al-Hakkak, J. (2013) Vegetable oil thermosets reinforced by tannin–lipid formulations. *Acta Biomater.*, **9** (2), 5226-5233.
43. Grigsby, W.J., Bridson, J.H., Lomas, C., et Elliot, J.-A. (2013) Esterification of Condensed Tannins and Their Impact on the Properties of Poly(Lactic Acid). *Polymers*, **5** (2), 344-360.
44. Feuer, H., et Hooz, J. (1967) Methods of formation of the ether linkage, in *The Ether Linkage (1967)* (éd. Patai, S.), John Wiley & Sons, Ltd., p. 445-498.
45. Johnstone, R.A.W., et Rose, M.E. (1979) A rapid, simple, and mild procedure for alkylation of phenols, alcohols, amides and acids. *Tetrahedron*, **35** (18), 2169-2173.
46. Wurm, G., et Rehn, D. (1985) Hydroxyalkoxyflavonoïdes, 1. Mitt. Regioselective O-Hydroxyethylierung von Quercetin. *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **318** (8), 747-753.
47. Zheng, X., Meng, W.-D., Xu, Y.-Y., Cao, J.-G., et Qing, F.-L. (2003) Synthesis and anticancer effect of chrysin derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **13** (5), 881-884.
48. Suresh Babu, K., Hari Babu, T., Srinivas, P.V., Sastry, B.S., Hara Kishore, K., Murty, U.S.N., et Madhusudana Rao, J. (2005) Synthesis and in vitro study of novel 7-O-acyl derivatives of Oroxylin A as antibacterial agents. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **15** (17), 3953-3956.
49. Huang, Z., Fang, G., et Zhang, B. (2007) Studies on Synthesis and Antibacterial Performance of Carboxymethylated Larch Tannin. *Chem. Ind. For. Prod.*, **27** (3), 27-32.
50. Courbat, P., et Valenza, A. (1973) Contribution à l'étude de dérivés O-β-hydroxyéthylés de la quercétine. Identification des dérivés par spectrophotométrie UV. *Helv. Chim. Acta*, **56** (5), 1604-1614.
51. Arbenz, A., et Avérous, L. (2015) Oxyalkylation of gambier tannin—Synthesis and characterization of ensuing biobased polyols. *Ind. Crops Prod.*, **67**, 295-304.
52. Yamaguchi, H., et Okuda, K. (1998) Chemically Modified Tannin and Tannin-Copper Complexes as Wood Preservatives. *Holzforrschung*, **52** (6), 596-602.
53. Simionescu, C.I., Rusan, V., Cazacu, G., Macoveanu, M.M., Popa, V.I., Popa, M., et Bulacovschi, J. (1987) Polyphenolepoxy-as resins, based on alkaline extracts from the latex-bearing plant *Asclepias syriaca* L. I. Influence of the synthesis conditions. *Cellul. Chem. Technol.*
54. Pizzi, A., et Mittal, K.L. (2003) *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*, CRC Press.
55. He, Z. (2017) *Bio-based Wood Adhesives: Preparation, Characterization, and Testing*, CRC Press.

56. Hemmilä, V., Adamopoulos, S., Karlsson, O., et Kumar, A. (2017) Development of sustainable bio-adhesives for engineered wood panels – A Review. *RSC Adv*, **7** (61), 38604-38630.
57. Solomons, K., et Cochrane, J.W.. (1884) Formaldehydes toxicity. Part II. Review of acute and chronic effects on health. *SA Med. J.*, **66** (21), 103-106.
58. Walker, J.F. (1944) *Formaldehyde*, Reinhold Publishing Corporation.; New York.
59. Kamoun, C., Pizzi, A., et Zanetti, M. (2003) Upgrading melamine–urea–formaldehyde polycondensation resins with buffering additives. I. The effect of hexamine sulfate and its limits. *J. Appl. Polym. Sci.*, **90** (1), 203-214.
60. Pizzi, A., Kueny, R., Lecoanet, F., Massetau, B., Carpentier, D., Krebs, A., Loiseau, F., Molina, S., et Ragoubi, M. (2009) High resin content natural matrix–natural fibre biocomposites. *Ind. Crops Prod.*, **30** (2), 235-240.
61. Chupin, L. Colles pour panneaux de particules à base de tanins d'écorce de pin maritime et de lignosulfonates.
62. Long, R. (1991) Quebracho based polyphenols for use in wood panel adhesive system Bindemittelsysteme für Holzwerkstoffplatten auf der Grundlage von Quebracho-Polyphenolen. *Holz Als Roh- Werkst.*, **49** (12), 485-487.
63. Tondi, G., Pizzi, A., et Olives, R. (2008) Natural tannin-based rigid foams as insulation for doors and wall panels. *Maderas Cienc. Tecnol.*, **10** (3), 219–227.
64. Foo, L.Y., et Hemingway, R.W. (1985) Condensed tannins: Reactions of model compounds with furfuryl alcohol and furfuraldehyde. *J. Wood Chem. Technol.*, **5** (1), 135–158.
65. Li, X., Nicollin, A., Pizzi, A., Zhou, X., Sauget, A., et Delmotte, L. (2013) Natural tannin–furanic thermosetting moulding plastics. *RSC Adv.*, **3** (39), 17732-17740.
66. Beltrán-Heredia, J., et Sánchez-Martín, J. (2009) Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. *Desalination*, **249** (1), 353-358.
67. E.Reed, P., et R.Finck, M. (1987) Modified tannin mannich polymers. US 5659002 A, issued aout 1987.
68. Awale, S., Tezuka, Y., Wang, S., et Kadota, S. (2002) Facile and Regioselective Synthesis of Phenylpropanoid-Substituted Flavan-3-ols. *Org. Lett.*, **4** (10), 1707-1709.
69. Halliwell, B., et Gutteridge, J.M.C. (1995) The definition and measurement of antioxidants in biological systems. *Free Radic. Biol. Med.*, **18** (1), 125-126.
70. Halliwell, B. (2007) *Biochemistry of oxidative stress*, Portland Press Limited.
71. Mahoney, L.R. (1969) Antioxidants. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **8** (8), 547-555.
72. Priyadarsini, K.I., Khopde, S.M., Kumar, S.S., et Mohan, H. (2002) Free Radical Studies of Ellagic Acid, a Natural Phenolic Antioxidant. *J. Agric. Food Chem.*, **50** (7), 2200-2206.
73. Lu, Y., et Yeap Foo, L. (2000) Antioxidant and radical scavenging activities of polyphenols from apple pomace. *Food Chem.*, **68** (1), 81-85.
74. Visioli, F., Bellomo, G., et Galli, C. (1998) Free Radical-Scavenging Properties of Olive Oil Polyphenols. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **247** (1), 60-64.
75. Gramza, A., Pawlak-Lemanska, K., Korczak, J., Wasowicz, E., et Rudzinska, M. (2005) Tea extracts as free radical scavengers. *Pol. J. Environ. Stud.*, **14** (6), 861.
76. Khazai, V., Piri, K., Nazeri, S., Karamian, R., et Zamani, N. (2011) Free Radical Scavenging Activity and Phenolic and Flavonoid. *Asian J Med Pharm Res*, **1** (1), 09–11.
77. Perron, N.R., et Brumaghim, J.L. (2009) A Review of the Antioxidant Mechanisms of Polyphenol Compounds Related to Iron Binding. *Cell Biochem. Biophys.*, **53** (2), 75-100.
78. Heim, K.E., Tagliaferro, A.R., et Bobilya, D.J. (2002) Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *J. Nutr. Biochem.*, **13** (10), 572–584.

79. Bennani, H., Fiet, J., et Adlouni, A. (2009) Impact de l'huile d'argan sur le cancer de la prostate : étude de l'effet antiprolifératif des polyphénols. *Rev. Francoph. Lab.*, **2009** (416, Supplement 1), 23-26.
80. Aron, P.M., et Kennedy, J.A. (2008) Flavan-3-ols: Nature, occurrence and biological activity. *Mol. Nutr. Food Res.*, **52**.
81. Stagos, D., Amoutzias, G.D., Matakos, A., Spyrou, A., Tsatsakis, A.M., et Kouretas, D. (2012) Chemoprevention of liver cancer by plant polyphenols. *Food Chem. Toxicol.*, **50** (6), 2155-2170.
82. Thomasset, S.C., Berry, D.P., Garcea, G., Marczylo, T., Steward, W.P., et Gescher, A.J. (2007) Dietary polyphenolic phytochemicals—promising cancer chemopreventive agents in humans? A review of their clinical properties. *Int. J. Cancer*, **120** (3), 451-458.
83. Di Domenico, F., Foppoli, C., Coccia, R., et Perluigi, M. (2012) Antioxidants in cervical cancer: Chemopreventive and chemotherapeutic effects of polyphenols. *Biochim. Biophys. Acta BBA - Mol. Basis Dis.*, **1822** (5), 737-747.
84. Johnson, I.T., Williamson, G., et Musk, S.R.R. (1994) Anticarcinogenic Factors in Plant Foods: A New Class of Nutrients? *Nutr. Res. Rev.*, **7** (01), 175.
85. Geleijnse, J.M., et Hollman, P.C. (2008) Flavonoids and cardiovascular health: which compounds, what mechanisms? *Am. J. Clin. Nutr.*, **88** (1), 12-13.
86. Yao, L.H., Jiang, Y.M., Shi, J., Tomas-Barberan, F.A., Datta, N., Singanusong, R., et Chen, S.S. (2004) Flavonoids in food and their health benefits. *Plant Foods Hum. Nutr.*, **59** (3), 113-122.
87. Nardini, M., Natella, F., et Scaccini, C. (2007) Role of dietary polyphenols in platelet aggregation. A review of the supplementation studies. *Platelets*, **18** (3), 224-243.
88. Bahramsoltani, R., Ebrahimi, F., Farzaei, M.H., Baratpournoghaddam, A., Ahmadi, P., Rostamiasrabadi, P., Rasouli Amirabadi, A.H., et Rahimi, R. (2017) Dietary polyphenols for atherosclerosis: A comprehensive review and future perspectives. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 1-19.
89. Vita, J.A. (2005) Polyphenols and cardiovascular disease: effects on endothelial and platelet function. *Am. J. Clin. Nutr.*, **81** (1), 292S-297S.
90. Aviram, M., Dornfeld, L., Rosenblat, M., Volkova, N., Kaplan, M., Coleman, R., Hayek, T., Presser, D., et Fuhrman, B. (2000) Pomegranate juice consumption reduces oxidative stress, atherogenic modifications to LDL, and platelet aggregation: studies in humans and in atherosclerotic apolipoprotein E-deficient mice. *Am. J. Clin. Nutr.*, **71** (5), 1062-1076.
91. Scarmeas, N., Luchsinger, J.A., Mayeux, R., et Stern, Y. (2007) Mediterranean diet and Alzheimer disease mortality. *Neurology*, **69** (11), 1084-1093.
92. Singh, M., Arseneault, M., Sanderson, T., Murthy, V., et Ramassamy, C. (2008) Challenges for Research on Polyphenols from Foods in Alzheimer's Disease: Bioavailability, Metabolism, and Cellular and Molecular Mechanisms. *J. Agric. Food Chem.*, **56** (13), 4855-4873.
93. Rossi, L., Mazzitelli, S., Arciello, M., Capo, C.R., et Rotilio, G. (2008) Benefits from Dietary Polyphenols for Brain Aging and Alzheimer's Disease. *Neurochem. Res.*, **33** (12), 2390-2400.
94. Kahl, R. (1984) Synthetic antioxidants: Biochemical actions and interference with radiation, toxic compounds, chemical mutagens and chemical carcinogens. *Toxicology*, **33** (3), 185-228.
95. Williams, G.M., Iatropoulos, M.J., et Whysner, J. (1999) Safety Assessment of Butylated Hydroxyanisole and Butylated Hydroxytoluene as Antioxidant Food Additives. *Food Chem. Toxicol.*, **37** (9), 1027-1038.

96. He, Y., et Shahidi, F. (1997) Antioxidant Activity of Green Tea and Its Catechins in a Fish Meat Model System. *J. Agric. Food Chem.*, **45** (11), 4262-4266.
97. McCarthy, T.L., Kerry, J.P., Kerry, J.F., Lynch, P.B., et Buckley, D.J. (2001) Evaluation of the antioxidant potential of natural food/plant extracts as compared with synthetic antioxidants and vitamin E in raw and cooked pork patties. *Meat Sci.*, **58** (1), 45-52.
98. Tomita, H., et Yonezawa, K. (1985) Epoxy resin. US4540802 A, issued 10 septembre 1985.
99. Boutevin, B., Caillol, S., Burguiere, C., Fulcrand, H., et Nouailhas, H. (2010) Novel method for producing thermosetting epoxy resins. WO2010136725 A1, issued 2 décembre 2010.
100. Li, Y., Xiao, F., et Wong, C.P. (2007) Novel, environmentally friendly crosslinking system of an epoxy using an amino acid: Tryptophan-cured diglycidyl ether of bisphenol A epoxy. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, **45** (2), 181-190.
101. Shibata, M., Teramoto, N., et Makino, K. (2011) Preparation and properties of biocomposites composed of epoxidized soybean oil, tannic acid, and microfibrillated cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.*, **120** (1), 273-278.
102. Shibata, M., et Nakai, K. (2010) Preparation and properties of biocomposites composed of bio-based epoxy resin, tannic acid, and microfibrillated cellulose. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **48**.
103. Shimasaki, T., Yoshihara, S., et Shibata, M. (2012) Preparation and properties of biocomposites composed of sorbitol-based epoxy resin, pyrogallol–vanillin calixarene, and wood flour. *Polym. Compos.*, **33** (10), 1840-1847.
104. Shibata, M., Yoshihara, S., Yashiro, M., et Ohno, Y. (2013) Thermal and mechanical properties of sorbitol-based epoxy resin cured with quercetin and the biocomposites with wood flour. *J. Appl. Polym. Sci.*, **128** (5), 2753-2758.
105. Cerruti, P., Malinconico, M., Rychly, J., Matisova-Rychla, L., et Carfagna, C. (2009) Effect of natural antioxidants on the stability of polypropylene films. *Polym. Degrad. Stab.*, **94** (11), 2095-2100.
106. Ambrogi, V., Cerruti, P., Carfagna, C., Malinconico, M., Marturano, V., Perrotti, M., et Persico, P. (2011) Natural antioxidants for polypropylene stabilization. *Polym. Degrad. Stab.*, **96** (12), 2152-2158.
107. Samper, M.D., Fages, E., Fenollar, O., Boronat, T., et Balart, R. (2013) The potential of flavonoids as natural antioxidants and UV light stabilizers for polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**.
108. Morici, E., Arrigo, R., et Dintcheva, N.T. (2014) Quercetin as natural stabilizing agent for bio-polymer. 314-317.
109. Dintcheva, N.T., Arrigo, R., Baiamonte, M., Rizzarelli, P., et Curcuruto, G. (2017) Concentration-dependent anti-/pro-oxidant activity of natural phenolic compounds in bio-polyesters. *Polym. Degrad. Stab.*, **142** (Supplement C), 21-28.
110. Tzankova Dintcheva, R.A.N. (2017) Natural Anti-oxidants for Bio-polymeric Materials. *Arch. Chem. Res.*, **01** (02).
111. Agustin-Salazar, S., Gamez-Meza, N., Medina-Juárez, L.À., Soto-Valdez, H., et Cerruti, P. (2014) From Nutraceuticals to Materials: Effect of Resveratrol on the Stability of Polylactide. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2** (6), 1534-1542.



## **Chapitre 2: Synthèse de l'homopolymère et de copolymères à partir de l'acide *p*-coumarique**

---

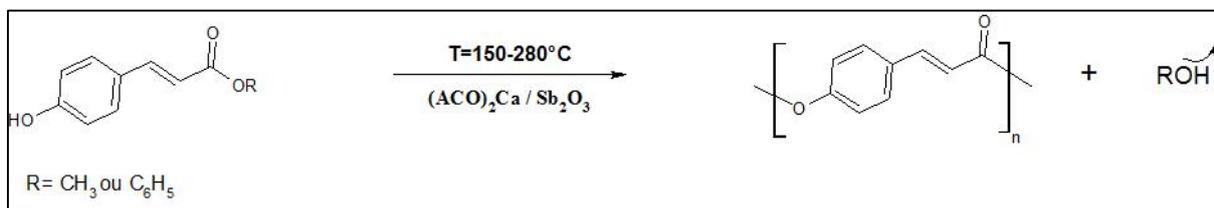
## 2.1 Introduction : Etude bibliographique

### 2.1.1 Synthèse de l'homopolymère d'acide *p*-coumarique

#### a) Polycondensation en masse

L'utilisation de l'anhydride acétique comme agent de polycondensation a été largement décrite pour la synthèse de polyesters aromatiques. C'est la méthode la plus documentée pour la synthèse de poly(acides hydroxycinnamiques). Deux voies de synthèse sont décrites dans la littérature. La première à partir de l'acide *p*-coumarique et la deuxième à partir de l'acide 4-acétoxycinnamique, préalablement synthétisé, isolé et purifié à partir de l'acide *p*-coumarique.

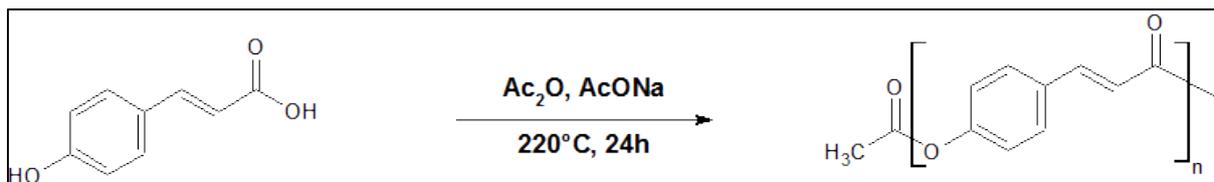
La synthèse de l'homopolymère à partir d'acides hydroxycinnamiques a d'abord été étudiée dans les années 80, dans le cadre de recherches menées sur des polymères à cristaux liquides. Elias [112,113] a été le premier à synthétiser le poly(acide *p*-coumarique) (PpCA) par polycondensation en masse d'ester d'acide *p*-coumarique, tels que le *p*-coumarate de méthyle ou le *p*-coumarate de phényle, à une température élevée (150°C-280°C) en présence d'acétate de calcium, (AcO)<sub>2</sub>Ca et d'oxyde d'antimoine, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,04-0,2%), comme catalyseurs (Figure 2.1).



**Figure 2.1:** Réaction de polycondensation en masse à partir d'esters d'acide *p*-coumarique

Les polymères formés sont décrits comme n'étant pas solubles dans les solvants organiques usuels. La caractérisation des échantillons est peu détaillée et seules des analyses DSC ont été réalisées.

La synthèse du poly(acide *p*-coumarique) par l'acide 4-acétoxycinnamique a également été proposée par Elias [22] en masse, à haute température (200-300°C), pendant 1 à 6h en présence d'acétate de sodium (Figure 2.2).



**Figure 2.2: Polycondensation de l'acide *p*-coumarique en présence de l'anhydrique acétique**

Les échantillons obtenus, de couleur jaune, ne sont pas solubles dans les solvants organiques usuels. Ils se solubilisent dans l'acide sulfurique concentré, mais y sont facilement dégradés. La seule caractérisation décrite pour ces échantillons est une analyse thermique par DSC. L'auteur observe différents endothermes, dont un à 313 °C qu'il attribue à la fusion du PpCA.

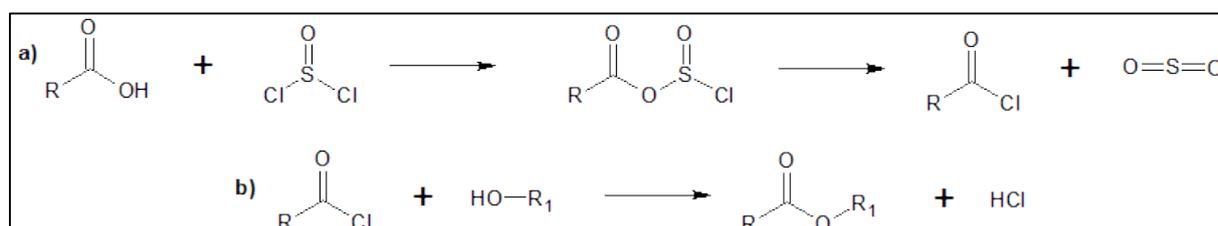
Dans une autre étude portant sur la préparation de microsphères, Kimura [114] décrit également la polymérisation du poly(acide *p*-coumarique) par l'intermédiaire de l'acide 4-acétoxy-cinnamique. Le spectre FTIR confirme l'efficacité de la polymérisation par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à  $1749\text{cm}^{-1}$ , attribuée à la liaison ester. La présence de la bande d'absorption à  $1633\text{cm}^{-1}$  correspondant à la liaison éthylénique (C=C) indique que la polymérisation n'affecte pas la double liaison. Il a également déterminé le degré de polymérisation moyen en nombre ( $DP_n$ ), par chromatographie d'exclusion stérique et montre que le  $DP_n$  peut atteindre des valeurs allant jusqu'à 30. Les analyses DSC ne montrent aucune transition vitreuse et aucune température de fusion, mais seulement un pic exothermique à  $415^\circ\text{C}$  que les auteurs attribuent à la décomposition du polymère.

### ***b) Polymérisation en solution***

Kaneko et al [115,116] décrivent aussi la synthèse du PpCA en utilisant l'anhydride acétique comme solvant et agent de condensation. Ils obtiennent un rendement de 90% après purification. La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) de l'échantillon est estimée à  $8000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Le PpCA obtenu présente un caractère cristal liquide thermotropique observé par microscope optique. Ils mettent en évidence une structure cristalline hexagonale au-dessous de  $215^\circ\text{C}$  et une structure cristalline de type cristal liquide nématique à des températures comprises entre  $215$  et  $280^\circ\text{C}$ . Le PpCA est ainsi revendiqué comme étant un polymère à cristaux liquides biosourcé, confirmant ainsi les études d'Elias. La solubilité de l'homopolymère a été examinée dans différents solvants organiques, et seule le pentafluorophénol permet une solubilisation du

polymère. Des analyses ont été effectuées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) sur deux autres polymères d'acides hydroxycinnamiques, le poly(acide 3-hydroxycinnamique) et le poly(acide caféique), solubles dans le N,N-Diméthylformamide (DMF). Des masses molaires moyennes ( $M_w$ ) de 8000 à 70000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et des indices de dipersité ( $I_D$ ) entre 2 et 2,4, sont rapportés.

Une autre méthode de polymérisation en solution a été étudiée dans la préparation du polymère. La méthode de polycondensation s'inspire de la polymérisation interfaciale entre un dichlorure d'acide et un diol, nommée réaction de Schotten-Baumann (Figure 2.3). L'avantage de cette polymérisation interfaciale provient de l'utilisation de températures comprises entre 0 et 50°C au cours de la réaction. Les monomères sont solubilisés chacun dans une phase. Le diol dans une phase aqueuse basique et le dichlorure d'acide dans une phase organique. Ainsi dans un mélange diphasique, la polymérisation aura lieu à l'interface. Du fait de leur structure, les monomères difonctionnels de type AB, comme les acides *p*-hydroxycinnamiques, ne peuvent évidemment pas être polymérisés à l'interface. Les conditions de réaction ont donc été adaptées pour générer le chlorure d'acide in-situ dans un milieu réactionnel monophasique.



**Figure 2.3: Formation du chlorure d'acide (a), suivie de la réaction de Schotten Baumann (b)**

La polymérisation de l'acide *p*-coumarique par une réaction de condensation à basse température en utilisant le chlorure de thionyle comme activateur des fonctions carboxyliques a été étudiée par Elias. Différents essais ont été menés dans divers solvants en présence ou non d'une base [112,113]. Les polycondensations effectuées en solution (N,N-Diméthylacétamide, DMA), chloroforme ou tétrahydrofurane (THF)) et en présence d'une base (quinoline ou hydrure de sodium) entre 0 et 20°C pendant 25h, présentent de faibles conversions. Par RMN, l'auteur détermine un  $DP_n$  de 31,3. Les thermogrammes du *PpCA* présentent différents endothermes entre 200 et 350°C, attribués aux différentes formes mésogènes des polymères.

Au-delà de 350°C, un pic exothermique est observé. L'auteur l'attribue à la décomposition de l'échantillon.

### 2.1.2 Synthèse de copolymère à partir de l'acide *p*-coumarique

Les études menées sur la synthèse de copolymère à partir de l'acide *p*-coumarique ont été principalement réalisées dans le but d'obtenir des polymères biodégradables présentant des performances mécaniques et thermiques élevées. Différentes voies ont été explorées. La copolymérisation avec d'autres polyesters aliphatiques biodégradables a été la plus étudiée, dans l'objectif d'augmenter les propriétés thermiques et mécaniques et d'élargir ainsi leurs domaines d'application. La plupart des auteurs obtiennent des élastomères biodégradables possédant un caractère cristal liquide qu'ils photo-réticulent ensuite dans le but d'augmenter les propriétés mécaniques.

#### a) Synthèse de copolymères aromatiques

Spiliopoulos et al. [117] ont décrit la synthèse de copolyesters aromatiques en polymérisant deux dérivés aromatiques entre-eux : l'acide *p*-coumarique et l'acide benzoïque à différents ratios molaires (Figure 2.4). La réaction a lieu en présence de chlorure de thionyle en excès, utilisé comme agent activant des fonctions acides carboxyliques à 80°C. Les copolymères obtenus sont ensuite réticulés à 280°C pendant 15h, dans une étuve ventilée sous air.

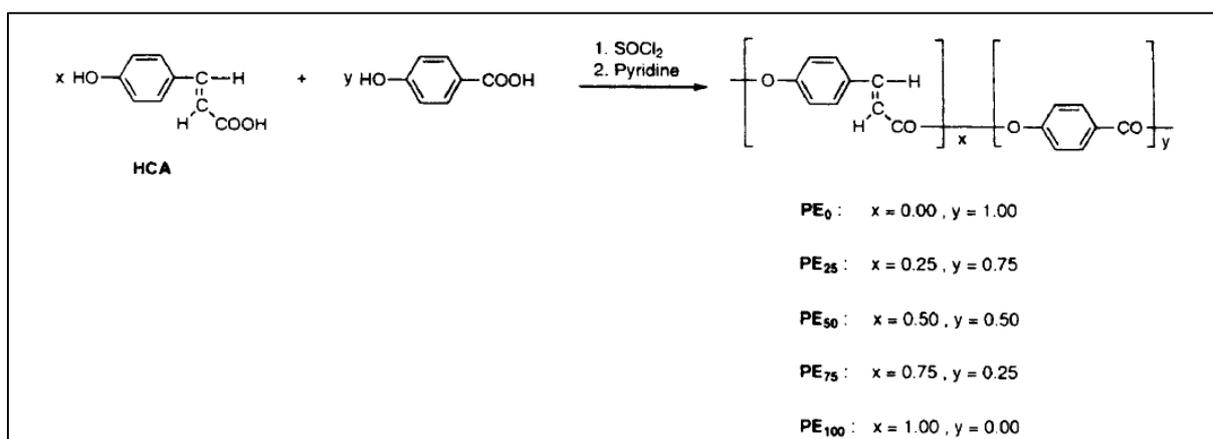


Figure 2.4: Synthèse du copolyester à partir de l'acide *p*-coumarique et de l'acide benzoïque [117]

Cependant, seuls les copolymères contenant uniquement l'acide *p*-coumarique ou l'acide benzoïque ont été analysés de manière détaillée par l'auteur. Pour les ratios intermédiaires, les analyses se résument à des analyses thermiques indiquant une  $T_f$  comprise entre 70 et 150°C et un pic exothermique entre 252 et 285°C, attribué à une réaction de réticulation du fait de la présence de doubles liaisons au sein de l'acide *p*-coumarique. Les copolymères obtenus sont stables thermiquement jusqu'à 383°C sous azote et 368°C sous air pour un ratio de 25% en acide *p*-coumarique.

Prolongeant ses travaux sur la synthèse d'homopolymère d'acide *p*-coumarique, Kaneko et al [118–121] ont préparé des copolymères aromatiques avec l'acide *p*-coumarique et l'acide caféique dans le but d'obtenir des copolymères à caractère cristal liquide. Les conditions de polymérisation sont les mêmes que celles utilisées lors de la synthèse de l'homopolymère de l'acide *p*-coumarique tel que décrite dans le paragraphe 1.2.

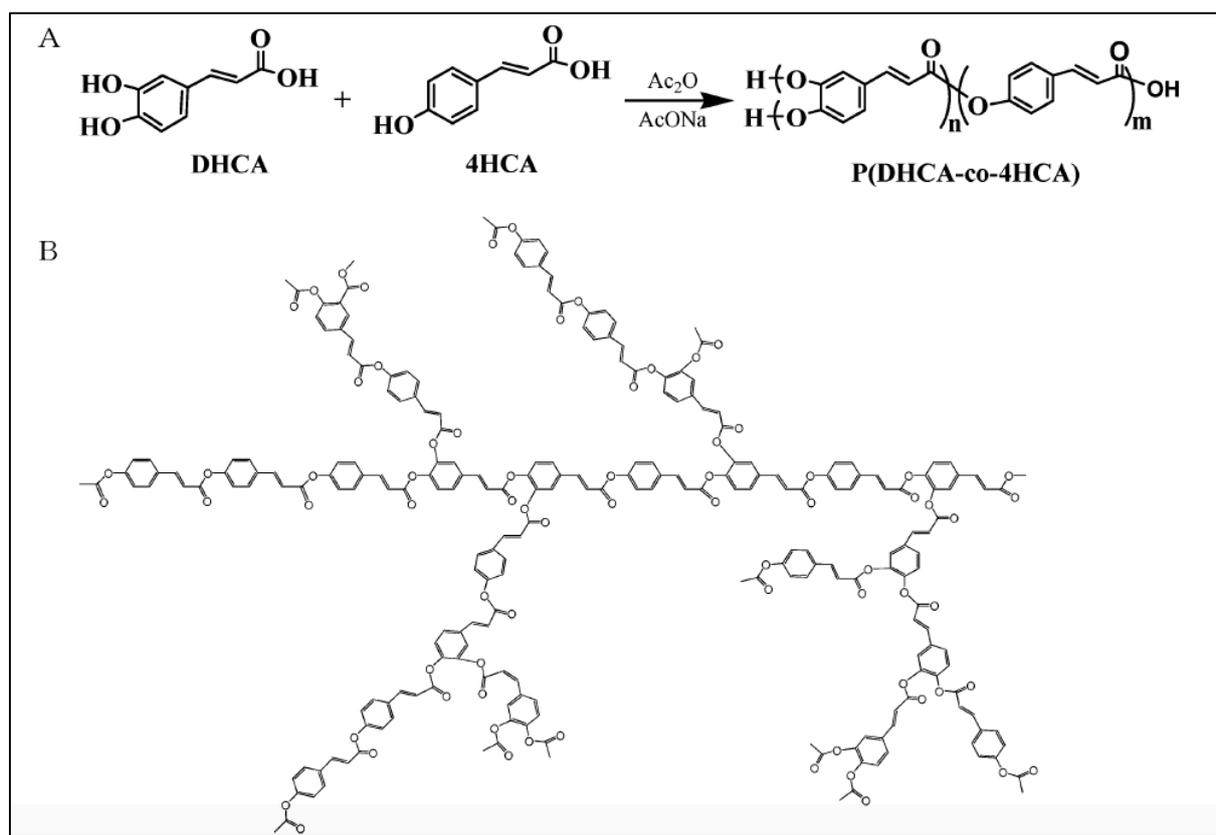
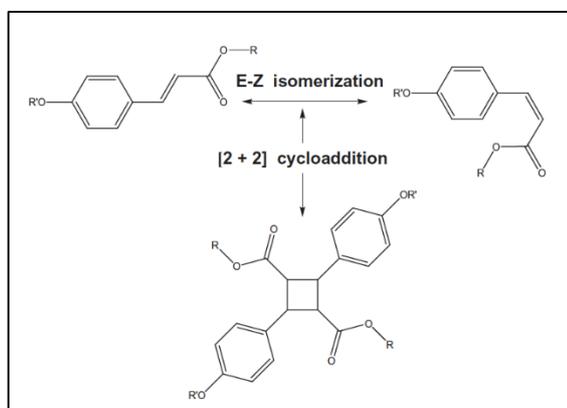


Figure 2.5: Synthèse du copolyester entre l'acide *p*-coumarique et l'acide caféique (a) et représentation du copolymère hyperbranché obtenu (b) [119].

Quels que soient les ratios utilisés, les copolymères obtenus sont solubles dans l'acide trifluoroacétique (TFA) et dans le DMF, et possèdent des masses molaires moyennes élevées, comprises entre  $1,8 \times 10^4$  et  $4,4 \times 10^4$  g.mol<sup>-1</sup>. Selon la teneur en acide *p*-coumarique, la  $T_g$  des copolymères varie entre 115 et 169°C et la  $T_f$  entre 220 et 260°C. A l'aide d'un microscope optique polarisé, une phase cristalline liquide de type nématique est observée pour la plupart des échantillons. Les analyses mécaniques montrent que ces matériaux sont très rigides et présentent un module de Young (E) compris entre 7,6 et 16GPa. Les analyses thermiques montrent que les copolymères se décomposent à partir de 300°C. Par la suite, les copolymères ont été réticulés par irradiation UV engendrant la formation de cycles de type cyclobutane au sein du matériau (Figure 2.6).



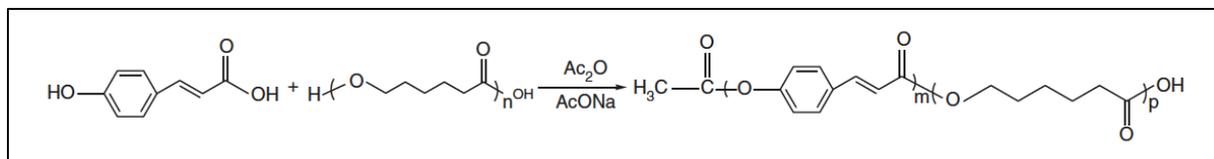
**Figure 2.6: Cycloaddition des groupements cinamoyles entre deux acide *p*-coumarique [120]**

Une dégradation thermique plus rapide avec les échantillons réticulés et une légère augmentation du module de Young (E) jusqu'à 19GPa sont mis en évidence. Suite aux propriétés qu'ils obtiennent, les auteurs proposent une utilisation de ces matériaux dans les domaines de l'automobile ou encore dans les appareillages électroniques.

### ***b) Synthèse de copolymères aromatiques/ aliphatiques***

L'incorporation de segments aliphatiques dans la chaîne de polyester aromatique a été étudiée dans l'objectif d'apporter de la souplesse au matériau et d'améliorer la biodégradabilité du polymère obtenu. Le poly( $\epsilon$ -caprolactone) et l'acide lactique sont les segments les plus étudiés dans la littérature en co-polymérisation avec les dérivés de l'acide cinnamique.

Li and al [122] ont synthétisé un copolymère à partir de l'acide *p*-coumarique et du poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL). La polymérisation a été effectuée à 200°C pendant 6h dans le but d'améliorer les propriétés du PCL (Figure 2.7).



**Figure 2.7: Synthèse du copolyester à partir l'acide *p*-coumarique et le poly( $\epsilon$ -caprolactone)[122].**

Des copolymères avec des masses molaires moyennes comprises entre  $0,7 \times 10^4$  et  $10 \times 10^4$  g.mol<sup>-1</sup> ont été obtenus. La formation du polymère a été prouvée par spectroscopie FTIR. La présence de la bande d'absorption à 1732 cm<sup>-1</sup> a en effet été attribuée à la fonction ester. Les analyses DSC indiquent une seule T<sub>g</sub>, comprise entre 56 et 60°C, et une T<sub>f</sub> de l'ordre de 220°C. La T<sub>g</sub> diminue lorsque que la teneur en PCL augmente. La cristallinité des copolymères a été caractérisée par la diffraction des rayons X (DRX), montrant trois pics de diffraction à 18,6°, 21,4° et 23,7°. La réticulation des échantillons sous irradiation UV à une longueur d'onde égale à 320nm a été suivie par spectroscopie UV-Vis. La diminution de la bande d'absorption à 306 nm, attribué à la fonction cinnamoyle, indique que le phénomène de réticulation a bien lieu. Il est mis en évidence que le degré de réticulation diminue lorsque que la teneur en acide *p*-coumarique diminue. L'effet de la réticulation sur la stabilité thermique, la mouillabilité et la biodégradabilité du matériau formé a ensuite été étudié. Une diminution de la température de dégradation, une biodégradation ralentie et une augmentation de l'hydrophobie avec la réticulation sont observées.

Matsusaki [123] s'est intéressé à la synthèse de copolyesters entre l'acide *p*-coumarique et l'acide D,L lactique (DLLA). Deux voies de synthèses ont été utilisées : l'une en solution avec l'anhydride acétique, et l'autre dite en masse (Figure 2.8). Dans les deux cas la polymérisation s'effectue à 200°C. Pour l'étude, une série de copolymères est synthétisée en faisant varier le ratio molaire entre les deux monomères et la durée de réaction.

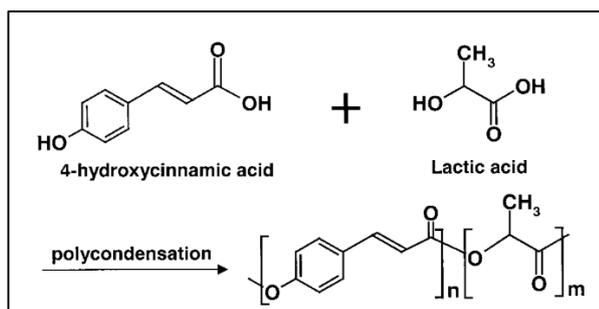


Figure 2.8: Synthèse du copolymère entre l'acide *p*-coumarique et l'acide D-L lactique [123].

Les copolymères obtenus par la polymérisation en masse présentent une forte coloration brune qu'il attribue à la dégradation de l'acide *p*-coumarique. Les analyses SEC des échantillons indiquent des masses molaires moyennes en nombre situées entre 3000 et 5000 g.mol<sup>-1</sup>.

Les copolyesters obtenus par la polymérisation en solution sont de couleur blanche et ne sont pas solubles dans les solvants organiques usuels. Leur caractérisation est brièvement commentée. Les tests de biodégradabilité des copolymères effectués dans une solution tampon à 37°C montrent que échantillons sont sensible à l'hydrolyse.

Jin et al [124] décrivent la synthèse d'un terpolymère entre l'acide *p*-coumarique, l'acide benzoïque et l'acide glycolique dans un rapport molaire de 28,5 /43 / 28,5 (Figure 2.9). La polymérisation s'effectue en présence d'anhydride acétique à 200-220°C, sous vide, pendant des temps de réaction variant de 2h à 20h. Les rendements obtenus varient entre 85 et 95%.

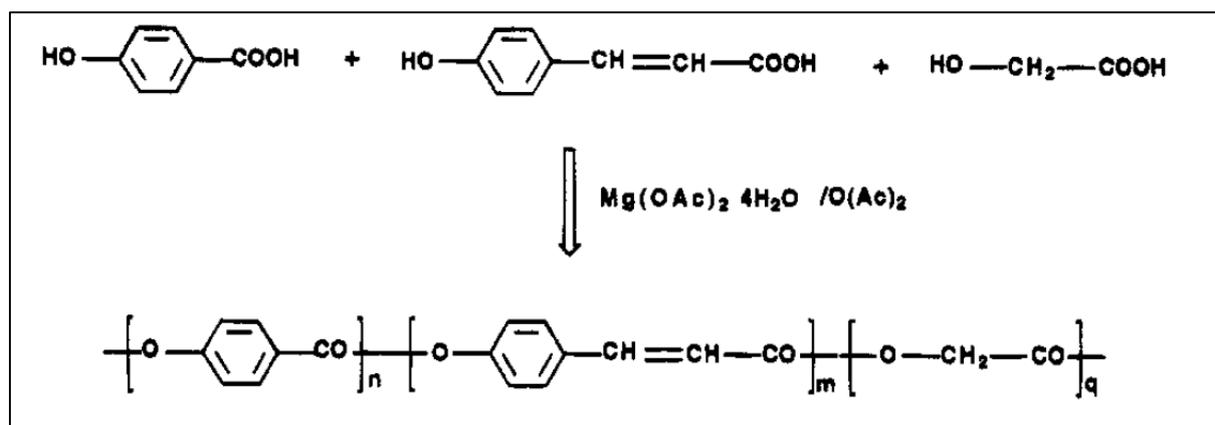


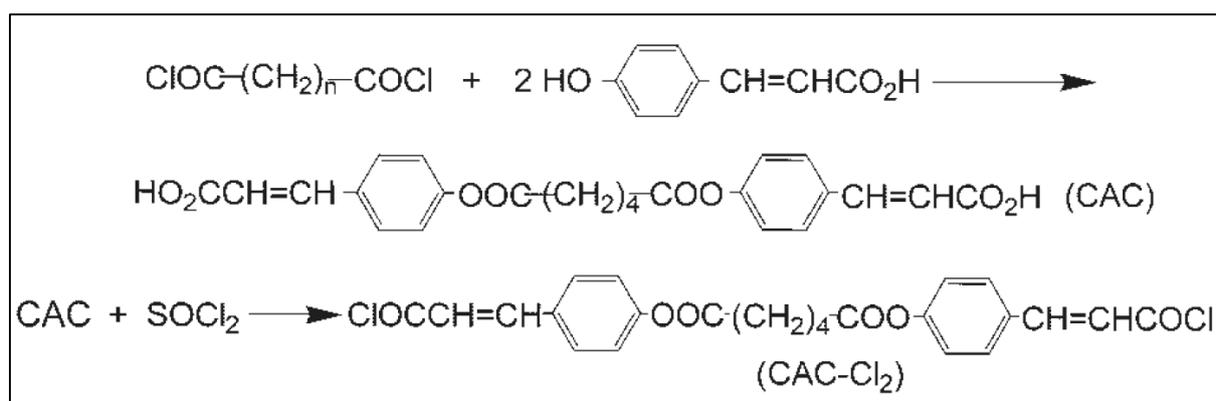
Figure 2.9: Synthèse du terpolymère entre l'acide *p*-coumarique, l'acide benzoïque et l'acide glycolique [124].

Les terpolymères présentent une  $T_g$  variant entre 60 et 80°C et une  $T_f$  à 150°C que les auteurs attribuent à une transition de phase cristal liquide/phase nématique. Les analyses thermogravimétriques montrent une décomposition du matériau à partir de 300°C. Les auteurs suspectent une réticulation lors de la polymérisation quand celle-ci est réalisée à plus de 220°C. Ils supposent que cette réticulation se produit sur la double liaison des unités hydroxycinnamiques. Les tests de biodégradabilité en milieu tampon à pH 10 et 7, et à 37°C et 60°C, respectivement, suggèrent que l'incorporation de l'acide glycolique entraîne un accroissement du caractère hydrophile, rendant les terpolymères plus sensibles à l'hydrolyse.

**c) Synthèse de copolymères à partir de dérivés de l'acide *p*-coumarique**

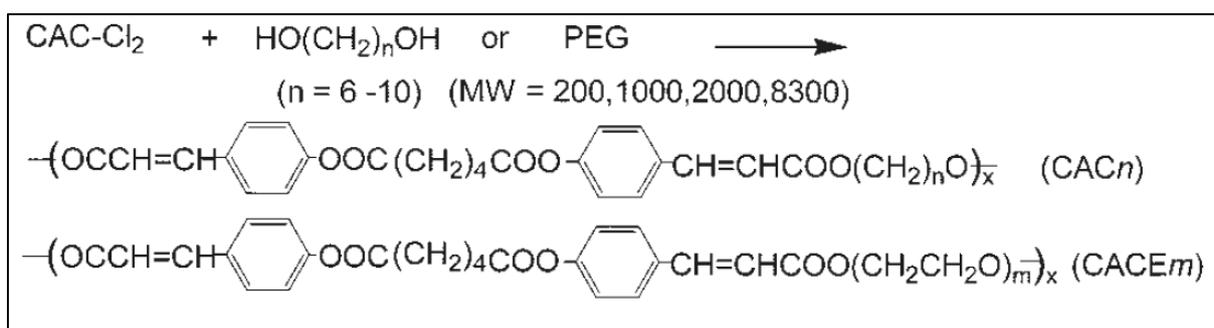
Les difficultés rencontrées lors de la polymérisation des dérivés d'acides hydroxycinnamiques viennent principalement de la faible réactivité des fonctions phénols pendant l'étape d'estérification. Pour contourner ce problème, certains auteurs proposent de modifier les acides hydroxycinnamiques en estérifiant ou étherifiant la fonction phénol.

Nagata et al [125,126] proposent d'améliorer la réactivité de l'acide *p*-coumarique en synthétisant un diacide constitué de deux unités d'acide *p*-coumarique reliées entre elles par un segment ester présentant des groupements aliphatiques. Le diacide est préparé dans un premier temps par condensation du dichlorure d'adipoyl avec deux équivalents d'acide *p*-coumarique, puis le produit formé est transformé en dichlorure d'acide par l'action du chlorure de thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ) (Figure 2.10).



**Figure 2.10: Préparation du monomère diacide à partir de l'acide *p*-coumarique et un acide adipique [125].**

A partir de ce dichlorure d'acide (CAC-Cl<sub>2</sub>), l'auteur synthétise des copolymères avec des diols aliphatiques de longueurs de chaînes variables ou encore avec des polyesters de différentes masses molaires tels que le poly (ε-caprolactone) (PCL) et le polyéthylène glycol (PEG). Les copolymères obtenus entre le dichlorure d'acide et une série de diols aliphatiques, CAC-diols, (n=6 à 10) ou une série de PEG, CAC-PEG, (M<sub>n</sub>: 200, 1000, 2000 et 8300g.mol<sup>-1</sup>) (Figure 2.11) sont solubles dans les solvants organiques usuels tels que le chloroforme ou le DMSO [125].



**Figure 2.11: Synthèse du copolymère entre le diacide d'acide *p*-coumarique et un diol aliphatique ou le poly (éthylène glycol) [125]**

Les analyses SEC indiquent des M<sub>n</sub> compris entre 0,2x10<sup>4</sup> et 3,2x10<sup>4</sup> g.mol<sup>-1</sup> pour les copolymères CAC-diols et entre 5x10<sup>4</sup> et 10x10<sup>4</sup> g.mol<sup>-1</sup> pour les copolymères CAC-PEG. Ils constatent que la longueur des diols aliphatiques et le Mn des polyesters influencent les propriétés thermiques des copolymères obtenus. Pour la série CAC-diol, les valeurs de T<sub>g</sub>, comprises entre 25 et 35°C, augmentent tandis que les valeurs de T<sub>f</sub>, comprises entre 160 et 180°C, diminuent avec l'augmentation de la taille des segments diols. Pour les échantillons CAC-PEG, les valeurs de T<sub>g</sub> (- 8 à -70°C) et de T<sub>f</sub> (44 à 58°C) diminuent quand la Mn du PEG utilisé augmente.

La biodégradabilité des copolymères a été évaluée dans une solution tampon phosphatée, à 37°C, en présence d'une lipase. Les copolymères CAC-diols restent intacts jusqu'à 5 jours avant de se dégrader tandis que les copolymères CAC-PEG sont rapidement dégradés, avec une perte de 40 à 70% en masse.

Les essais de réticulation réalisés sur les précédents copolymères ont été initiés par irradiation à l'aide d'une lampe à mercure à une longueur d'onde supérieure à 280nm et à température ambiante. Les copolymères réticulés deviennent alors insolubles dans les solvants organiques classiques. L'efficacité de la réticulation est mise en évidence par spectroscopie

UV-Vis et FTIR. La diminution de l'intensité de la bande d'absorption UV située à 279nm et attribuée au groupement cinnamoyle, est mise en évidence au cours du temps, traduisant le phénomène de réticulation. Par FTIR, la diminution des bandes d'absorption à 1638 et 1320  $\text{cm}^{-1}$ , associées à la double liaison du groupement cinnamoyle, et le déplacement de 23 $\text{cm}^{-1}$  de la bande ester à 1732  $\text{cm}^{-1}$ , du fait de la perte de conjugaison, confirme la réticulation. D'autre part, au cours de cette étude, il est mis en évidence que la réticulation semble être plus rapide pour les copolymères CAC-diols où une chute de 90% de l'absorbance à 276nm au bout de 16 minutes d'irradiation est observée contre une diminution de 60 à 80% pour les copolyesters CAC-PEG au bout de 320 minutes. Des tests de traction ont été réalisés sur les copolymères avant et après photo-réticulation. Pour les échantillons non réticulés, le module de Young  $E$  et l'élongation diminue avec l'incorporation du PEG. La réticulation, étudiée sur le copolymère CAC<sub>6</sub>-PEG<sub>2000</sub>, engendre une augmentation du module de Young dans les premiers temps de l'irradiation, passant de 6 à 15 MPa puis celui-ci diminue pour atteindre 9MPa

Dans la poursuite de ces études, Nagata a synthétisé un terpolymère à partir du dichlorure d'acide précédemment décrit, de l'acide 1,6 hexanediol et du PEG de  $M_n$  variable ( $M_n$  : 1000, 2000 et 8300  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [127]. Les thermogrammes DSC des terpolymères montrent une  $T_g$  allant de -39 à -63°C, une  $T_c$  allant de -9 à -51°C due à la présence du PEG et de deux  $T_f$ , la plus basse allant de -14 et 50°C, attribuée au PEG, et la plus haute située entre 133 et 176°C, due à la partie CAC. D'autre part, l'étude montre que la  $T_g$  diminue quand la teneur en PEG augmente et la présence de deux  $T_f$  suppose l'obtention d'un terpolymère à blocs.

La copolymérisation du dichlorure d'acide avec le PCL de masse molaire variable (1250, 2000, 3000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) donne des copolymères de masses molaires moyennes comprises entre  $6,7 \times 10^4$  et  $7,4 \times 10^4$   $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  [126]. La réticulation des groupements cinnamoyles conduit à une diminution de la  $T_f$  et une augmentation de la stabilité thermique.

Toujours dans la continuité de dissimiler la fonction phénol, Li et al [128] décident de préparer un monomère de type diacide à partir de deux acides *p*-coumariques reliés entre eux par étherification à l'aide d'un segment diol. La synthèse d'une série de copoly(éther-ester)s semi-aromatiques contenant des unités cinnamoyles et une série de diols aromatiques tels que le bisphénol (Figure 2.12) est réalisée en présence de chlorophosphate de diphenyle et du chlorure de lithium (LiCl) solubilisé dans la pyridine à 120°C pendant 3h.

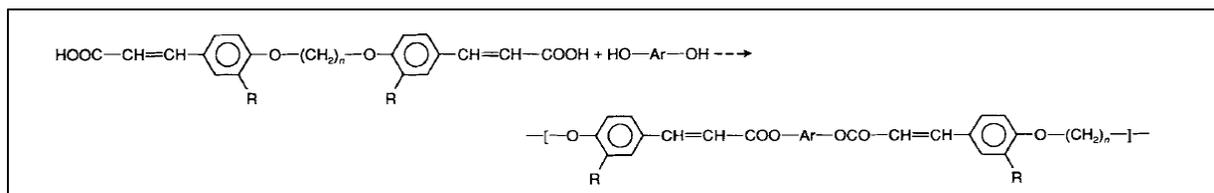
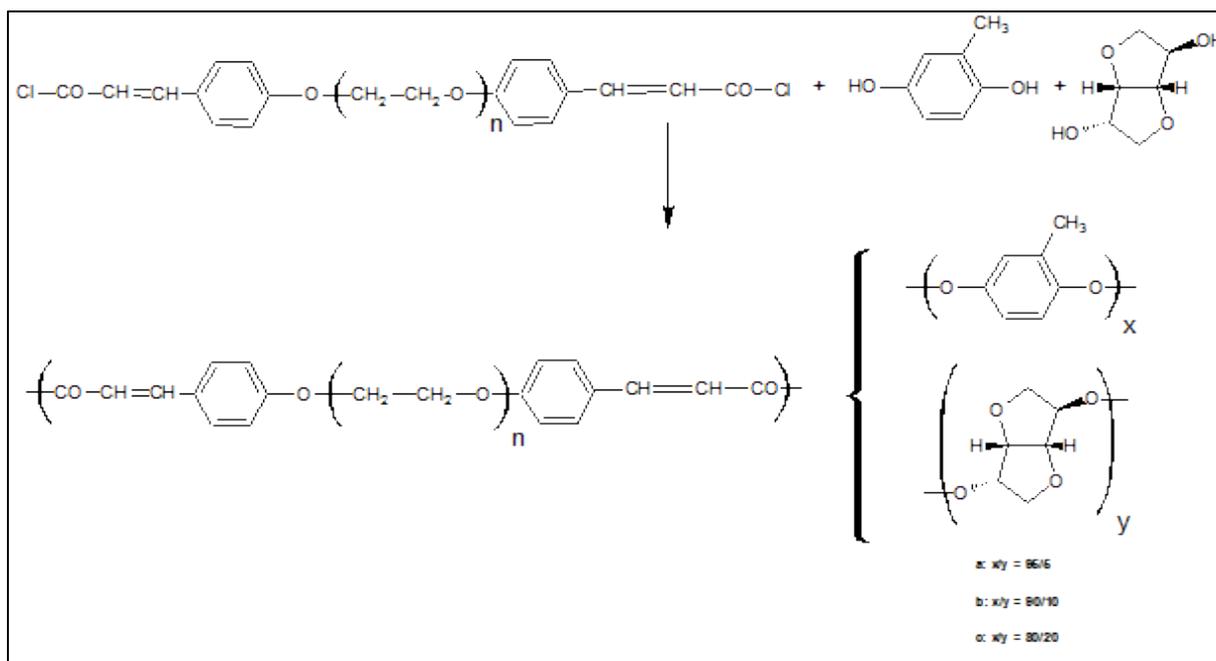


Figure 2.12: Synthèse entre un diacide d'acide *p*-coumarique et un bisphénol [128].

Les copolymères synthétisés présentent tous un caractère cristal liquide thermotrope de type smectique ou nématique entre 150°C et 320°C. Ces copolymères obtenus ont été réticulés pendant 5 minutes à 120°C par irradiation UV à une longueur d'onde égale à 350nm. Seules des analyses DSC ont été effectuées sur les copolymères réticulés, où il est observé une disparition de la  $T_f$ , qui était présente dans les copolymères non-réticulés, confirmant ainsi que la réticulation a bien eu lieu.

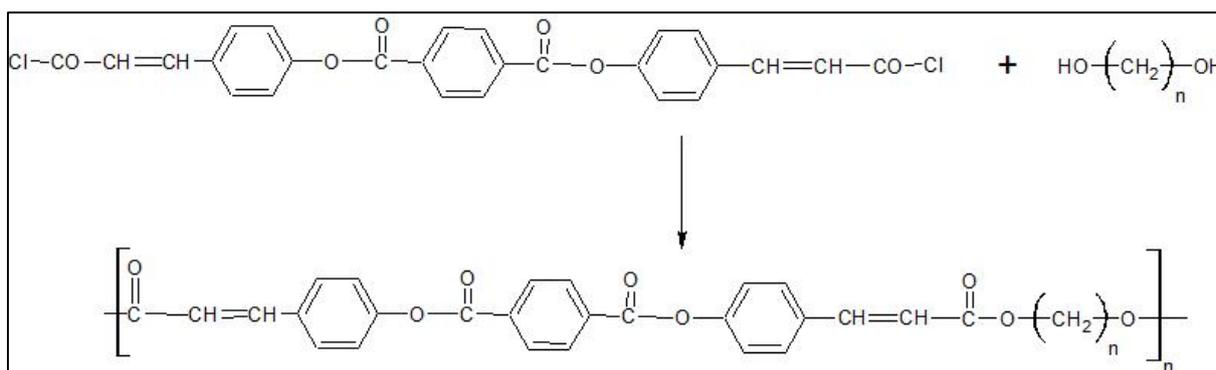
Changhing et al [129] ont, quant à eux, synthétisé une série de copolymères entre une série de diacides dérivés de l'acide *p*-coumarique contenant un segment aliphatique compris entre 2 et 12 carbones, et une série de PEG de masse molaire variable. Les polymères obtenus après 28h à reflux dans l'acétonitrile sont de faible masse molaire moyenne ( $M_n = 2100-2600\text{g/mol}$ ). Les polymères, solubles dans les solvants organiques usuels tels que l'acétone, le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou le THF, présentent un caractère amphiphile pouvant s'auto-assembler en milieu aqueux en formant des micelles sphériques de 400 à 600nm de diamètre. Possédant aussi des propriétés d'absorption UV, leur utilisation peut présenter un intérêt dans les applications cosmétiques et pharmaceutiques.

Sapich et al [130] ont synthétisé des copolymères entre le dichlorure d'acide *p*-coumarique et un mélange d'isosorbide et de méthylhydroquinone, dans l'objectif d'obtenir des polymères à caractère cristal liquide cholestérique photo-réticulable. Lors de la préparation des diacides, 2 unités d'acide *p*-coumarique sont étherifiées avec un segment di, tri ou tétraéthylène glycol (Figure 2.13). Les auteurs ont étudié l'influence de la taille des segments diols et du ratio molaire du mélange isosorbide/méthylhydroquinone sur les propriétés thermiques des matériaux obtenus. Une forte diminution de la  $T_g$  est observée pour les copolymères contenant le tétraéthylène glycol comme segment diol, lorsque la teneur en isosorbide augmente.



**Figure 2.13: Synthèse du copolyester à partir du diacide et d'un mélange isosorbide/ méthylhydroquinone**

Navarro et al [131] ont pour leur part préparé des dichlorures d'acides à partir de deux molécules d'acide *p*-coumarique reliées entre-elles par une molécule d'acide téréphtalique. Les dichlorures d'acides sont polymérisés avec des diols aliphatiques dans le diphenyléther à 200°C pendant 2h (Figure 2.14). Cependant, seules des analyses DSC sont réalisées sur les copolymères, où est notée une  $T_f$  comprise entre 249 et 330°C, et une décomposition thermique à partir de 400°C.



**Figure 2.14: Synthèse du copolyester entre le diacide et des espaceurs diols aliphatiques de longueur variable**

Haddleton et al [132] utilise le diacide dans le but de synthétiser un copolymère à caractère cristal liquide possédant des sites potentiels de réticulation. Ils préparent un diacide

d'acide *p*-coumarique relié par une liaison éther contenant des unités siloxanes puis synthétisent et réticulent un copolymère à partir du diacide et du 1,4 cyclohexanediol.

### **2.1.3 Conclusion**

Différents modes de préparation de l'homopolymère dérivés de l'acide *p*-coumarique sont rapportés dans la littérature. Ces polymères présentent une stabilité thermique élevée. Cependant la caractérisation physicochimique de cet homopolymère se limite pour la plupart des cas à l'analyse des propriétés thermiques.

L'utilisation de l'acide *p*-coumarique dans la synthèse de copolymères en association avec des monomères aromatiques et/ou aliphatiques conduit à l'obtention de matériaux combinant à la fois les propriétés mécaniques et thermiques des polymères aromatiques avec les propriétés de biodégradabilité des polyesters aliphatiques. De plus, la conservation de l'insaturation au cours de la polymérisation permet d'envisager leur réticulation après la synthèse conduisant généralement à une amélioration des propriétés mécaniques du matériau.

Ainsi, au cours de notre étude, nous nous intéresserons à la préparation d'une part de l'homopolymère d'acide *p*-coumarique et d'autre part à la synthèse de copolymères dérivés de l'acide *p*-coumarique. La synthèse du poly(acide *p*-coumarique) a été réalisée dans un premier temps dans le but d'approfondir les résultats décrits dans la littérature en matière de caractérisation physico-chimique du polymère. Dans un second temps, nous décrirons la synthèse de nouveaux copolyesters à partir de l'acide 4-carbométhoxycoumarique issu de l'acide *p*-coumarique. La structure et les propriétés thermiques des nouveaux poly(ester-éther)s seront étudiées dans le but d'évaluer leurs applications potentielles. Par l'utilisation de différents diols au cours de la copolymérisation, nous étudierons aussi l'influence de la structure du diol sur les propriétés physico-chimiques des nouveaux copolymères synthétisés.

## 2.2 Section Expérimentale

### 2.2.1 Matériel et Réactifs

Les produits chimiques utilisés durant cette étude sont répertoriés dans le Tableau 2-1, et sont utilisés tels que reçus, sans étape de purification.

Tableau 2-1 Récapitulatif des produits chimiques utilisés

Produits	Fournisseurs
2,3-butanediol, 98%	Fisher Scientific
Acétate de sodium anhydre, 99%	Alfa Aesar
Acide chlorhydrique, 37,5%	VWR
Acide chloroacétique, 98%	Fisher Scientific
Acide <i>p</i> -coumarique	Chemical Point
Anhydride acétique, Normapur	VWR
Diéthylène glycol, 98%	Fisher Scientific
Diméthylsulfoxyde d6, 99,80%	VWR
Ethanol absolu	VWR
Éthylène glycol, 98%	Fisher
Méthanol, Rectapur	VWR
Phosphate de sodium, 96%	Sigma Aldrich
Trioxyde d'antimoine, 99%	Alfa Aesar

### 2.2.2 Procédure de polymérisation

#### a) Synthèse de l'homopolymère

Dans un réacteur en verre de 100ml, muni d'un agitateur mécanique, d'une entrée d'azote et d'une sortie pour effectuer le vide raccordé à un piège à froid, sont introduits 5g (0,030 mol) d'acide *p*-coumarique, 20ml (0,21mol) d'anhydride acétique et 266 mg d'acétate de sodium (soit 1% en masse totale). Le milieu réactionnel est chauffé à 160 °C, à l'aide d'un bain d'huile, sous agitation et flux d'azote pendant 2h. Puis le milieu réactionnel est chauffé à 180°C, pendant 1h, sous vide afin d'éliminer l'anhydride acétique en excès et l'acide acétique formé au cours de la réaction, ensuite récupérés dans un piège à froid. L'étape de polymérisation se poursuit à 220°C pendant 4h sous vide. Un produit marron est récupéré. Il est lavé au méthanol à l'aide d'un Soxhlet pendant 24h afin d'éliminer les réactifs résiduels. Le produit formé est séché sous vide à 50°C, pendant 24 à 48h avant d'être analysé.

#### b) Synthèse de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique

Dans un ballon tricol de 150ml, sont introduits 5g d'acide *p*-coumarique (0,030 mol) et 15ml d'une solution de NaOH à 6,5M. Le milieu réactionnel est chauffé à 50°C pendant 15h,

sous agitation. Sont ensuite ajoutés goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule de coulée, 5ml d'une solution d'acide chloroacétique à 3,2M. Puis la solution est chauffée à reflux pendant 15h, sous agitation vigoureuse. A la fin de la réaction, le chauffage et l'agitation sont arrêtés et le précipité obtenu filtré à chaud et solubilisé dans 100ml d'eau distillée. La solution initialement très basique (pH 13), est acidifié à l'aide d'une solution de HCl à 3M jusqu'à obtenir un pH de 4. Un précipité blanc apparaît. Ce solide blanc est filtré et lavé avec 100ml d'un mélange eau/éthanol (30/70), puis séché à 50°C sous vide pendant 72h (rendement 70-75%).

### ***c) Synthèse des copolyesters***

La synthèse des différents copolyesters s'effectue dans un réacteur en verre muni d'une entrée d'azote, d'une sortie permettant la mise sous vide du réacteur et d'un agitateur mécanique. Le réacteur est préalablement purgé par un flux d'azote à température ambiante pendant 45 minutes afin d'éliminer l'oxygène résiduel. Sont ensuite introduits dans le réacteur 2,5g d'acide 4-carboxyméthoxycoumarique, cinq équivalences en diols et 1% en masse en Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, choisit comme catalyseur. La synthèse se déroule en deux étapes. Elle commence par une réaction d'estérification réalisée à 160°C pendant 4h, sous flux d'azote, puis à 180°C pendant 2h. A la fin de cette étape, la température est fixée à 190°C et le réacteur est placé sous vide dans le but d'éliminer les diols résiduels. La réaction d'estérification est suivie par une réaction de polycondensation réalisée à 220°C pendant 2h sous une pression réduite. Le polymère obtenu ne subit aucune étape de purification.

## **2.2.3 Techniques de caractérisation**

### ***a) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier***

Les spectres IR sont enregistrés dans la gamme spectrale 400-4000cm<sup>-1</sup>, à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer (Spectrum two) piloté par le logiciel Spectrum 10. Les analyses sont réalisées avec un module ATR mono-réflexion (cristal diamant). Afin de minimiser le signal correspondant au bruit, les spectres présentés sont le résultat de l'accumulation de 100 scans réalisés avec une résolution de 2cm<sup>-1</sup>.

### ***b) Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire du carbone à l'état solide et du proton à l'état liquide***

Les mesures en RMN <sup>13</sup>C sont réalisées sur un spectromètre Bruker Avance 400 avec une sonde 4mm opérant à 400,5MHz (9,4T) avec découplage dipolaire (DD) et en rotation à

l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) à 10KHz. Les mesures sont réalisées à une fréquence de 100,6MHz avec une polarisation croisée (CP)<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C (temps de contact 1ms). Un délai de 5s est accordé entre chaque impulsion. Les spectres sont le résultat de l'accumulation de 25 à 10240 scans selon l'échantillon. La référence utilisée pour les déplacements chimiques est la glycine.

Les expériences RMN <sup>1</sup>H liquide sont réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker à 300MHz. Les échantillons ont été solubilisés à 10mg/ml dans le DMSO-d<sub>6</sub> utilisé également comme référence ( $\delta = 2,5\text{ppm}$ ) pour les déplacements chimiques. Les spectres sont le résultat de l'accumulation de 8 scans.

### ***c) Analyse enthalpique différentielle***

Les analyses enthalpiques différentielles (DSC) de l'homopolymère et des copolymères ont été réalisées sur un appareil de marque Perkin- Elmer. 5mg d'échantillon sont placés dans un creuset en aluminium scellé. Le programme de température consiste à chauffer le matériau de 0 à 400°C, pour l'homopolymère d'acide *p*-coumarique, et de 0 à 250°C, pour les copolymères, à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous flux azote fixé à 50ml/min.

### ***d) Analyse ThermoGravimétrique***

Les analyses thermogravimétriques (ATG) de l'homopolymère et des copolymères ont été effectuées sur un appareil de chez TA instrument (TGA Q5000 IR), sous azote avec un débit de 100ml/min. 15mg d'échantillon sont placés dans un creuset en alumine. L'échantillon est chauffé à 10°C/min de 50 à 800°C.

Les analyses thermogravimétriques couplées avec un spectromètre infrarouge (ATG-FTIR) sont effectuées à partir du même appareil ATG décrit précédemment couplé avec un spectromètre Thermo Scientific Nicolet. Les spectres FTIR sont enregistrés dans la gamme spectrale de 400-4000cm<sup>-1</sup>. Les spectres présentés sont le résultat de l'accumulation de 8 scans réalisés avec une résolution de 4cm<sup>-1</sup>.

### ***e) Diffractométrie des Rayons X***

L'évolution des structures cristallines des échantillons a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes DRX sont enregistrés sur une gamme d'angle 2 $\theta$  allant de 5 à 60° sur un diffractomètre Bruker AXS fonctionnant à 40keV et 25mA en configuration 2 $\theta$ / $\theta$ . Un pas de 0,02° est utilisé, de même qu'un intervalle de temps de 2s. La base de données

ICSD regroupant les diffractogrammes de nombreux composés sert à l'analyse des phases cristallines des spectres.

## 2.3 Résultats et discussion

### 2.3.1 Synthèse et caractérisation de l'homopolymère d'acide *p*-coumarique

L'homopolymère a été obtenu par la polymérisation en présence d'anhydride acétique de l'acide *p*-coumarique telle que décrite dans le paragraphe 2.2.2. L'objectif de cette partie de l'étude est de caractériser le polymère obtenu (Figure 2.15).

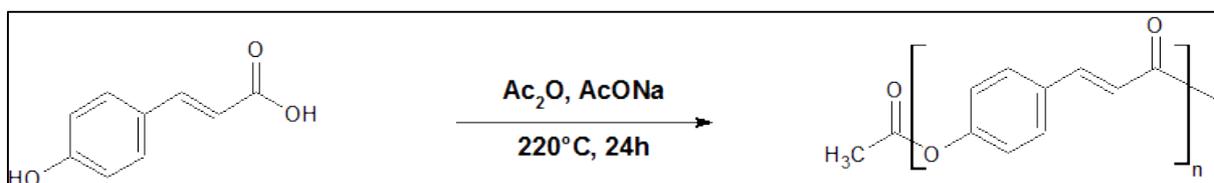


Figure 2.15: Polycondensation de l'acide *p*-coumarique en présence de l'anhydride acétique

#### a) Caractérisation par Spectroscopie FTIR

La structure chimique de l'homopolymère a, dans un premier temps, été analysée par spectroscopie FTIR. La Figure 2.16 montre les spectres de l'acide *p*-coumarique et de l'homopolymère. Les attributions des principales bandes d'absorption sont regroupées dans le Tableau 2-2.

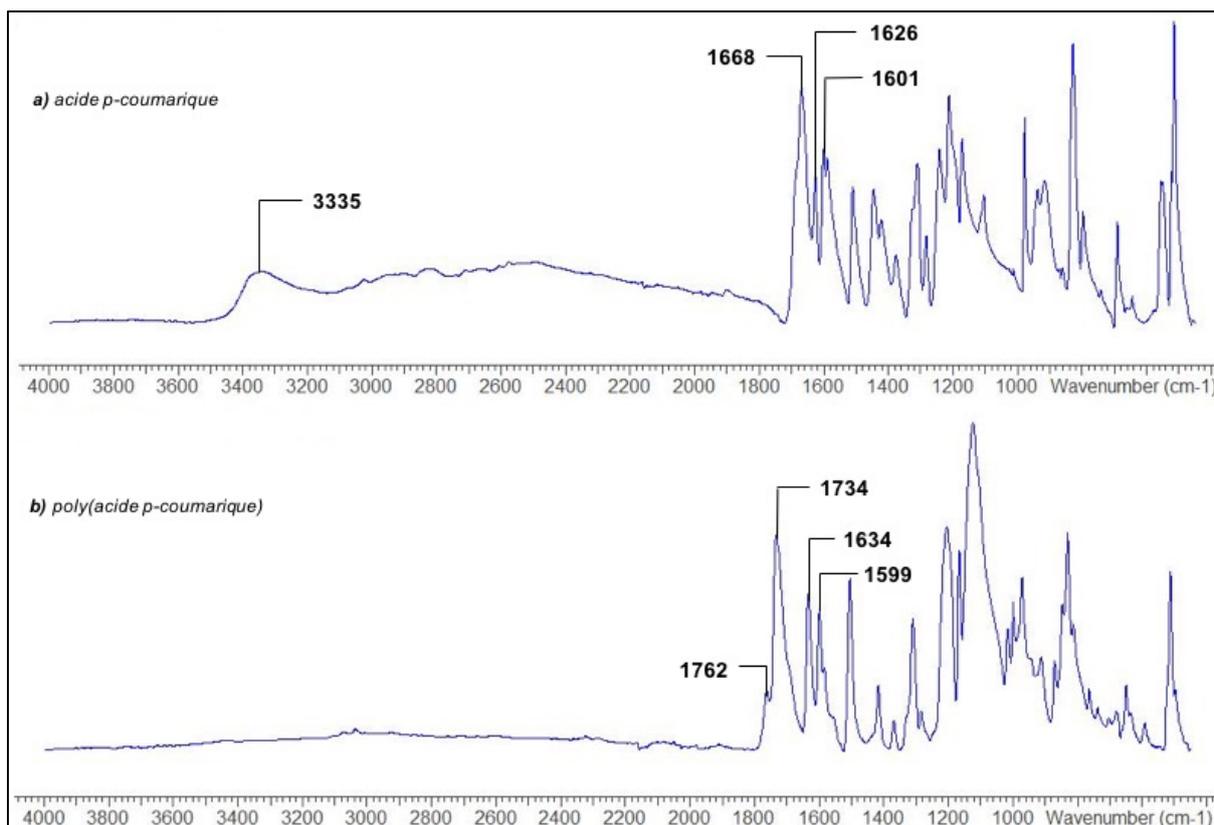


Figure 2.16: Spectres FTIR de a) l'acide *p*-coumarique et b) du poly(acide *p*-coumarique)

Tableau 2-2: Attribution des principales bandes FTIR caractéristiques de l'acide *p*-coumarique et du poly(acide *p*-coumarique)

Attributions	Bandes d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	
	Poly(acide <i>p</i> -coumarique)	Acide <i>p</i> -coumarique
OH (phénol)	-	3335
C=O (anhydride)	1762	-
C=O (ester)	1734	-
C=O (acide)	-	1668
C=C	1634	1626
C=C (aromatique)	1599	1601

La polymérisation est mise en évidence par l'apparition et la disparition de certaines bandes d'absorption caractéristiques de l'acide *p*-coumarique. En effet, la disparition des bandes à 1668 cm<sup>-1</sup> et à 3335 cm<sup>-1</sup>, correspondant au groupement carbonyle de l'acide et à l'hydroxy du phénol respectivement sur le spectre du polymère, laisse supposer que la réaction a bien eu lieu. L'apparition des bandes d'absorption à 1734 et à 1761 cm<sup>-1</sup>, attribuées aux carbonyles de la liaison ester et du groupement anhydride met en évidence la formation du polyester. La disparition de la bande d'absorption à 1668 cm<sup>-1</sup> au profit de la bande d'absorption

à  $1734\text{cm}^{-1}$  laisse supposer que la conversion des acides en esters est totale. La bande d'absorption à  $1634\text{cm}^{-1}$ , attribuée à la liaison éthylénique (C=C), restée présente sur le spectre FTIR du polymère, indique que l'insaturation de la chaîne carbonée n'est pas affectée lors de la polymérisation. Ces résultats sont en accord avec ceux reportés dans la littérature.

**b) Caractérisation par spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  à l'état solide**

La Figure 2.17 représente les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  à l'état solide de l'acide *p*-coumarique et de l'homopolymère synthétisé.

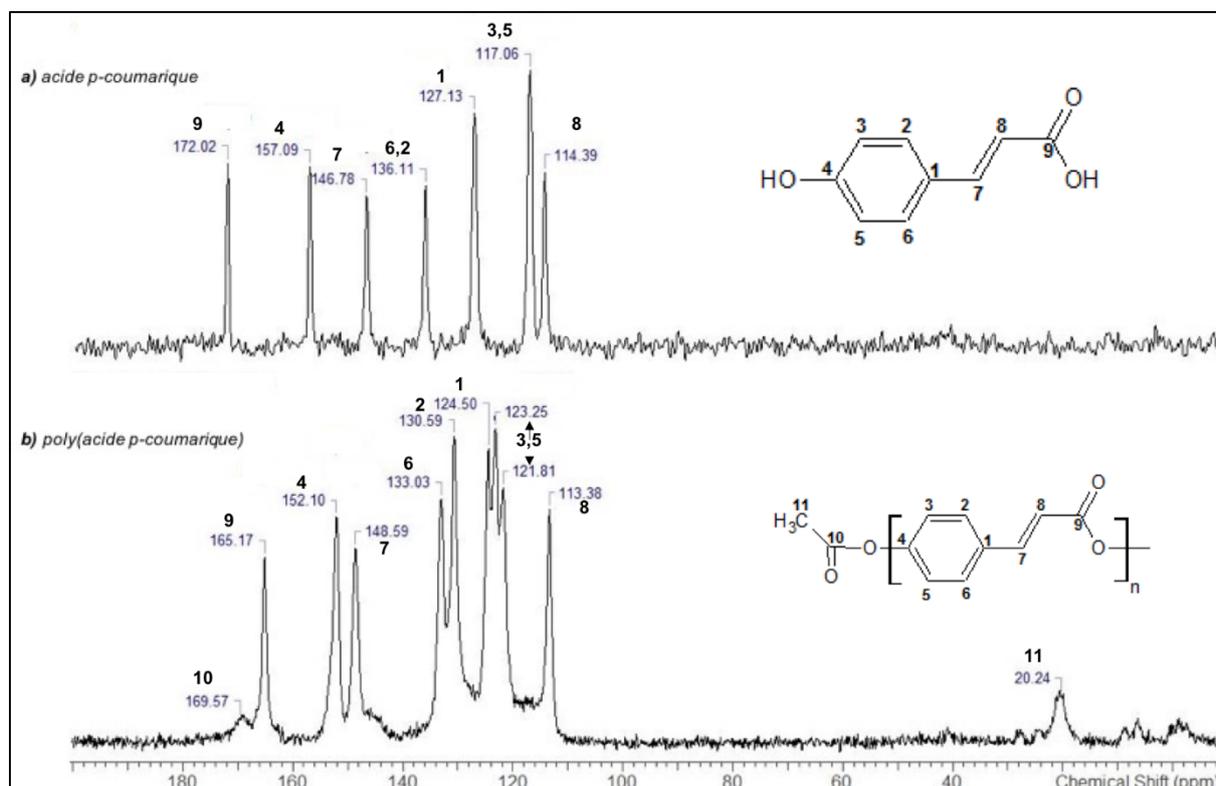


Figure 2.17: Superposition des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  à l'état solide de a) l'acide *p*-coumarique et b) du poly(acide *p*-coumarique)

Le spectre de l'acide *p*-coumarique présente différentes bandes de résonance dans la région 110-175ppm. Les pics situés à 117ppm, 127ppm 136ppm et 157ppm sont attribués aux carbones appartenant au cycle aromatique. Les carbones correspondant à la liaison éthylénique montrent des déplacements chimiques à 146 et 114 ppm. Enfin, le pic situé à 172ppm est attribué au carbonyle de la fonction acide. Sur le spectre de l'homopolymère synthétisé, l'apparition des pics à 20ppm et 169ppm est attribuée aux bouts de chaînes du polymère correspondant à la fonction acétyle liée au phénol. Le pic de l'acide carboxylique observé à

172ppm sur le spectre de l'acide *p*-coumarique se retrouve à 165 ppm, confirmant la formation du polymère. Il est à noter que la séquence CP/MAS utilisée ne permettant pas de faire une analyse quantitative, il nous est pas possible de connaître la masse molaire de l'homopolymère fabriqué par cette méthode.

### c) Caractérisation par diffraction des Rayons X

L'analyse de l'homopolymère par diffraction des rayons X, dont le diffractogramme est présenté à la Figure 2.18, permet de mettre en évidence la présence d'une structure cristalline dans l'homopolymère synthétisé. Le diffractogramme présente 4 raies principales à  $10,9^\circ$  ;  $18,5^\circ$  ;  $23,7^\circ$  et  $27,7^\circ$ .

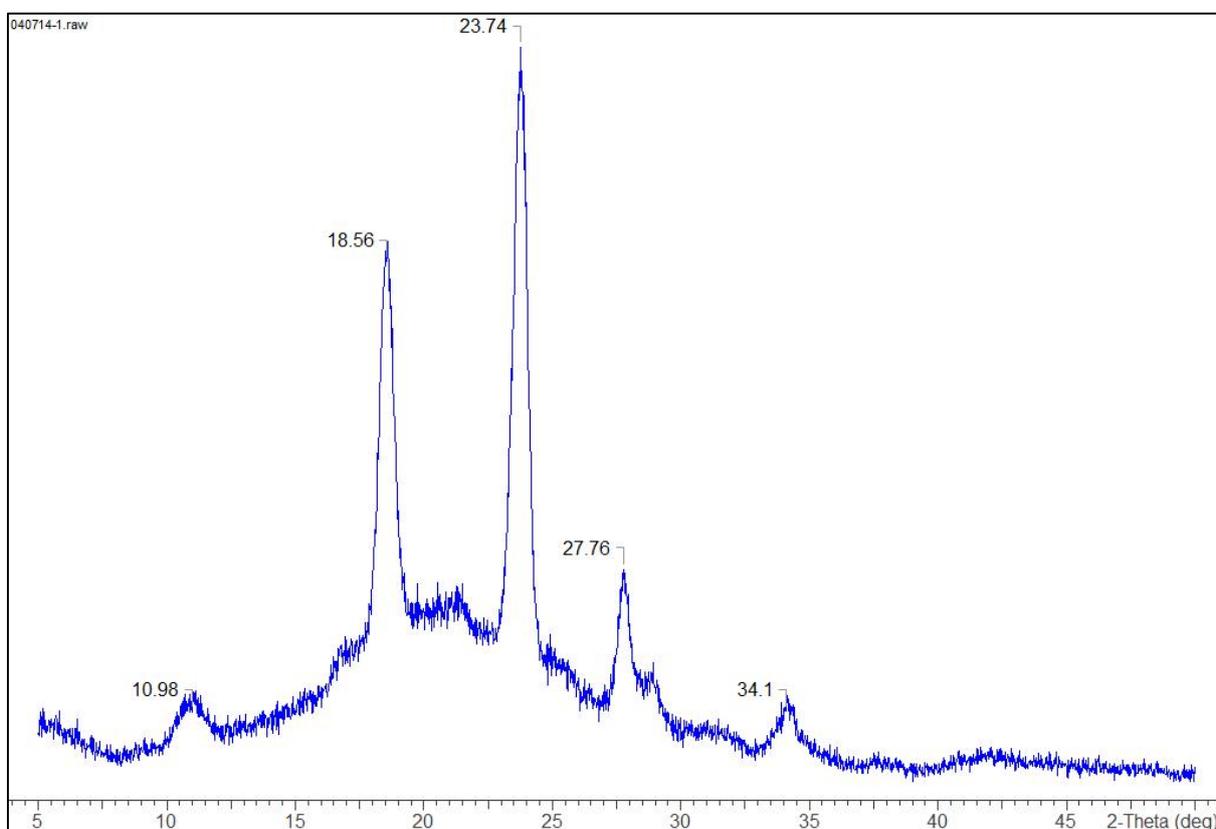


Figure 2.18: Diffraction des rayons X du poly(acide *p*-coumarique)

Kaneko suggère que la forme cristalline du polymère est arrangée selon une conformation en forme de tige. Les chaînes sont disposées de façon hexagonale avec une distance de 1,0 nm et sont décalées d'une demi-longueur entre-elles (Figure 2.19) [115].

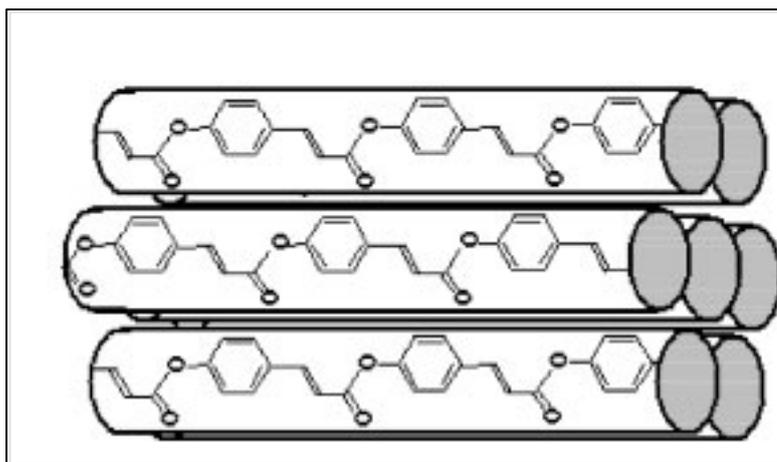


Figure 2.19 : Représentation de la structure cristalline du poly(acide p-coumarique)[115]

#### d) Analyse thermique par DSC

Une analyse DSC a été effectuée sur le polymère obtenu et les résultats sont présentés à la Figure 2.20. Sur le thermogramme, plusieurs phénomènes sont observés. La première correspond à une  $T_g$  large mesurée à 50°C, à la Figure 2.21. Aux hautes températures, un pic endotherme est observé, correspondant à la  $T_f$  à 273°C. A partir de 300°C, la décomposition du polymère est observée et est accompagnée par un exotherme présentant un maximum à 365°C.

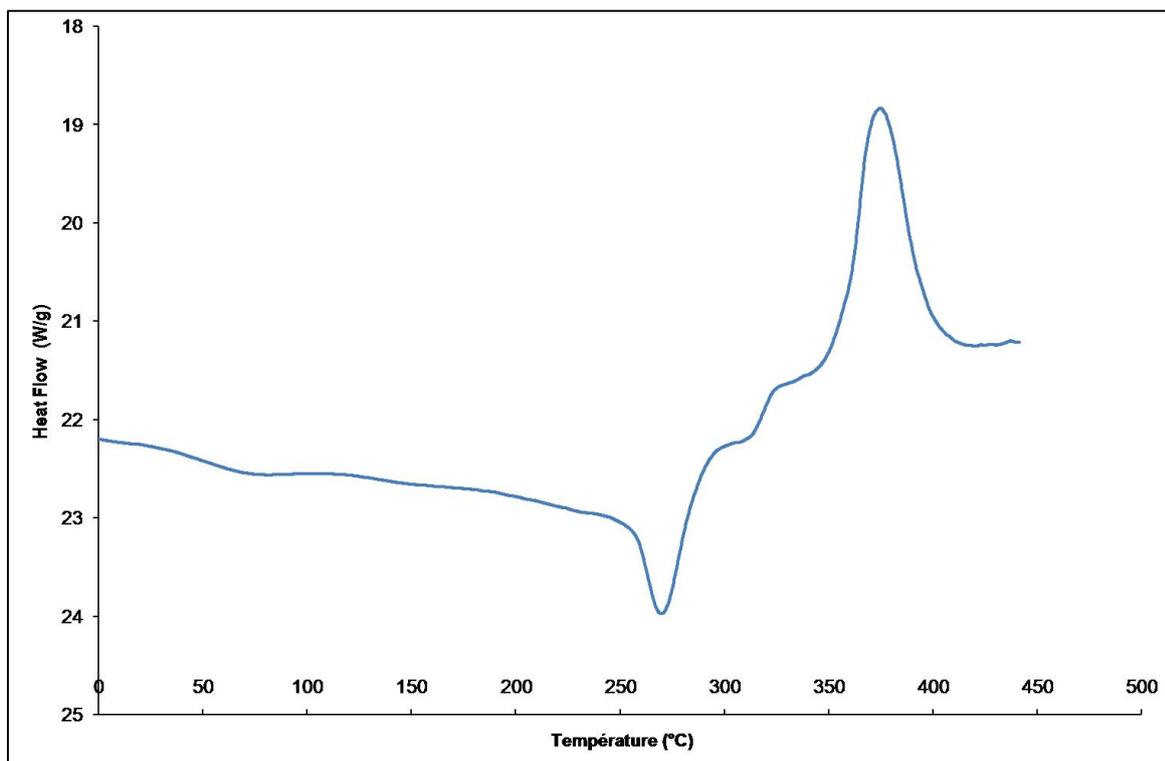


Figure 2.20 : Thermogramme DSC du poly(acide p-coumarique)

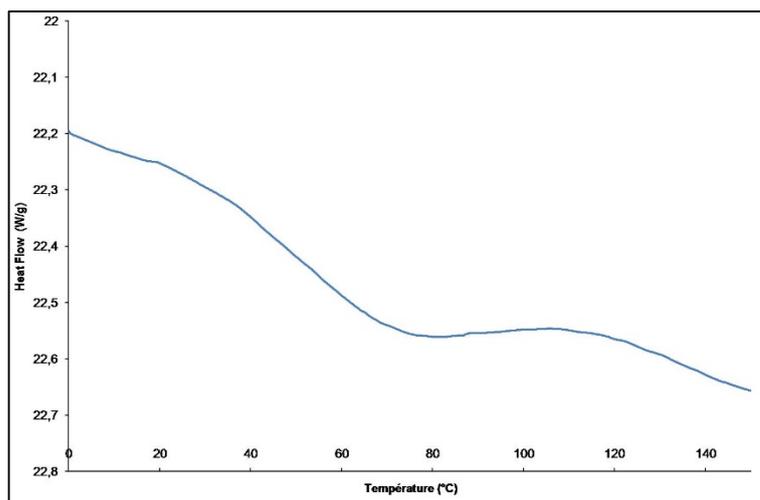
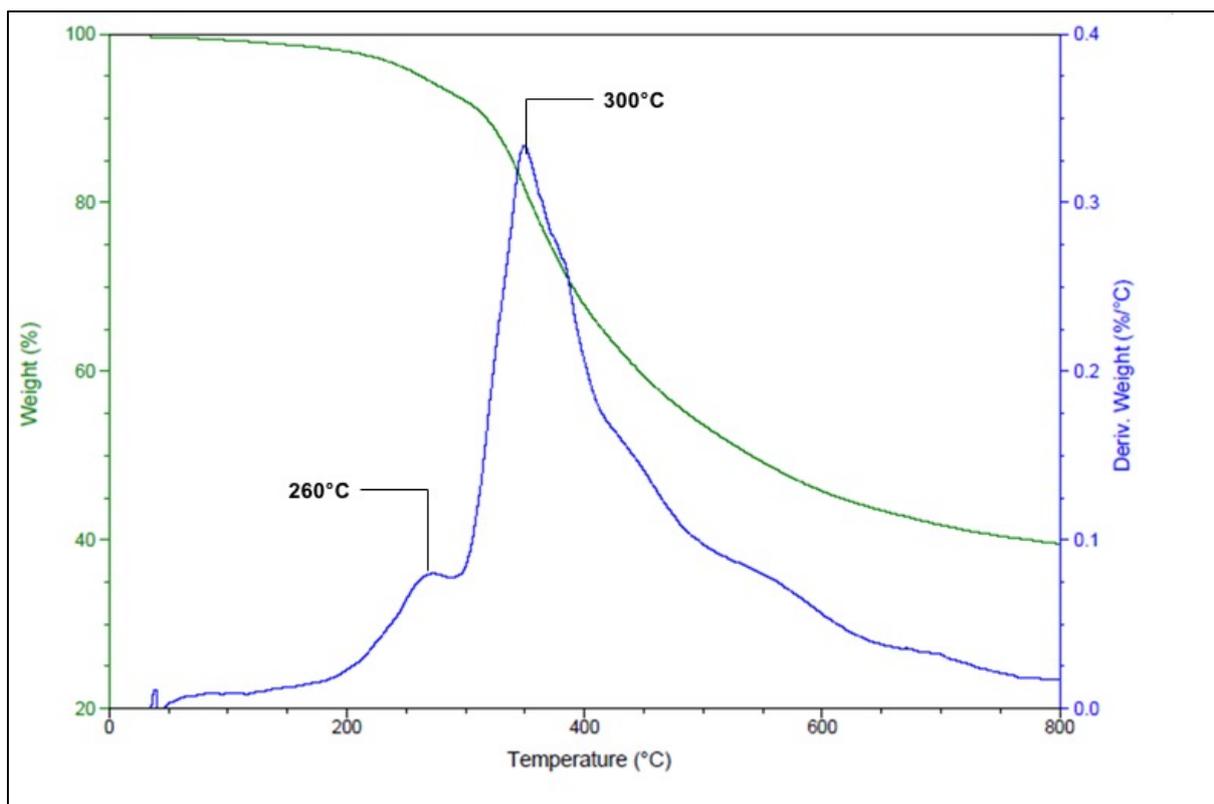


Figure 2.21: Agrandissement de la zone avec la  $T_g$  du poly(acide *p*-coumarique)

#### e) Analyse Thermogravimétrique

La stabilité thermique du polymère synthétisé a également été étudiée par une analyse thermogravimétrique. Le thermogramme présenté en Figure 2.22 montre que la dégradation a lieu en une étape majoritaire qui a lieu sur une large gamme de température entre 200 et 600°C. La dérivée de l'ATG présente plusieurs maximums mettant en évidence que l'étape majoritaire correspond à plusieurs réactions de dégradation ayant lieu de manière successive ou compétitive. Le maximum de perte de masse est observé à 350°C. Cependant, la dérivée met également en évidence, à une plus basse température, un épaulement à 260°C. A 800°C, une masse résiduelle de l'ordre de 40% de la masse totale est obtenue traduisant une stabilité élevée de l'homopolymère telle que reportée dans la littérature.



**Figure 2.22 : Analyse thermogravimétrique du poly(acide *p*-coumarique) ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sous  $\text{N}_2$ )**

Afin d'étudier de manière détaillée le mécanisme de dégradation du polymère, les produits gazeux émis lors de la dégradation de l'homopolymère sont analysés à l'aide d'un spectromètre infrarouge couplé à l'analyse thermogravimétrique. Les spectres FTIR résultant de la dégradation du polymère sont présentés aux Figure 2.23, Figure 2.24 et Figure 2.25.

Les spectres FTIR des gaz émis lors de la première étape de dégradation à  $250^{\circ}\text{C}$ , qui équivalent à une perte de masse de 7%, montrent deux bandes d'absorption intenses à  $1796\text{cm}^{-1}$  et  $1774\text{cm}^{-1}$  (Figure 2.23). Ces bandes correspondent à la vibration d'un groupement carbonyle. D'autres bandes moins intenses sont aussi observées. Les bandes à  $3580\text{cm}^{-1}$  et  $3559\text{cm}^{-1}$  représentent la vibration d'une liaison OH libre. Les bandes à  $1402\text{cm}^{-1}$ , à  $1383\text{cm}^{-1}$ , à  $1005\text{cm}^{-1}$  et à  $982\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations des liaisons C-H d'un alcane. Les bandes à  $1265$  et  $1177\text{cm}^{-1}$  correspondent à l'élongation d'une liaison C-O. Ces résultats laissent supposer le dégagement d'un acide carboxylique lors de la première étape de dégradation.

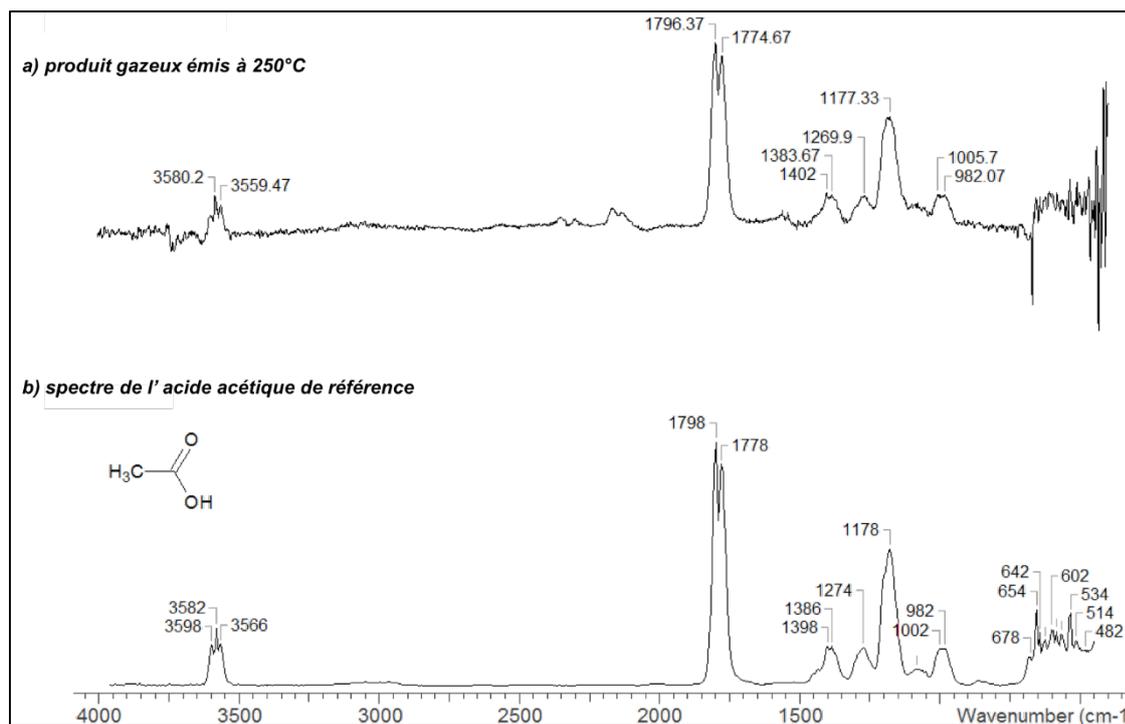


Figure 2.23: Spectre FTIR des gaz émis lors de la pyrolyse de l'homopolymère collectés à 250°C (a) et de l'acide acétique (b)

Le spectre FTIR des composés gazeux émis à 350°C, qui équivalent à une perte de masse de 20%, présentent deux bandes d'absorption intenses à 669cm<sup>-1</sup> et entre 2305 et 2384cm<sup>-1</sup> (Figure 2.24). Ces bandes d'absorption sont attribuées aux différentes vibrations d'un groupement carbonyle caractéristique d'une molécule de dioxyde de carbone. Les trois autres bandes d'absorption à 1784, à 1500 et à 1200cm<sup>-1</sup>, correspondent à l'acide acétique résiduel émis lors de la première dégradation à 250°C.

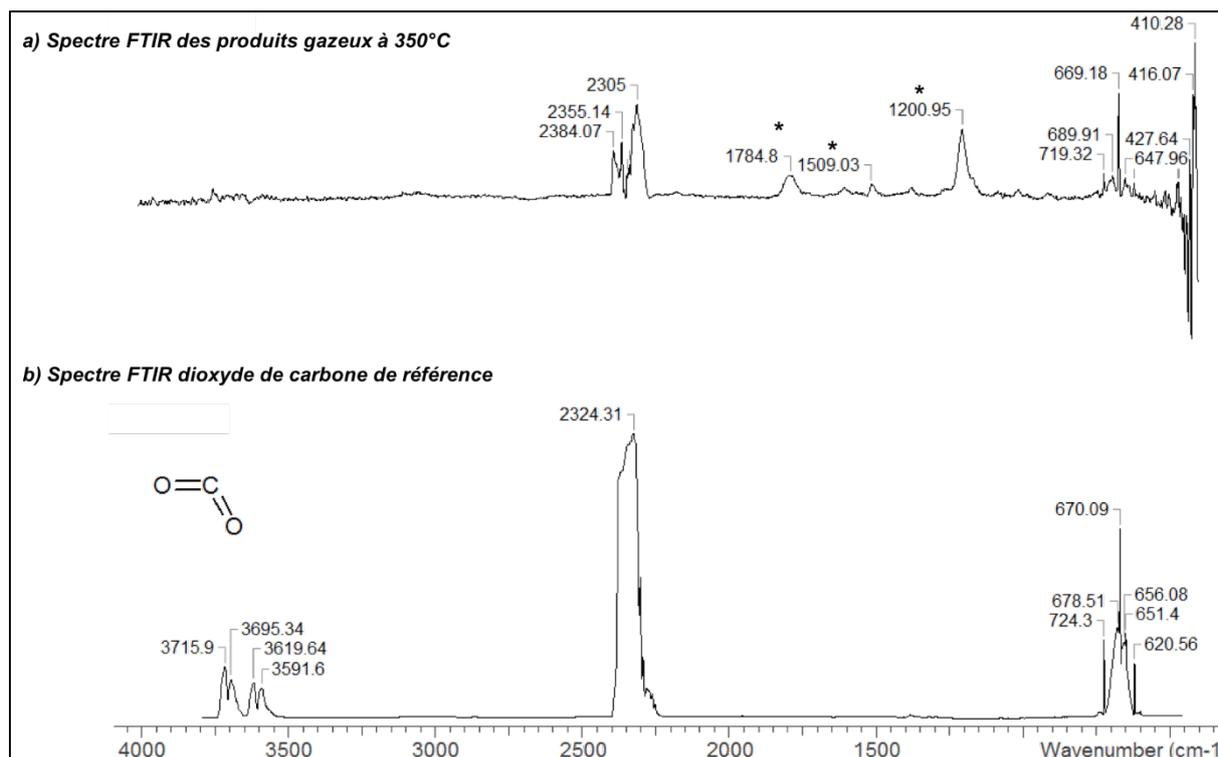


Figure 2.24: Spectre FTIR des gaz émis lors de la pyrolyse de l'homopolymère collectés à 350°C (a) et du CO<sub>2</sub> (b)

Le spectre FTIR des composés volatils émis à partir de 440°C, qui équivalent à une perte de masse de 40%, font apparaître de nouvelles bandes d'absorptions (Figure 2.25). Les bandes à 3659cm<sup>-1</sup> et 3648cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations d'une liaison OH. Les bandes d'absorptions à 817cm<sup>-1</sup>, 1506cm<sup>-1</sup> et entre 3099cm<sup>-1</sup> et 3016cm<sup>-1</sup> représentent les vibrations d'un noyau aromatique mais peuvent également être attribuées aux bandes de vibration C-H dans des alcanes. La bande à 1600cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à une liaison C=C d'un composé aromatique. Les bandes à 1259cm<sup>-1</sup> et 1184cm<sup>-1</sup> correspondent à l'élongation d'une liaison C-O et la bande à 746cm<sup>-1</sup> correspond à une liaison OH. Ces bandes d'absorption sont attribuées à un groupement phénol. La présence des bandes d'absorption entre 2305 et 2384cm<sup>-1</sup> suppose la formation d'une molécule de dioxyde de carbone, et le double pic large situé entre 2100 et 2250 cm<sup>-1</sup> met en évidence la libération de monoxyde de carbone.

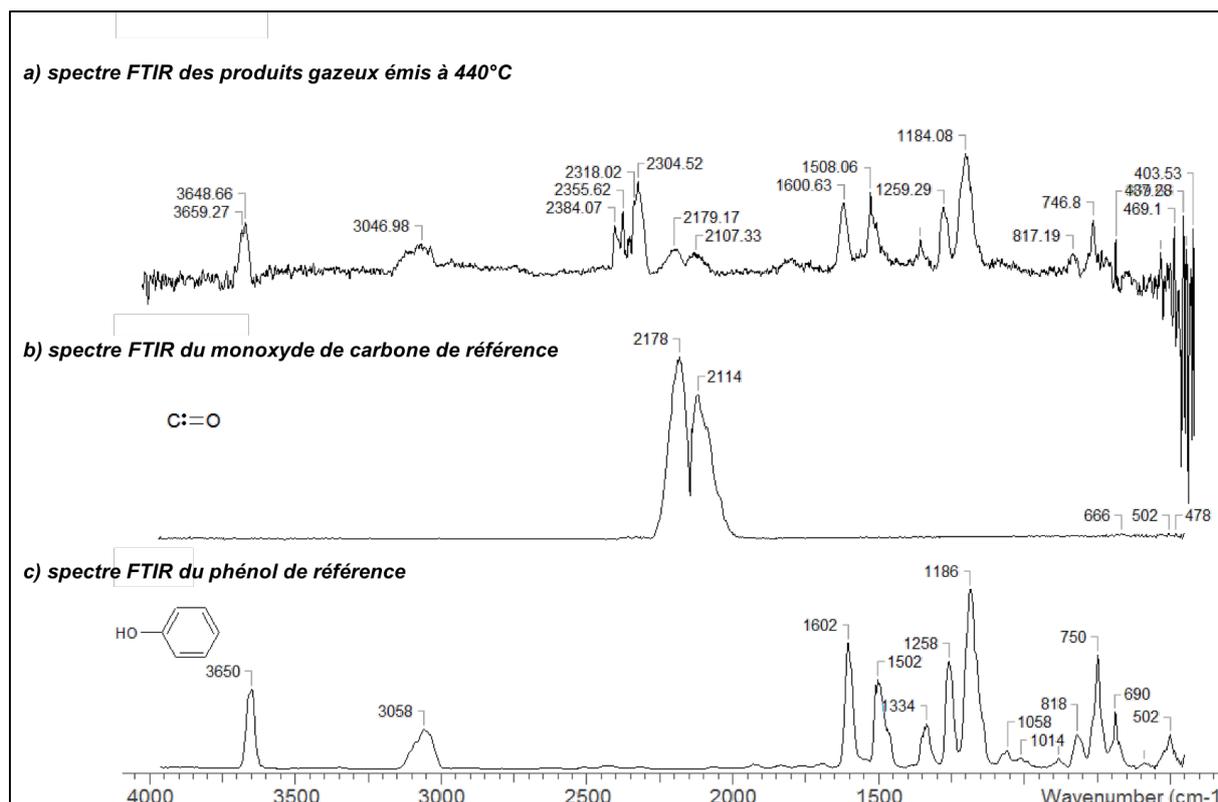


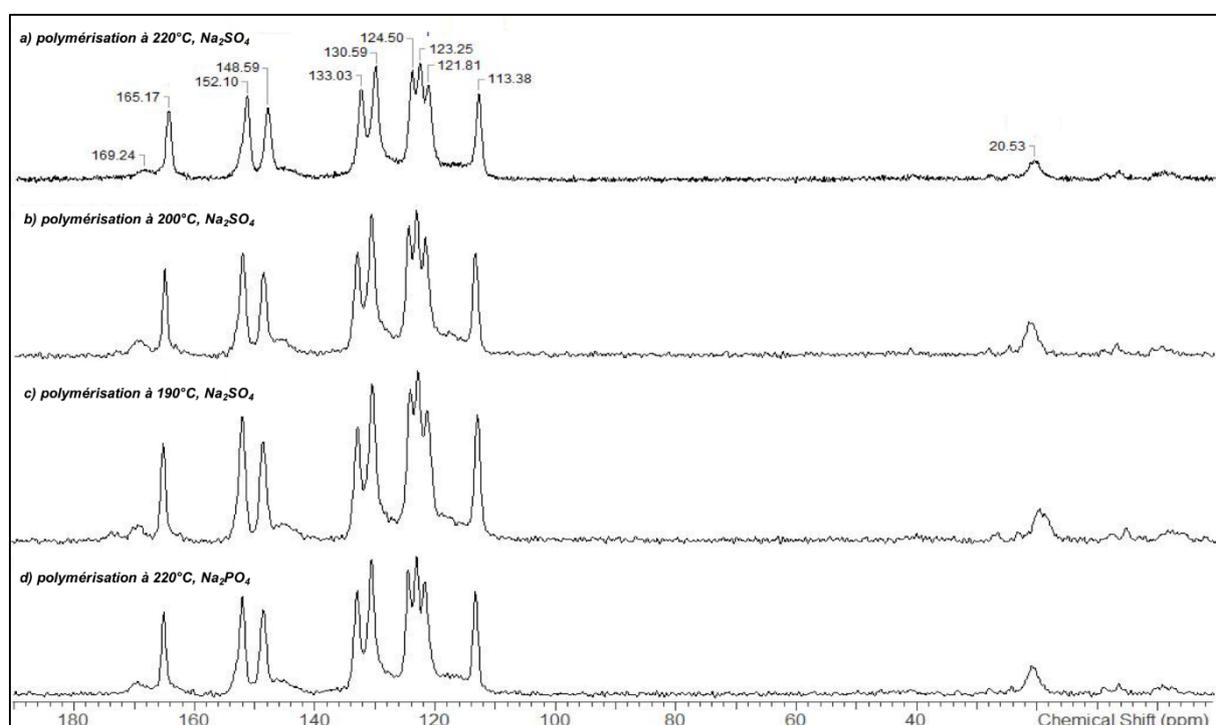
Figure 2.25: Spectre FTIR des gaz émis lors de la pyrolyse de l'homopolymère collectés à 440°C (a), du CO (b) et du phénol (c)

Les résultats FTIR obtenus permettent donc d'identifier la nature des composés volatils émis durant la dégradation thermique et de proposer un mécanisme de dégradation en deux étapes de l'homopolymère. A partir de 250°C, un acide carboxylique (de type acide acétique) est dégagé. Ensuite, à de plus hautes températures, les gaz émis sont principalement constitués de dioxyde de carbone et d'un composé aromatique de type dérivé phénolique (par exemple phénol). Le mécanisme de dégradation proposé suppose que la dégradation commence par une scission des bouts de chaînes conduisant à la formation d'un acide carboxylique de type acide acétique. Une dégradation des esters a ensuite lieu, conduisant à la formation de dioxyde de carbone puis la libération de dérivés phénoliques de type phénol. En phase condensée, une réticulation via les doubles liaisons de l'acide *p*-coumarique peut être supposée ainsi qu'une condensation des noyaux aromatiques conduisant à la formation d'une structure carbonée stable à haute température (masse résiduelle à 800°C= 40% en masse).

**f) Influence de différents paramètres sur la synthèse du poly(acide *p*-coumarique)**

L'étude a été poursuivie en faisant varier différents paramètres lors de la synthèse de l'homopolymère : La température de polymérisation (variation de 220 et 190°C) et la nature du catalyseur (NaOAc vs Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Les polymères obtenus ont été analysés par RMN et TGA.

Les spectres RMN <sup>13</sup>C des polymères obtenus lorsque la polymérisation est effectuée dans les différentes conditions opératoires sont présentés en Figure 2.26. Quelles que soient la température de polymérisation et la nature du catalyseur, les spectres sont similaires. Les paramètres choisis ne montrent pas d'effet significatif sur la nature du polymère.



**Figure 2.26: Spectres RMN <sup>13</sup>C à l'état solide des polymères polymérisés à a) 220°C, b) 200°C, c) 190°C et d) à 220°C avec le phosphate de sodium**

Les analyses thermogravimétriques des différents homopolymères présentés en Figure 2.27 montrent des thermogrammes similaires. Pour chaque échantillon, deux températures de dégradation sont observées : à 251 et 352°C pour le polymère synthétisé à 200°C, à 235 et 357°C pour le polymère synthétisé à 190°C et à 261 et 357°C dans le cas où le phosphate de sodium est utilisé comme catalyseur. Ces valeurs relevées montrent que la première température de dégradation évolue en fonction de la température de polymérisation utilisée. En effet, lorsque la température de polymérisation est plus faible, la première étape de dégradation de

l'homopolymère a lieu à plus basse température. Ce résultat peut être rapproché des résultats précédemment présentés et qui concerne l'étude du mécanisme de dégradation de l'homopolymère. En effet, nous avons mis en évidence que la première dégradation consistait en une rupture des bouts de chaînes conduisant à la libération d'acide acétique. Il est ainsi possible de proposer que lorsque la température de synthèse diminue, la polycondensation est plus faible. Il en résulte une taille de chaîne plus faible et donc une concentration en bouts de chaînes plus élevée. Ce résultat est également en accord avec une augmentation de la perte de masse correspond à la première étape de dégradation de l'homopolymère. Une perte de masse de 9% et 12% dans le cas des polymères synthétisés à 200°C et 190°C est observée.

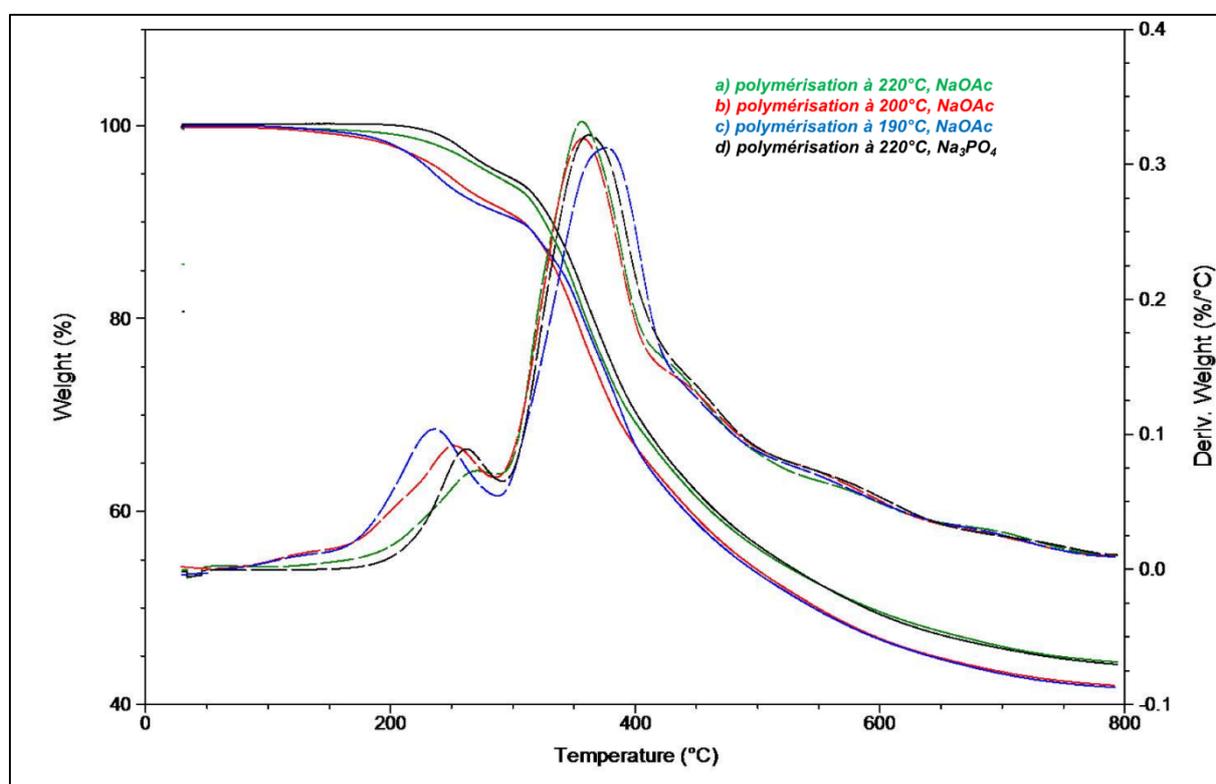


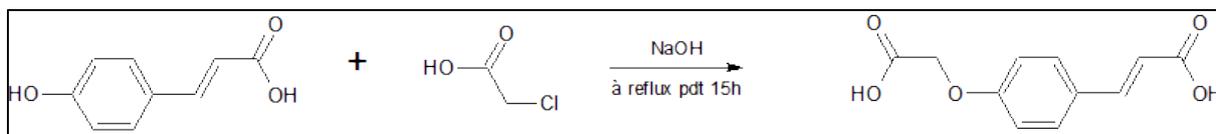
Figure 2.27: Thermogrammes ATG des polymères synthétisés à a) 220°C, b) 200°C, c) 190°C et d) à 220°C avec le phosphate de sodium

Ainsi, ces résultats ont mis en évidence qu'il est possible de synthétiser l'homopolymère d'acide *p*-coumarique. Cependant, le polymère obtenu ne présente pas de température de fusion et n'est pas soluble dans la plupart des solvants organiques limitant ainsi son utilisation dans le domaine des matériaux. La copolymérisation dérivée de l'acide *p*-coumarique avec différents diols a donc été évaluée dans la suite de l'étude.

### 2.3.2 Synthèse des copolymères

#### 2.3.2.1 Synthèse de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique

Le groupement phénol de l'acide *p*-coumarique est relativement inactif lorsque l'on souhaite effectuer une réaction de polycondensation avec un acide carboxylique [133]. Ainsi, dans le but d'augmenter sa réactivité, le groupement phénol a, dans un premier temps, été étherifié par l'acide chloroacétique afin de former un diacide, l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique. La préparation du diacide à partir de l'acide *p*-coumarique a été réalisée selon la séquence réactionnelle présentée à la Figure 2.28.



**Figure 2.28: Préparation de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique**

L'acide *p*-coumarique est dissous dans une solution de soude puis l'acide chloroacétique y est ajouté. La solution est chauffée à reflux pendant 15h. Après une resolubilisation, la solution est acidifiée pour donner un solide blanc obtenu avec un rendement de 75%. Le produit obtenu a, dans un premier temps, été caractérisé par spectroscopie FTIR.

#### **a) Caractérisation par FTIR de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique**

L'analyse FTIR de l'acide *p*-coumarique et de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique, dont les spectres sont représentés à la Figure 2.29, montrent une étroite ressemblance, du fait de la similarité des structures chimiques.

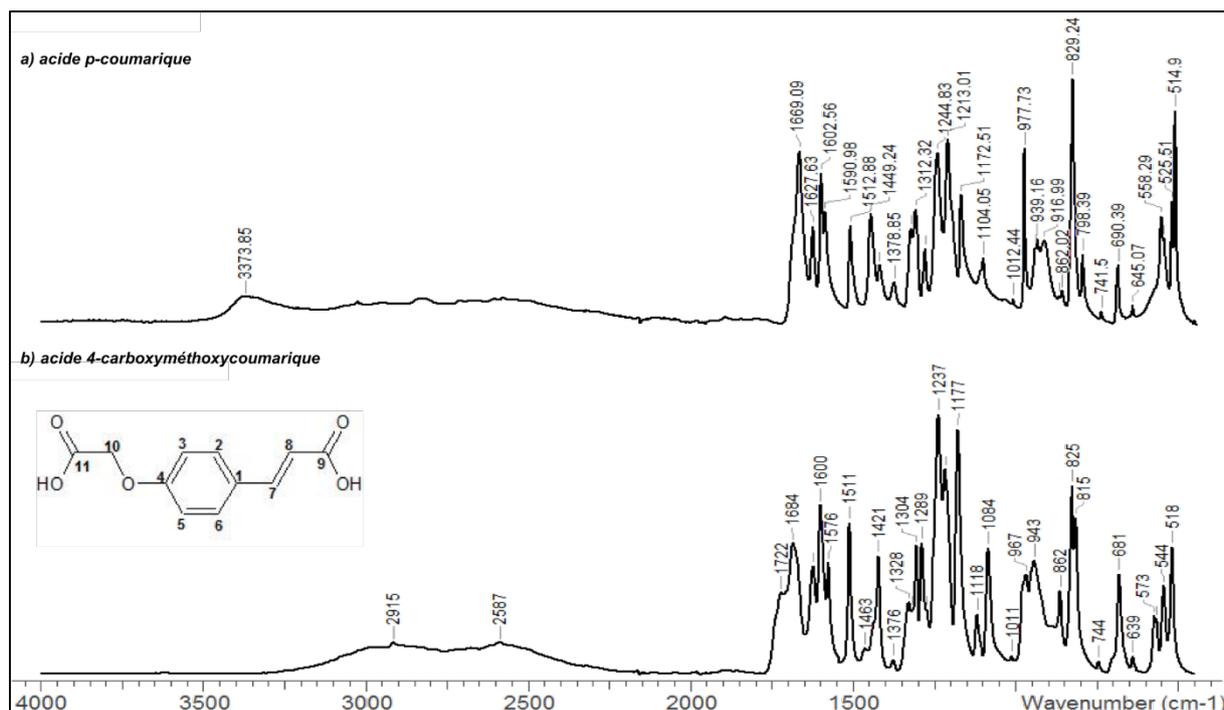


Figure 2.29: Spectre FTIR de l'acide *p*-coumarique et de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique

Sur les deux spectres, la bande d'absorption observée à  $1669\text{cm}^{-1}$  et  $1684\text{cm}^{-1}$  de l'acide *p*-coumarique et de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique respectivement correspond à la vibration du carbonyle des groupements carboxyliques (C9). Sur le spectre de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique, l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à  $1722\text{cm}^{-1}$ , est attribuée à la vibration d'un nouveau groupement carbonyle (C11). De plus une nouvelle bande est visible à  $1083\text{cm}^{-1}$ , attribuée à la liaison éther formée (C-O-C). Les bandes d'absorption des  $\text{CH}_2$  méthyléniques sont observées à  $1463\text{cm}^{-1}$  et  $2915\text{cm}^{-1}$ . A partir de ces résultats, il est ainsi possible de supposer que la réaction a bien eu lieu.

### b) Caractérisation par RMN $^1\text{H}$ de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique

Afin de confirmer les résultats obtenus par FTIR, l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique a également été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ . Le spectre  $^1\text{H}$  de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique préalablement solubilisé dans le DMSO- $d_6$  est présenté à la Figure 2.30. Le spectre montre un doublet à 7,63 ppm correspondant aux protons aromatiques H2, H6, un doublet à 7,54 ppm correspondant au proton éthylénique H7, un doublet à 6,94 ppm aux protons aromatiques H3, H5 et un doublet à 6,38 ppm correspondant au proton éthylénique H8.

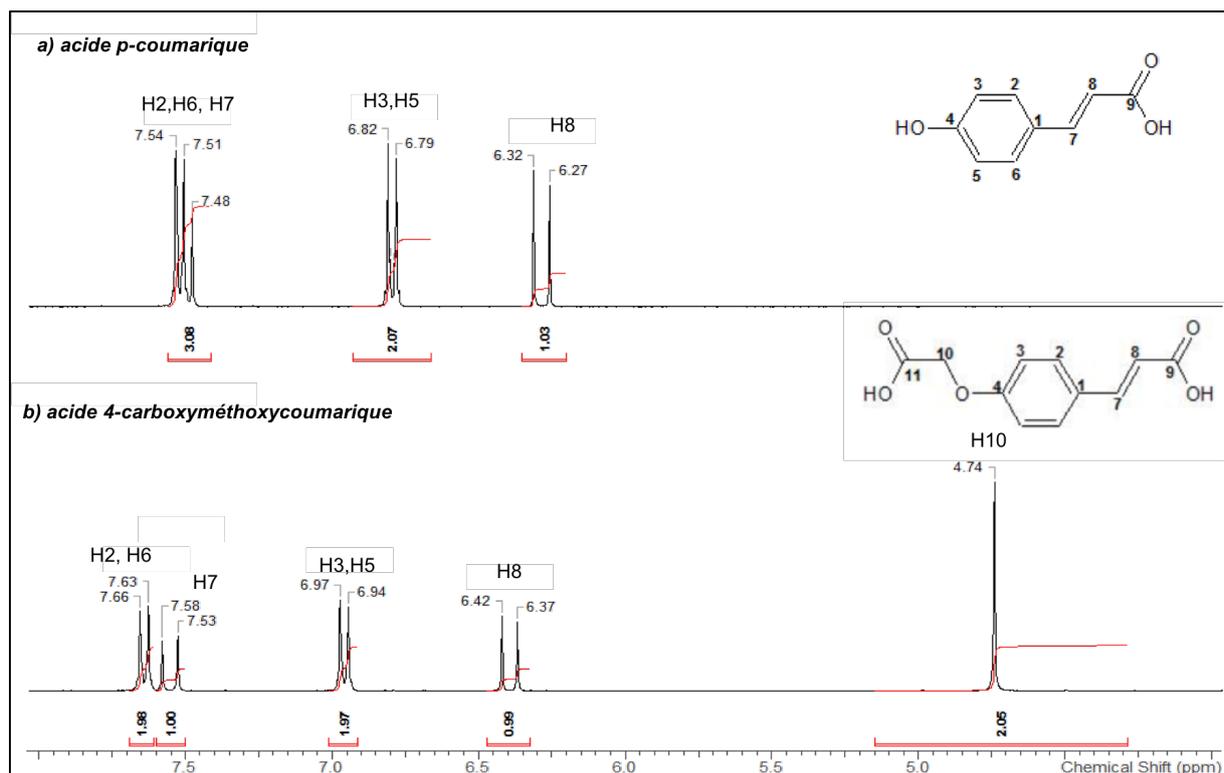


Figure 2.30: Spectre RMN 1H d'a) l'acide *p*-coumarique et b) de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique

En comparaison avec l'acide *p*-coumarique, ces signaux sont légèrement déplacés. De plus un singulet est observé à 4,73 ppm et est attribué aux protons méthyléniques H10 de la fonction acide éthérifié au groupement phénol. L'analyse RMN confirme donc la modification chimique de l'acide *p*-coumarique en acide 4-carboxyméthoxycoumarique

### 2.3.2.2 Synthèse et caractérisation des copolymères

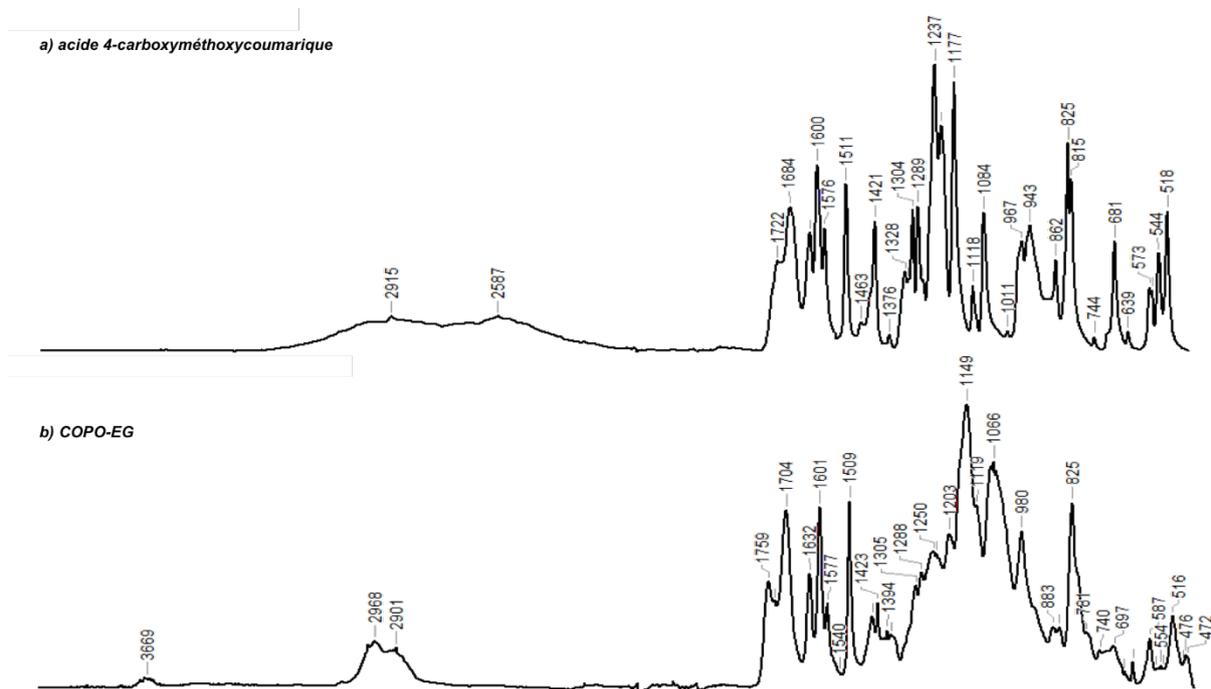
Les copolymères ont été préparés par une procédure classique de polycondensation en deux étapes à l'état fondu en utilisant un rapport molaire diacide/diol de 1/5, en présence du trioxyde d'antimoine,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , comme catalyseur (1% mol). Un excès de diol a été utilisé afin de compenser les pertes des diols volatils à des températures de réaction élevées. La pré-polymérisation est réalisée à 160°C puis 180°C, pendant 4h et 2h respectivement, suivie par une polycondensation réalisée à 220°C pendant 2h sous une pression réduite dans une seconde étape. Un solide marron est obtenu en fin de réaction. Les différents diols utilisés et rendement des polycondensations au cours de l'étude sont rassemblés dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3: Paramètres caractéristiques de la synthèse des copolymères

Echantillons	Diols aliphatiques	Rapport molaire (Diol : diacide)	Rendement (%)
COPO-EG	Ethylène glycol	1 : 5	60
COPO-DiEG	Diéthylène glycol	1 : 5	65
COPO-2,3BDO	2,3 butanediol	1 : 5	75

**a) Caractérisation par spectroscopie FTIR des copolymères**

Les copolymères ont, dans un premier temps, été analysés par spectroscopie infrarouge (FT-IR) et leurs spectres sont illustrés à la Figure 2.31. Des modifications sont observées dans la région des carbonyles. Lors de la modification chimique de l'acide *p*-coumarique, les vibrations des carbonyles du diacide ont été attribuées aux bandes d'absorption à  $1684\text{cm}^{-1}$  et  $1722\text{cm}^{-1}$ . La formation de la liaison ester lors de la polymérisation a déplacé ces deux bandes d'absorption à  $1703$  et  $1758\text{cm}^{-1}$  pour les trois copolyesters, ce qui laisse supposer que la copolymérisation a bien eu lieu. La présence de la bande d'absorption à  $1632\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la double liaison, suggère que les copolymères formés ne sont pas réticulés.



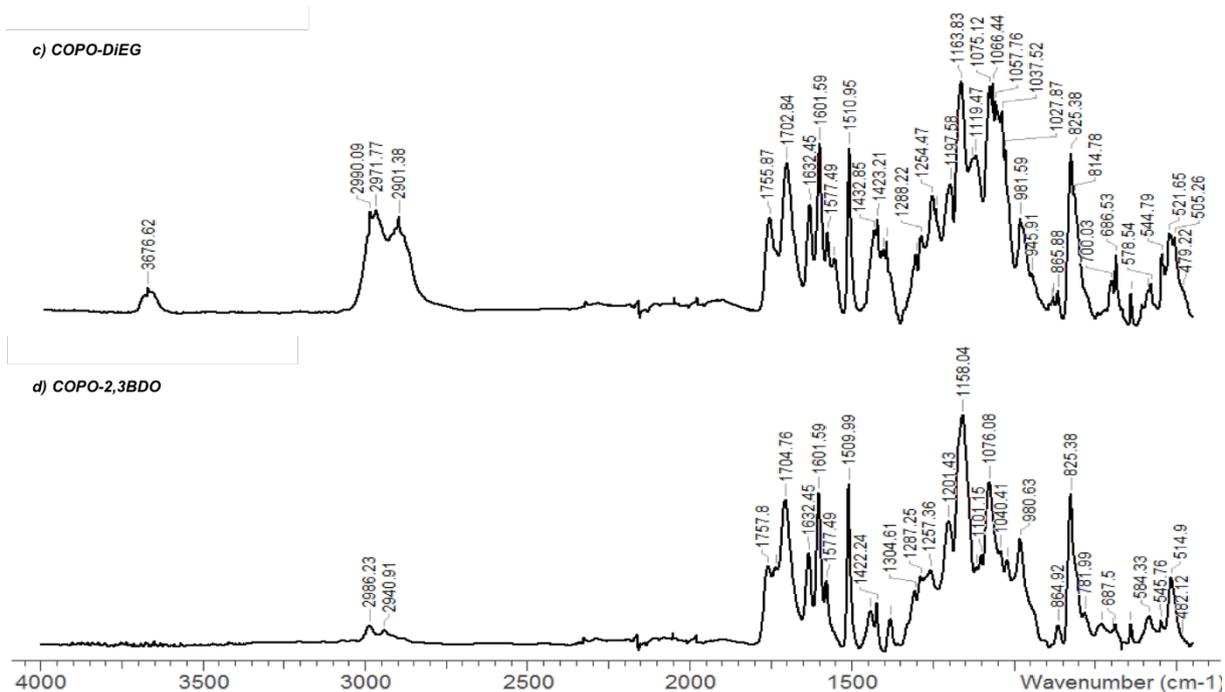


Figure 2.31: Spectres FTIR de a) l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique et des copolymères b) COPO-EG, c) COPO-DiEG et d) COPO-2,3BDO

### b) Caractérisation par spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$ à l'état solide

Afin d'avoir une meilleure compréhension de la structure des copolymères, une analyse RMN est réalisée. Les copolymères étant insolubles dans les solvants usuels, la caractérisation est réalisée par RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS à l'état solide. Les différents spectres sont montrés à la Figure 2.32.

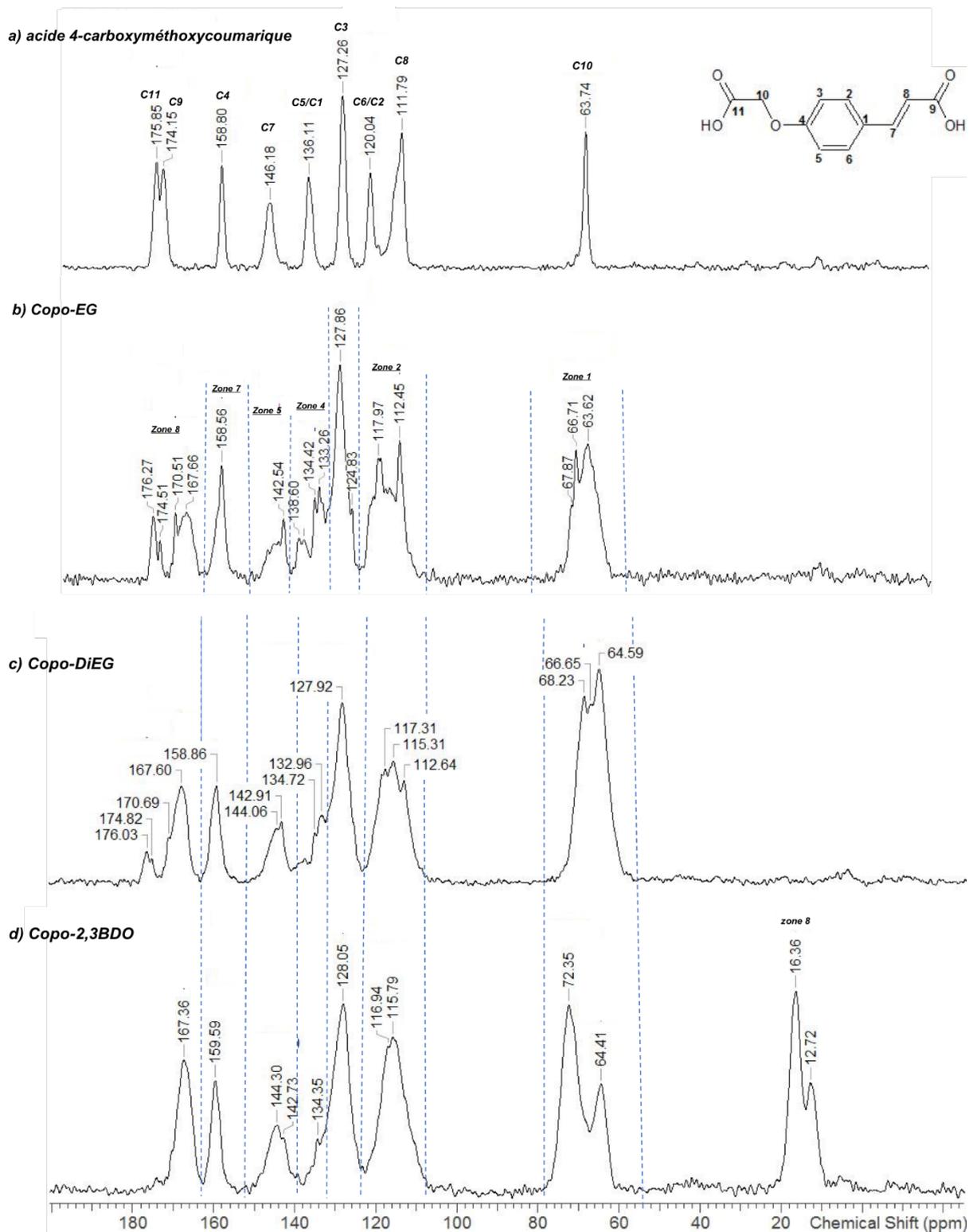
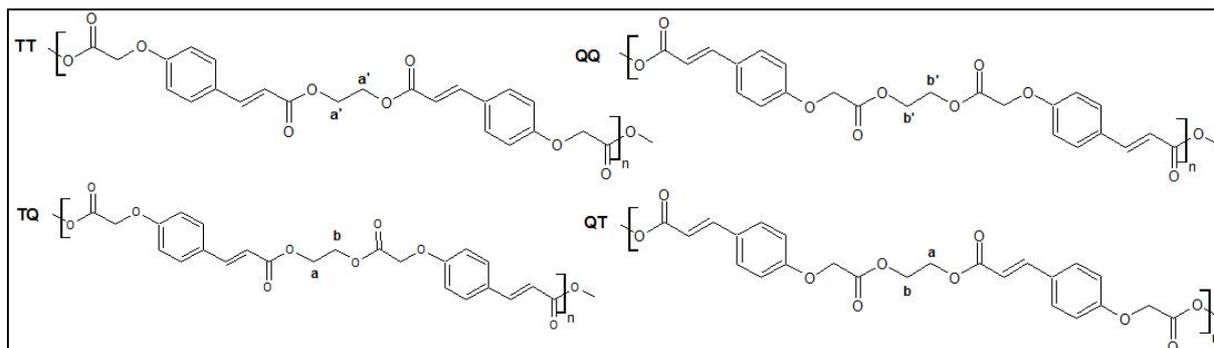


Figure 2.32: Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  à l'état solide de a) l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique, b) COPO-EG, c) COPO-DiEG et d) COPO-2,3BDO

De manière similaire, sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique présenté en Figure 2.31a, les spectres RMN des copolyesters peuvent être détaillés en sept zones de signaux pour les COPO-EG et COPO-DiEG et huit zones pour le COPO-2,3BDO.

Les signaux de la première zone, entre 60 et 70ppm, sont attribués aux carbones méthyléniques de la fonction carboxyméthoxy C10 et aux segments aliphatiques des diols. Ceux de la deuxième, entre 110 et 120ppm, sont attribués aux carbones des aromatiques C6/C3 et aux carbones éthyléniques C8. On note peu de différences dans cette zone entre les valeurs des déplacements chimiques des bandes (excepté dans le cas du copo-2,3BDO) mais un élargissement des bandes de résonance est observé. Ce phénomène sera discuté dans la suite de l'étude. La troisième zone, entre 125 et 130ppm, est attribuée aux carbones aromatiques H3. De même, peu de différences en termes de déplacement chimique sont mises en évidence si on compare le spectre du diacide avec ceux des copolymères. Les bandes de résonance situées dans la quatrième zone, entre 133 et 140ppm, sont attribuées aux carbones aromatiques C5/C1. Dans la cinquième zone, définie entre 140 et 150ppm, le pic principal est attribué aux carbones éthyléniques H7. Le carbone aromatique H4 est observé dans une sixième zone, entre 150 et 160ppm. Enfin, la septième zone, définie entre 160 et 175 ppm, laisse apparaître les bandes de résonance des carbones C9 et C11, correspondant aux carbonyles des acides carboxyliques. La huitième zone, uniquement observée dans le cas du copo-2,3BDO, présente un double pic large attribué aux carbones des groupements méthyles du 2,3 butanediol.

La présence de pics larges indique la présence de différents types de populations au sein des copolymères. Cette observation peut être expliquée par la nature asymétrique des deux acides carboxyliques présents dans l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique. Cette asymétrie peut conduire lors de la polymérisation à la formation de 4 types de dyades illustrées à la Figure 2.33. Nous devrions donc nous attendre à observer sur les spectres RMN des copolymères quatre pics correspondant à chaque dyade dans la région des carbones méthyléniques reliés à un oxygène situé dans la zone 1 (60-80ppm). Comme précédemment supposé, plusieurs pics sont visibles, cependant la faible résolution des spectres rend l'attribution des signaux à chaque dyade difficile.

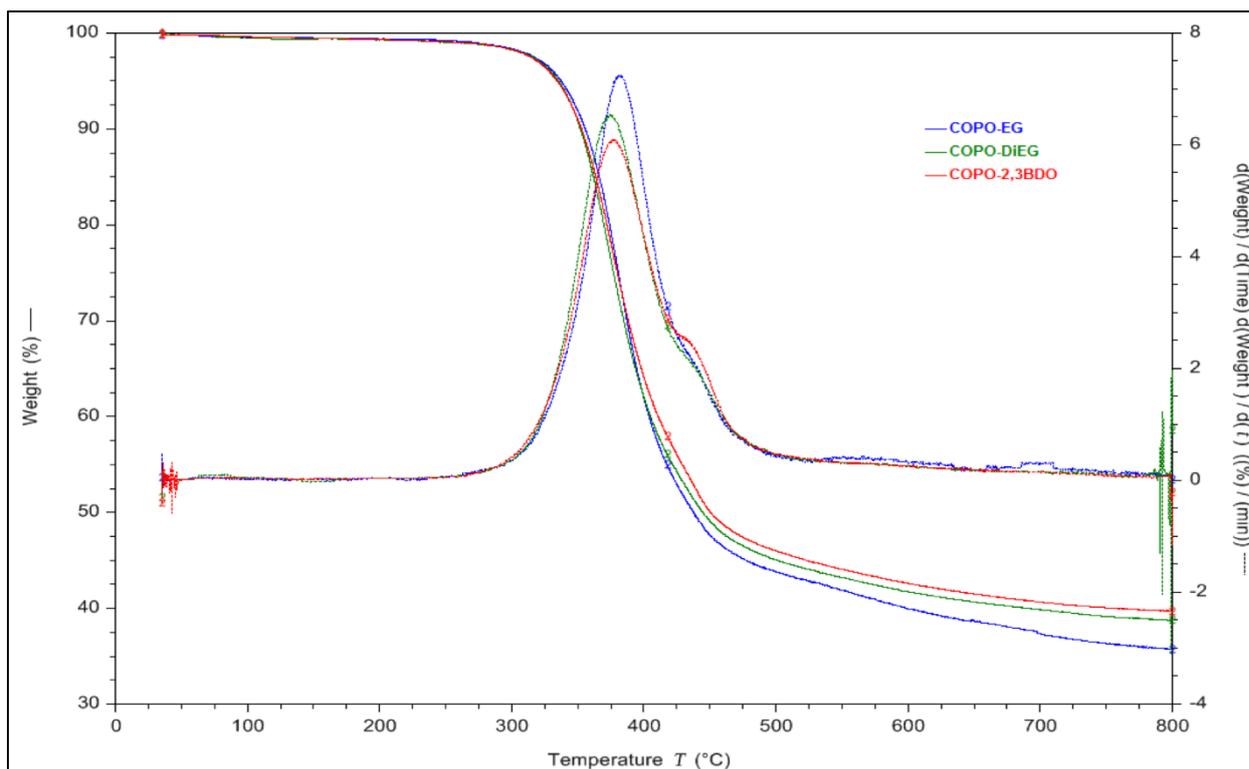


**Figure 2.33:** Illustration des quatre possibles dyades formées pendant la polymérisation de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique avec l'éthylène glycol (COPO-EG)

Pour confirmer davantage la formation des copolymères, la région attribuée aux carbonyles (zone 7) fournit des informations supplémentaires. En effet, le spectre  $^{13}\text{C}$  RMN à l'état solide de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique montre deux signaux à 174ppm et 176ppm, attribués aux carbonyles C9 et C11 des acides carboxyliques. Dans cette région, les spectres RMN des copolymères montrent deux nouveaux signaux à 170 et 167ppm, correspondant aux carbonyles du groupement ester. Ces observations confirment donc la réaction du diacide avec les différents diols conduisant à la formation des différents copolymères.

### *c) Analyse thermogravimétrique des copolymères*

La stabilité thermique des copolyesters a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). Les échantillons ont été chauffés à partir de 40°C jusqu'à 800°C et les ATG, ainsi que les dérivés des courbes ATG obtenues à une rampe de 10°C/min sont représentés à la Figure 2.34. Les courbes ATG sont semblables quel que soit le diol introduit. Les polyesters sont stables thermiquement jusqu'à approximativement 300°C, puis une dégradation rapide est observée entre 350 et 450°C. La température de décomposition maximale obtenue à partir du pic de la dérivée, indique une vitesse de dégradation maximale à 376°C. La décomposition continue ensuite plus lentement jusqu'à 800°C, laissant un résidu de 40% en masse, valeur identique à celle obtenue dans le cas de l'homopolymère.



**Figure 2.34: Courbes thermogravimétriques et leur dérivée des polymères COPO-EG, COPO-DiEG et COPO-2,3BDO**

Si nous comparons l'ATG des copolymères avec celle de l'homopolymère, la température à laquelle la dégradation maximale est observée est identique pour l'homopolymère ( $T_d=350^\circ\text{C}$ ) et les copolymères ( $T_d=376^\circ\text{C}$ ). L'incorporation des segments aliphatiques ne semble donc pas influencer la stabilité des copolymères. De plus, la première étape de dégradation observée dans le cas de l'homopolymère à environ  $250^\circ\text{C}$  n'est plus observée pour les copolymères. Ce résultat est en accord avec l'attribution faite à cette première étape correspondant à une dégradation de fonctions acides des bouts de chaînes. Il est ainsi possible de supposer que les bouts de chaînes des copolymères sont principalement constitués de diols et de conclure que la stabilité thermique des copolymères est supérieure à celle de l'homopolymère.

#### **d) Analyse par DSC des copolymères**

Les analyses DSC des copolymères illustrées à la Figure 2.35, ont été réalisées entre 0 et  $250^\circ\text{C}$ , à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sous flux d'azote. Les résultats présentés sont issus de la seconde chauffe. Pour chaque échantillon, une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est observée. Cependant, aucun pic endothermique pouvant mettre en évidence une température de fusion n'est visible

dans la gamme de température sélectionnée. Une analyse DSC jusqu'à 400°C a été réalisée avec l'échantillon COPO-EG, mais n'a pas permis d'observer une  $T_f$ . Ce résultat laisse supposer que les copolymères synthétisés perdent leur cristallinité en comparaison avec l'homopolymère d'acide *p*-coumarique, étudié précédemment, et que les copolymères synthétisés sont des polymères amorphes.

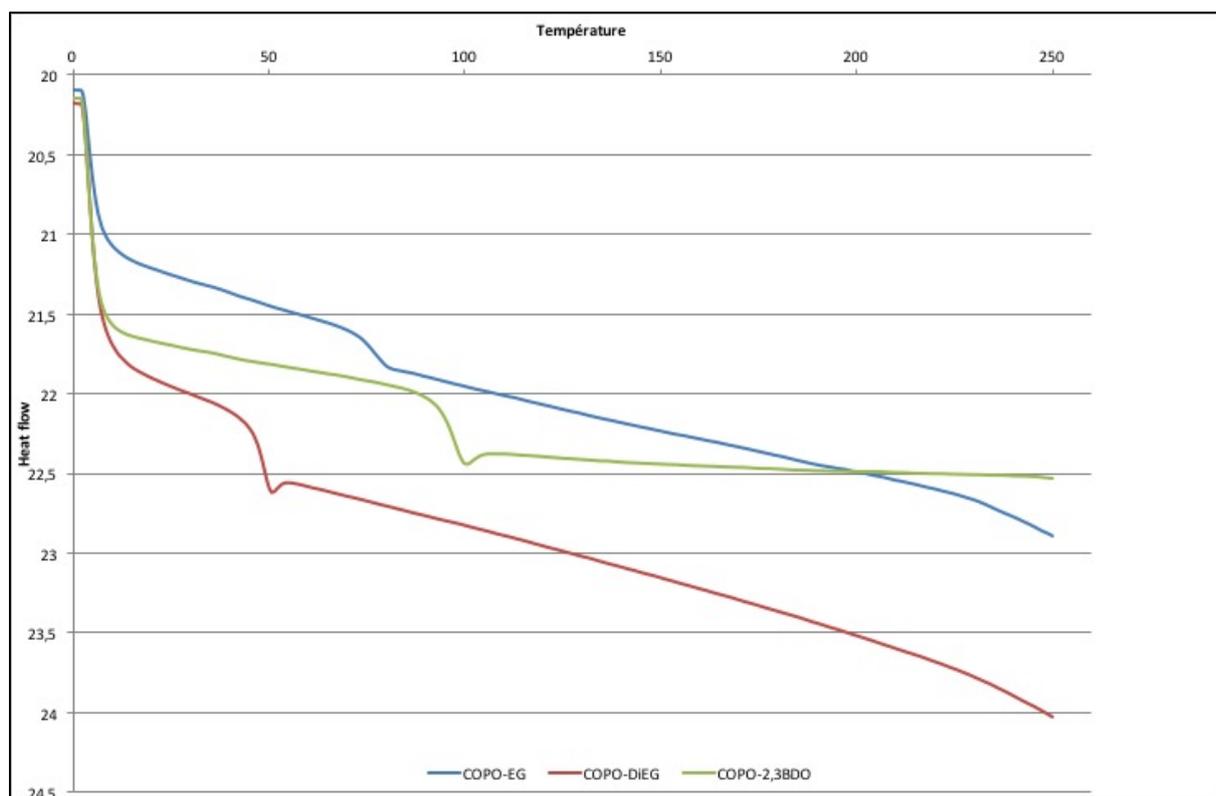
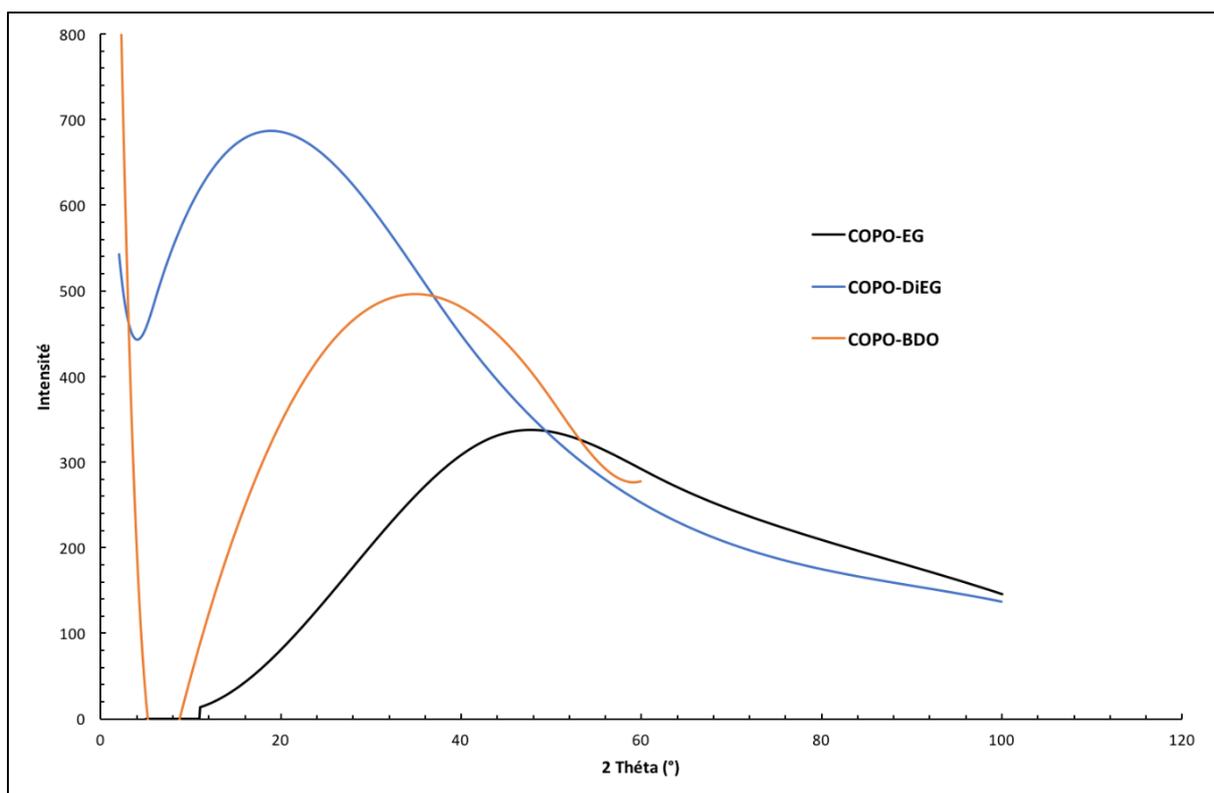


Figure 2.35: Thermogrammes DSC des polyesters du a) COPO-EG, b) COPO-DiEG et c) COPO-2,3BDO

Les thermogrammes montrent une  $T_g$  à 65°C pour le COPO-EG, à 50°C pour le COPO-DiEG et à 100°C pour le COPO-2,3BDO. La différence de  $T_g$  entre les différents copolyesters peut être expliquée par la longueur des segments aliphatiques entre les unités aromatiques dans la structure macromoléculaire. En effet, si on compare le COPO-EG et COPO-DiEG, nous constatons que l'ajout supplémentaire de deux carbones dans la chaîne aliphatique diminue fortement la  $T_g$ , celle-ci passant de 65°C à 50°C. Par contre en comparant le COPO-EG avec le COPO-2,3BDO, le nombre d'atomes de la chaîne principale du diol est identique, cependant la présence de groupement méthylène dans le COPO-2,3BDO fait augmenter la  $T_g$ . La présence des méthylènes encombrant la rotation de son axe réduit sa flexibilité et conduit à une augmentation de la  $T_g$ .

*e) Caractérisation par diffraction des rayons X des copolymères*

Les analyses DSC, ne mettant pas en évidence un pic de fusion, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) des copolymères a été réalisée dans le but de savoir si les copolymères synthétisés sont amorphes. Le diffractogramme des copolymères ne montre aucune bande de diffraction, confirmant la synthèse de copolymères amorphes (Figure 2.36).



**Figure 2.36: Diffractogrammes DRX des copolymères obtenus**

**2.4 Conclusion**

Ainsi, dans le cadre de cette étude, un homopolymère de l'acide *p*-coumarique a été synthétisé avec succès. Le produit présente une structure cristalline et montre une stabilité thermique élevée. Cependant son insolubilité dans la plupart des solvants organiques usuels et sa difficulté de mise en forme après sa polymérisation, ne nous permettent pas d'approfondir sa caractérisation et nous conduisent à restreindre ses domaines d'application.

La polycondensation de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique avec différents diols a donc été envisagée et a permis d'obtenir de nouveaux copolymères. Les caractérisations physico-chimiques de ces copolymères montrent qu'ils possèdent également une bonne tenue

thermique, supérieure à celle de l'homopolymère. En effet, le maximum de dégradation est observé à 375°C et la première étape de dégradation qui est observée à 260°C pour l'homopolymère n'est plus visible dans le cas des copolymères. Les copolymères présentent des températures de transition vitreuse entre 50 et 100°C mais ne présentent pas de point de fusion. Le choix des segments aliphatiques influence les  $T_g$  des matériaux, il est donc possible de contrôler cette propriété selon la longueur du diol. On peut ainsi imaginer que leur mise en œuvre par des techniques de plasturgie est tout à fait envisageable.

Les homopolymères obtenus ne pouvant pas être, eux, transformés par des procédés de plasturgie, leur valorisation en tant qu'additifs dans les polymères a été envisagée. La troisième partie de ce manuscrit consistera donc à étudier la valorisation potentielle de l'homopolymère d'acide comme stabilisant de l'acide polylactique.

## 2.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

112. Elias, H.-G., et Palacios, J.A. (1985) Poly(Ferulic acid) by thionyl chloride activated polycondensation. *Makromol. Chem.*, **186** (5), 1027-1045.
113. Elias, H.-G., Tsao, J.-H. (Louis), et Palacios, J.A. (1985) Poly(p-hydroxycinnamic acid). *Makromol. Chem.*, **186** (5), 893-905.
114. Kimura, K., Inoue, H., Kohama, S., Yamashita, Y., et Sakaguchi, Y. (2003) Self-Organizing Polycondensation of (E)-4-Acetoxybenzoic Acid for Preparation of Poly(p-oxycinnamoyl) Microspheres. *Macromolecules*, **36** (20), 7721-7729.
115. Kaneko, T., Matsusaki, M., Hang, T.T., et Akashi, M. (2004) Thermotropic Liquid-Crystalline Polymer Derived from Natural Cinnamoyl Biomonomers. *Macromol. Rapid Commun.*, **25** (5), 673-677.
116. Thi, T.H., Matsusaki, M., Shi, D., Kaneko, T., et Akashi, M. (2008) Synthesis and properties of coumaric acid derivative homo-polymers. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **19** (1), 75-85.
117. Spiliopoulos, I.K., et Mikroyannidis, J.A. (1996) Unsaturated polyamides and polyesters prepared from 1,4-bis(2-carboxyvinyl)benzene and 4-hydroxycinnamic acid. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, **34** (13), 2799-2807.
118. Kaneko, T., Tateyam, S., Okajima, M., Hojoon, S., et Takaya, N. (2016) Ultrahigh Heat-resistant, Transparent Bioplastics from Exotic Amino Acid. *Mater. Today Proc.*, **3** (Supplement 1), S21-S29.
119. Shi, D., Kaneko, T., et Akashi, M. (2007) Particulation of Hyperbranched Aromatic Biopolyesters Self-Organized by Solvent Transformation in Ionic Liquids. *Langmuir*, **23** (7), 3485-3488.
120. Kaneko, T., Kaneko, D., et Wang, S. (2010) High-performance lignin-mimetic polyesters. *Plant Biotechnol.*, **27** (3), 243-250.
121. Kaneko, T., Tran, H.T., Shi, D., et Akashi, M. (2006) Environmentally degradable, high-performance thermoplastics from phenolic phytomonomers. *Nat. Mater.*, **5** (12), 966-700.
122. Li, J., Xu, H., Hu, N., Shi, D., Dong, W., Wu, C., et Chen, M. (2012) Studies on photoreactive and biodegradable copolymers composed of poly ([epsilon]-caprolactone) and 4-hydroxycinnamic acid. *Polym. J.*, **44** (11), 1123.
123. Matsusaki, M., Kishida, A., Stainton, N., Ansell, C.W.G., et Akashi, M. (2001) Synthesis and characterization of novel biodegradable polymers composed of hydroxycinnamic acid and D,L-lactic acid. *J. Appl. Polym. Sci.*, **82** (10), 2357-2364.
124. Jin, X., Carfagna, C., Nicolais, L., et Lanzetta, R. (1995) Synthesis, Characterization, and in Vitro Degradation of a Novel Thermotropic Ternary Copolyester Based on p-Hydroxybenzoic Acid, Glycolic Acid, and p-Hydroxycinnamic Acid. *Macromolecules*, **28** (14), 4785-4794.
125. Nagata, M., et Hizakae, S. (2003) Synthesis and Characterization of Photocrosslinkable Biodegradable Polymers Derived from 4-Hydroxycinnamic Acid. *Macromol. Biosci.*, **3** (8), 412-419.
126. Nagata, M., et Sato, Y. (2004) Biodegradable elastic photocured polyesters based on adipic acid, 4-hydroxycinnamic acid and poly(ε-caprolactone) diols. *Polymer*, **45** (1), 87-93.
127. Nagata, M., et Hizakae, S. (2003) Synthesis and properties of biodegradable copolymers based on 4,4'-(adipoyldioxy)dicinnamic acid, 1,6-hexanediol, and poly(ethylene glycol)s. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, **41** (19), 2930-2938.

128. Li, C.-H., Lai, W.-W., Hsu, K.Y., et Chang, T.-C. (1993) Studies on the thermotropic liquid crystalline polymer. VII. Synthesis and properties of photocrosslinkable poly(ether-ester) containing cinnamic group. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, **31** (1), 27-34.
129. Changhin, P., Wanichwecharungruang, S.P., Luadthong, C., et Sritana-Anant, Y. (2010) Aggregation phenomena of amphiphilic UVB absorptive oligoesters containing p-alkoxycinnamate and poly(ethylene oxide) blocks. *J. Appl. Polym. Sci.*, **115** (3), 1724-1731.
130. Sapich, B., Stumpe, J., Krawinkel, T., et Kricheldorf, H.R. (1998) New Polymer Syntheses. 95. Photosetting Cholesteric Polyesters Derived from 4-Hydroxycinnamic Acid and Isosorbide. *Macromolecules*, **31** (4), 1016-1023.
131. Navarro, F., et Serrano, J.L. (1989) Synthesis and properties of two new series of isomeric liquid crystalline polyesters with conjugated double bonds. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, **27** (11), 3691-3701.
132. Haddleton, D.M., Creed, D., Griffin, A.C., Hoyle, C.E., et Venkataram, K. (1989) Photochemical crosslinking of main-chain liquid-crystalline polymers containing cinnamoyl groups. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **10** (8), 391-396.
133. Yokoyama, A., Iwashita, K., Hirabayashi, K., Aiyama, K., et Yokozawa, T. (2003) Investigation of Aromatic Polyester Synthesis by the Chain-Growth Polycondensation Method. *Macromolecules*, **36** (12), 4328-4336.

**Chapitre 3: Influence de l'acide *p*-coumarique et du poly(acide *p*-coumarique) sur le vieillissement de l'acide polylactique**

---

### **3.1 Introduction : Etude bibliographique**

L'acide polylactique (PLA) est un polyester linéaire biodégradable obtenu à partir de ressources végétales telles que le maïs, la betterave ou la pomme de terre [134–137]. Il a été synthétisé pour la première fois par Théophile-Jules Pelouze en 1845 [138]. En 1932, la production du PLA par polymérisation par ouverture de cycle du lactide a été découverte par W.H Carothers [139], puis développé et breveté par la société DuPont<sup>TM</sup> en 1954 [138]. A cette époque, son prix élevé limitait son utilisation au domaine biomédical (fils de suture, implants ou dispositifs de relargage médicamenteux).

Dans les années 90, Cargill Inc améliore et développe une technique de purification du lactide permettant d'obtenir des PLA de hautes masses molaires [140]. La fusion des entreprises Cargill Inc. et Dow Chemical, sous le nom de Cargill-dow LLC, développe l'industrialisation du PLA, sous le nom commercial de NatureWorks<sup>TM</sup>. Cargill-Dow LLC accroît ainsi la disponibilité du PLA. La forte demande de produits éco-responsables moins dépendants des ressources fossiles a conduit la communauté scientifique à s'intéresser de plus en plus au PLA.

Les études menées sur le PLA depuis les années 1990, ont permis d'élargir ses domaines d'application. Aujourd'hui, le PLA est très largement utilisé dans l'industrie agro-alimentaire en tant qu'emballage alimentaire [138,141] (films, récipients thermoformés et bouteilles), sous forme de fibres dans l'industrie textile [138] ou encore dans l'industrie automobile [138,142] et du bâtiment grâce aux études réalisées sur les mélanges de PLA avec des charges ou d'autres polymères afin d'améliorer ses propriétés.

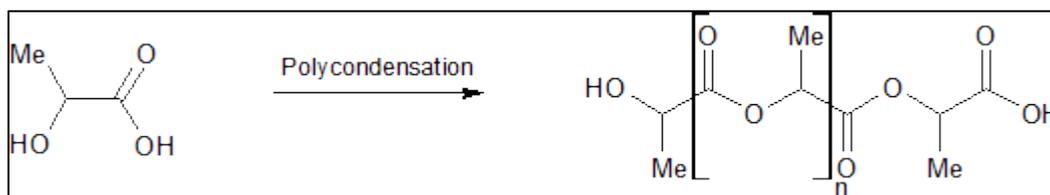
Dans cette première partie, nous présenterons un aperçu des connaissances scientifiques collectées et analysées par les auteurs sur la synthèse, la structure et les différentes propriétés de l'acide polylactique.

#### **3.1.1 Synthèse**

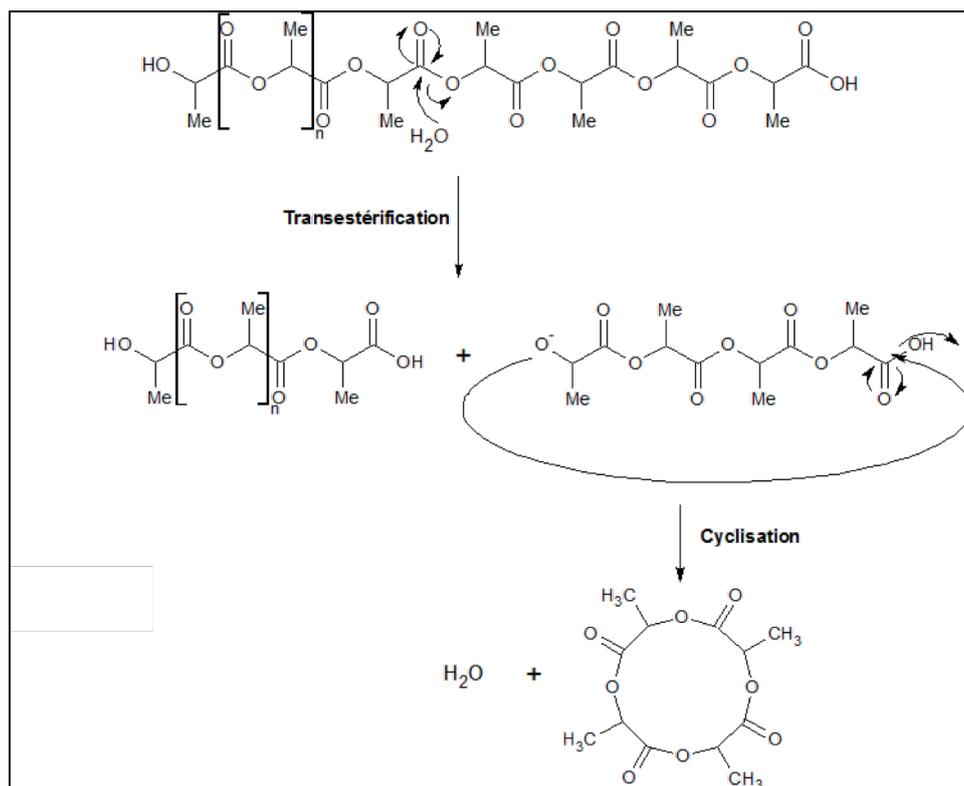
Le PLA fait partie des polyesters aliphatiques biodégradables synthétisés par l'Homme à partir de ressources végétales. La matière première telle que l'amidon, extrait par exemple du maïs ou de la betterave, est transformée en sucre par hydrolyse enzymatique. Ces sucres sont ensuite traités par fermentation bactérienne et convertis en acide lactique. Le processus de polymérisation peut s'effectuer ensuite suivant deux méthodes : par polycondensation de l'acide lactique ou par ouverture de cycle du lactide, obtenu par dimérisation de l'acide lactique.

**a) Polycondensation de l'acide lactique**

La polycondensation de l'acide lactique conduisant à la formation du PLA fait intervenir une réaction d'estérification entre l'acide carboxylique et le groupement hydroxyde de l'acide lactique (Figure 3.1). Cependant, cette polycondensation présente plusieurs inconvénients. Des réactions secondaires ont lieu, telles que des réactions de transestérification, conduisant à la formation de structures cycliques de différentes tailles (Figure 3.2). Ces réactions secondaires sont principalement causées par la présence de molécules d'eau formées au cours de la réaction d'estérification. Afin d'éliminer les molécules d'eau, la polycondensation doit avoir lieu à haute température (supérieure à 200°C), en raison de la viscosité élevée du milieu réactionnel. Mais à cette température, la formation de structures cycliques est fortement favorisée. Ces inconvénients finissent par produire des chaînes de PLA de faible masse molaire. Pour améliorer le rendement, il est possible de jouer sur l'équilibre acide lactique/polymère/eau en utilisant un solvant et une pression réduite.



**Figure 3.1: Polycondensation de l'acide lactique**



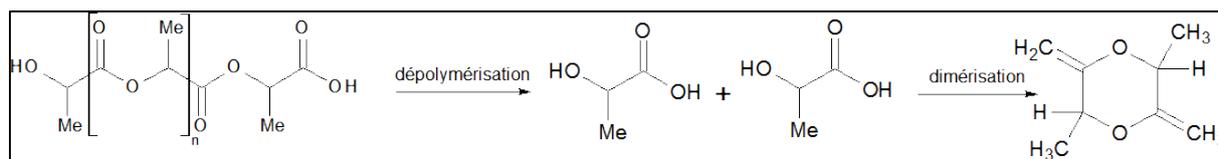
**Figure 3.2: Réactions secondaires de transestérification suivie par une cyclisation**

### b) Polymérisation par ouverture du cycle du lactide

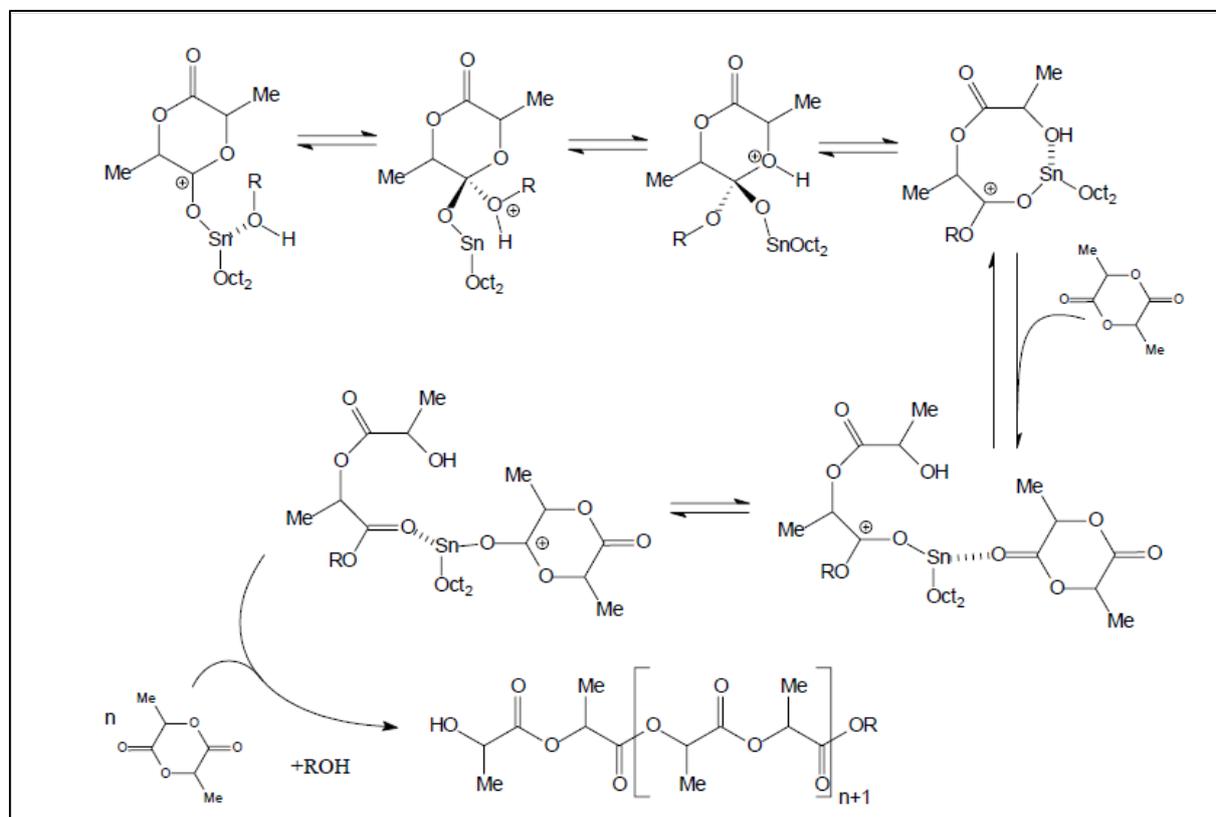
La polymérisation par ouverture de cycle reste à ce jour la méthode la plus utilisée dans la préparation du PLA. Elle permet d'obtenir des PLA de haute masse molaire et de contrôler les poids de manière précise afin de pouvoir varier les propriétés du polymère obtenu. La polymérisation du lactide peut être réalisée sous différentes conditions [138], mais la polymérisation à l'état fondu reste la méthode la plus facile à réaliser et la plus reproductible.

Dans le but d'initier la polymérisation, différents types de catalyseurs ont été étudiés. Les principaux catalyseurs utilisés sont des sels organométalliques à base d'étain [143,144], de zinc [145,146], de bismuth [147], d'aluminium [145,148] ou de magnésium [149,150]. De tous, c'est l'étain sous la forme de l'octanoate d'étain ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) qui est le plus utilisé pour la synthèse du PLA, du fait de sa grande activité catalytique.

Contrairement à la polycondensation du PLA initiée à partir de l'acide lactique, le lactide est le monomère utilisé pour la polymérisation par ouverture de cycle. Il est obtenu par dépolymérisation du PLA de faible masse molaire obtenu lors de la polycondensation de l'acide lactique (Figure 3.3). La formation du PLA est réalisée par l'ouverture de cycle du lactide initiée par  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  via un mécanisme d'insertion-coordination (Figure 3.4).



**Figure 3.3: Formation du lactide par dépolymérisation du PLA**



**Figure 3.4 : Polymérisation du lactide par ouverture de cycle par le mécanisme d'insertion-coordination**

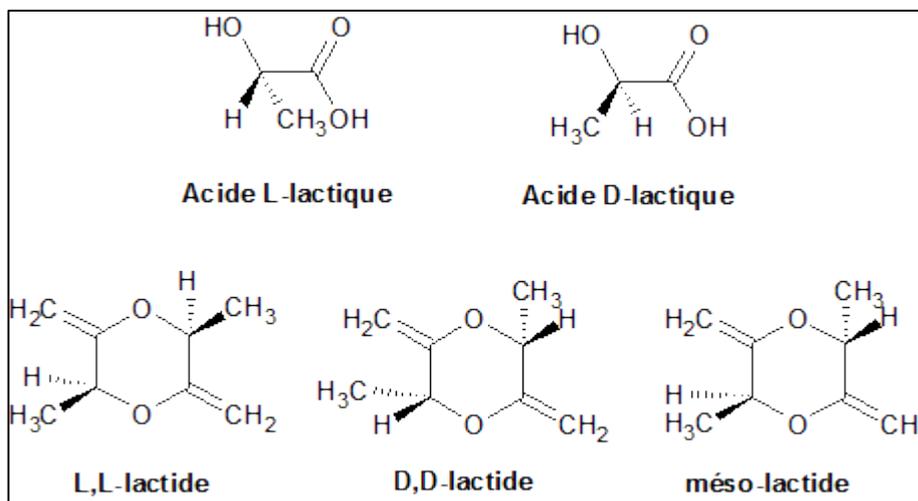
Au cours de cette polymérisation, des réactions secondaires peuvent également avoir lieu. En particulier, une dépolymérisation du PLA peut se produire par des réactions de transésterification. Ces réactions jouent un rôle important sur la longueur des chaînes.

### 3.1.2 Les propriétés du PLA

Le PLA est connu pour sa facilité de mise en œuvre, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité. Ses propriétés sont fortement dépendantes de la masse molaire et de la stéréochimie du matériau. Sa masse volumique se situe entre 1,25 et 1,29g.cm<sup>-3</sup>. Le PLA est facilement soluble dans le chloroforme.

**a) Structure cristalline du PLA**

L'acide lactique est une molécule chirale qui possède un carbone asymétrique. Il se présente donc sous deux formes énantiomériques : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (Figure 3.5).



*Figure 3.5: Différents isomères de l'acide lactique et du lactide*

Lors la synthèse du PLA, la présence de ces deux énantiomères peut générer soit un homopolymère contenant essentiellement l'énantiomère L, nommé PLLA, soit un homopolymère contenant essentiellement l'énantiomère D, nommé PDLA, soit un copolymère contenant un mélange des énantiomères L et D, nommé PDLA.

La synthèse du PLLA conduit à une configuration isotactique capable de cristalliser, conduisant à un polymère semi-cristallin. Selon les conditions expérimentales, le PLLA peut cristalliser sous trois formes nommées  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . La forme  $\alpha$  est la forme la plus présente. Kovac et al [151] ont été les premiers à étudier la structure cristalline du PLLA. Ils découvrent que la forme  $\alpha$  cristallise dans un réseau orthorhombique ou pseudo-orthorhombique. Les paramètres de la maille sont les suivantes :  $a=10,7 \text{ \AA}$  /  $b= 6,45 \text{ \AA}$  /  $c= 27,8 \text{ \AA}$  et  $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$ .

La forme  $\beta$  est proposée pour la première fois par Eling [152] et a été observée lors d'un étirement de fibres à haute température et à grande vitesse. La forme  $\beta$  est ainsi obtenue par étirage de la forme  $\alpha$ . Puiggali et al [153] suggèrent que la forme  $\beta$  cristallise dans une structure frustrée de trois hélices dans une maille trigonale de paramètres  $a=b=10,52 \text{ \AA}$  et  $c=8,8 \text{ \AA}$ .

Enfin, la forme  $\gamma$  peut être obtenue par cristallisation épitaxiale sur un substrat d'hexaméthylbenzène [154]. Elle correspond à une cristallisation du PLA dans une maille

orthorhombique de paramètres  $a=9,95 \text{ \AA}$ ,  $b=6,25 \text{ \AA}$  et  $c=8,8 \text{ \AA}$  et est composée de deux chaînes macromoléculaires adoptant une conformation hélicoïdale  $3_1$ .

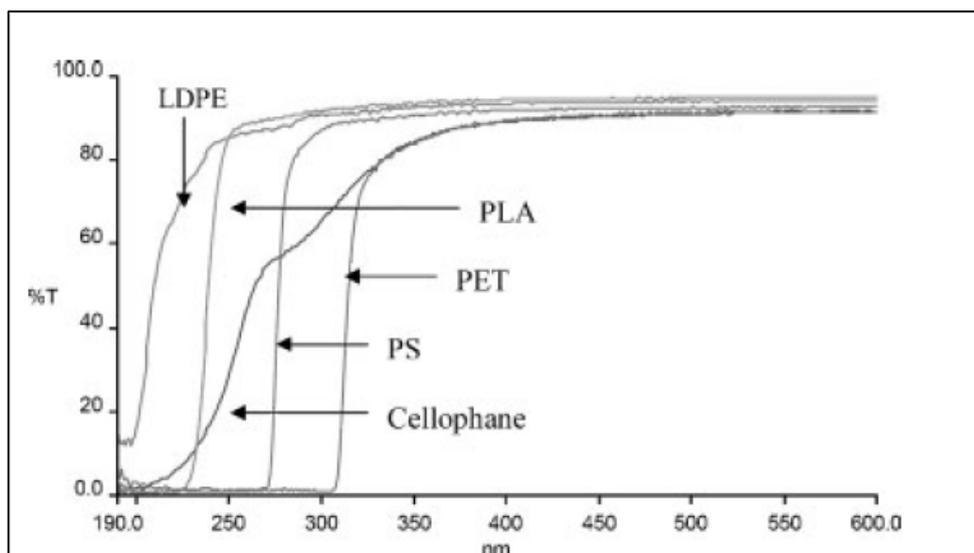
L'introduction de l'énantiomère D dans le PLLA génère la formation de défauts le long de la chaîne macromoléculaire. En grande quantité, la vitesse de cristallisation diminue fortement, diminuant la capacité du PLA à cristalliser et rendant le polymère amorphe [155]. De la même manière la synthèse du PDLA ou du PDDA conduit à des polymères totalement amorphes [138].

Les formes les plus communes sur le marché sont synthétisées à partir de mélanges composés majoritairement d'acide L-lactique avec une quantité faible de D-lactique, inférieure à 10%.

### **b) Propriété optique**

L'absorption et la transmission de la lumière par les polymères sont des phénomènes particulièrement importants dans l'industrie de l'emballage alimentaire où les aliments emballés sont sensibles à la lumière. Les aliments peuvent en effet subir des réactions de dégradation lorsqu'ils sont exposés à la lumière. Par conséquent, l'emballage joue un rôle essentiel dans la prévention de la dégradation des aliments pendant le stockage.

Seul Auras [156] a mesuré la transmission des lumières visible et ultraviolette du PLA, (Figure 3.6) et a comparé le spectre obtenu avec celui des plastiques traditionnellement utilisés dans l'emballage alimentaire. Comme le montre la Figure 3.6, le PLA ne transmet pas de rayons ultraviolets dans la région des UV-C (280-100nm). À partir de 225nm, la quantité de lumière ultraviolet transmise par le PLA augmente significativement. A 250 nm, le PLA transmet 85% des rayons ultraviolets pour atteindre 95% à 300nm. Ces résultats indiquent que la plupart des rayons UV-A (315-400nm) et UV-B passent à travers les films de PLA.



**Figure 3.6: Spectre de transmission UV-vis du PLA[156]**

D'autre part, les matériaux plastiques eux-mêmes peuvent subir une dégradation induite par la lumière principalement due au rayonnement UV-B (315-280nm), car le niveau d'énergie de ce rayonnement est capable de rompre certaines liaisons chimiques. Ces phénomènes seront détaillés dans la partie 3.1.3.2.

### c) Propriétés thermiques du PLA

De manière générale, la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du PLA est évaluée entre 55 et 65°C. Cependant, certains paramètres tels que la masse molaire, la stéréochimie et l'histoire thermique du polymère peuvent influencer cette valeur. La masse molaire est en effet connue pour influencer la  $T_g$  et sa variation peut être représentée par l'équation de Flory-Fox suivante [157]:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{M_n}$$

avec  $T_{g\infty}$  la température de transition vitreuse d'une molécule hypothétique de masse molaire infinie,  $K$  une constante et  $M_n$  la masse molaire moyenne en nombre.

Le taux d'énantiomères D joue aussi un rôle perturbateur sur la  $T_g$ . Saeidlou et al [158] propose une relation empirique permettant d'estimer la  $T_g$  du PLA en fonction du taux d'énantiomère D ( $X_d$ ).

$$T_{g\infty} = \frac{13,36 + 1371,68 X_d}{0,22 + 24,3X_d + 0,42 X_d^2}$$

avec

$$K = 52,23 + 791Xd$$

La température de fusion ( $T_f$ ) comme la température de transition vitreuse, est sensible à la masse molaire et au taux d'énantiomère D.

En effet, Urayama [159] démontre que la  $T_f$  du PDLLA chute lorsque que le taux d'énantiomère D passe de 1 à 4%. L'investigation menée par Huang [160] et complétée par Baratian [161] permet d'expliquer ce phénomène. En effet, pour les polymères semi-cristallins, de manière générale, la température de fusion évolue en fonction de l'épaisseur des lamelles cristallines par la loi Gibbs-Thompson :

$$T_m = T_m^o \left[ 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^o l_c} \right]$$

où  $T_m$  est la température de fusion observée,  $l_c$  l'épaisseur des lamelles cristallines,  $\sigma_e$  l'énergie de surface des lamelles cristallines et  $T_m^o$  la température de fusion à l'équilibre thermodynamique. Le PDLLA étant considéré comme un copolymère, il suit également la relation de Flory selon laquelle la température de fusion est aussi reliée au taux de l'énantiomère qui le constitue :

$$\frac{1}{T_{fc}} = \frac{1}{T_f^o} - \frac{k}{\Delta H_f^o} \ln X$$

où  $T_{fc}$  est la température de fusion du copolymère statistique,  $T_f^o$  la température de fusion à l'équilibre,  $\Delta H_f^o$  l'enthalpie standard de fusion,  $k$  une constante et  $X$  la fraction molaire en énantiomère L cristallisable. Puisque le taux d'énantiomère D va à la fois modifier la structure cristalline du PLA et le taux d'énantiomères susceptibles de cristalliser, la température de fusion du PLLA va diminuer en présence d'énantiomères D.

Au travers de ces études, les auteurs ont également pu démontrer que l'énergie de surface lamellaire ( $\sigma_e$ ) diminue avec le taux d'énantiomère D, l'attribuant à un accroissement du nombre de défauts à la surface des lamelles cristallines. Ils ont mesuré également un écart entre la température de fusion à l'équilibre théorique ( $T_f^o$ ) et celle collectée durant leur étude. Ils attribuent cet écart à la présence éventuelle d'énantiomères dans la phase cristalline interférant avec la valeur de  $T_f^o$  mesurée.

La masse molaire du PLA est un autre facteur qui influence significativement la température de fusion. Saeidlou [158], au cours de ses recherches a compilé une série de températures de fusion pour différentes masses molaires contenant moins de 2% d'énantiomère

D et rapportée dans la littérature. Il constate que la température de fusion augmente spectaculairement avec la masse molaire jusqu'à une valeur de masse molaire équivalent à  $10\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Puis son évolution diminue pour atteindre un plateau pour les masses molaires comprises entre 10 et  $100\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . A partir de ces observations, il conclut que l'évolution de la  $T_f$  peut être décrite par la relation empirique suivante :

$$T_m = T_{m\infty} - \frac{A}{M_n}$$

où  $T_{m\infty}=181,3^\circ\text{C}$ , correspond à la valeur plateau d'un polymère hypothétique de masse molaire infinie et  $A$  est une constante égale à  $1,02\times 10^5\text{g}\cdot^\circ\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Plusieurs facteurs peuvent influencer la température de cristallisation froide du PLA, tels que la masse molaire [162,163], le taux d'énantiomère D [164,165], la quantité d'additifs [166,167], la mise en œuvre ou le traitement thermique [168]. Le PLA est caractérisé par une cinétique de cristallisation lente qui a suscité beaucoup d'études. Cette lenteur peut être un avantage dans le sens où elle permet de contrôler aisément la cristallisation du PLA et donc lui conférer des propriétés désirées.

La cristallisation froide du PLA se réalise sur une large plage de température allant de  $70$  à  $150^\circ\text{C}$ . Des études ont démontré que le taux de cristallisation le plus grand pour le PLA correspond à une gamme de température située entre  $110$ - $130^\circ\text{C}$ , où se crée une structure cristalline de type sphérolite [156].

#### **d) Propriétés mécaniques du PLA**

Le PLA possède des propriétés mécaniques comparables à celles du polystyrène (PS), avec un module élastique de  $3$ - $4\text{GPa}$  et une résistance à la traction de  $50$ - $70\text{MPa}$  [156]. Cependant le faible allongement à la rupture ( $2$ - $6\%$ ) limite son utilisation. Les études réalisées montrent que ces propriétés varient selon le degré de cristallinité, le taux d'énantiomère D, la masse molaire ou encore le procédé de mise en œuvre.

La dépendance des propriétés mécaniques en fonction de différentes masses molaires a été étudiée. L'étude réalisée sur un PLA amorphe a montré qu'une augmentation de l'allongement à la rupture a lieu lorsque la masse molaire du PLA augmente [138,169]. En effet, pour une  $M_n$  de  $20\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  l'allongement à la rupture est de  $1,5\%$ , alors que l'allongement à la rupture monte à  $7\%$  pour une  $M_n$  de  $67\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'effet inverse a été observé pour le PDLA passant d'un allongement à la rupture de  $7,4\%$  pour une  $M_n$  de  $47\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , à un allongement de  $5,4\%$  pour une  $M_n$  de  $114\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Selon le degré de cristallinité, la résistance et l'allongement à la rupture sont les propriétés les plus affectées. Pour un PLA amorphe ( $\chi_c = 9\%$ ), la résistance et l'allongement à la rupture atteignent 59MPa et 1,5% respectivement. A un taux de cristallinité de 45%, ces propriétés montent à 66 MPa et à 4% respectivement. Cependant, lorsque la cristallinité du PLA monte à 70%, la résistance et l'allongement à la rupture chute à 47MPa et à 1,3% [138,169]. Ces résultats montrent que, jusqu'à une cristallinité seuil, la cristallinité renforce les propriétés, mais, passé ce seuil, les propriétés chutent, rendant le PLA plus fragile.

Il a été également suggéré que les différentes méthodes utilisées pour la préparation du PLA peuvent influencer les propriétés mécaniques. Des différences ont été observées à partir de PLA commercialisés. Le PLA semi-cristallin du groupe NatureWorks montre une résistance à la traction de 44MPa, un allongement à la rupture de 7% et un module élastique de 2,6GPa [138]. Le PLA commercialisé par Mitsui Fine Chemica montre une résistance à la traction de 66MPa, un allongement à la rupture de 1,8% et un module élastique de 3,3GPa [170]. Des valeurs inférieures sont observées pour le PLA fabriqué par Purac [171] avec un module élastique de 1,1GPa, une limite élastique de 62MPa et un allongement à la rupture de 14%.

### **3.1.3 Vieillessement du PLA**

Selon le domaine d'utilisation, le PLA peut subir différents types d'agressions. Ces agressions provoquent une dégradation conduisant à une sévère altération des propriétés rendant le matériau impropre à l'usage pour lequel il avait été prévu.

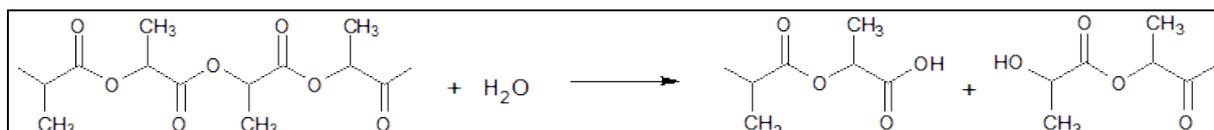
Cette instabilité est reliée à la présence de liaisons C-O très réactives, qui seront le site d'attaques privilégiées conduisant à sa dégradation. Il est important de comprendre et d'élucider les mécanismes mis en jeu lors de la dégradation du matériau.

Les différentes études réalisées présentent la dégradation comme un phénomène faisant intervenir plusieurs réactions. Dans un environnement extérieur et l'exposition à des agents tels que la lumière, l'humidité, la chaleur, l'oxygène et/ou la pollution, deux types de vieillissement ont été reportés dans la littérature : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Le vieillissement physique englobe les processus conduisant à une altération réversible de la structure chimique tandis que le vieillissement chimique implique tous les phénomènes impliquant une modification chimique irréversible du matériau sous l'influence d'un environnement extérieur. Selon l'environnement choisi, différents mécanismes de vieillissements ont été étudiés dans la littérature. Dans ce paragraphe nous nous intéresserons au vieillissement physique, et dans le vieillissement chimique à l'hydrolyse et à la photodégradation.

### **3.1.3.1 Dégradation par hydrolyse**

#### **a) Mécanisme de dégradation**

La dégradation hydrolytique du PLA a lieu lorsqu'il est exposé à un environnement humide. Le groupement ester de la chaîne principale est hydrolysé (Figure 3.7), entraînant une diminution de la masse molaire et la libération d'oligomères et de monomères.



**Figure 3.7: Mécanisme d'hydrolyse du PLA**

Au cours de cette dégradation, un phénomène d'érosion est observé. En effet, il a été démontré que les polymères biodégradables pouvaient subir un phénomène d'érosion soit à la surface soit au cœur de leur matrice [172,173]. Ce phénomène dépend fortement de la vitesse de diffusion des molécules d'eau au sein du matériau. Dans le cas où la vitesse de dégradation est supérieure à la diffusion des molécules dans le matériau, la dégradation a lieu à la surface. On parle alors d'érosion de surface. Dans le cas inverse, où la diffusion des molécules d'eau est supérieure à la vitesse de dégradation, un mécanisme d'érosion en masse prend place. La dégradation se déroule alors de façon homogène quelle que soit la profondeur à partir de la surface. Aussi, la dégradation hydrolytique du PLA commence par la diffusion des molécules d'eau dans les régions amorphes du matériau déclenchant la rupture des groupements esters. Puis la dégradation se poursuit dans les domaines cristallins.

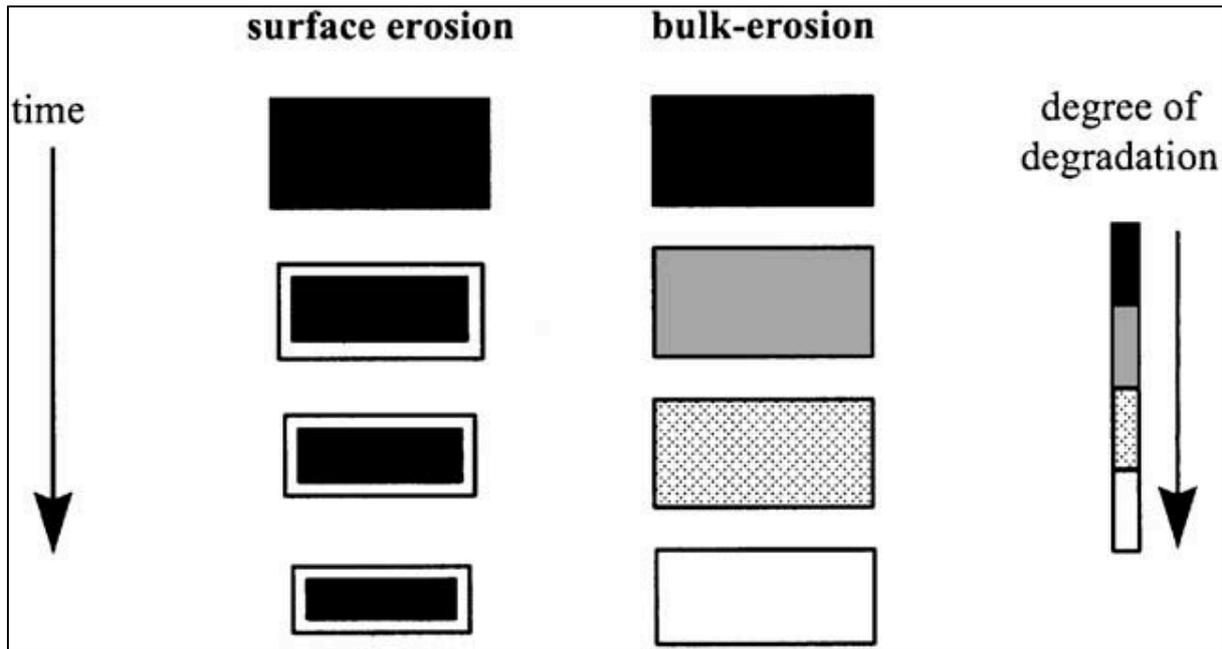


Figure 3.8 : Mécanisme de dégradation hydrolytique du PLA par érosion en surface et érosion en masse [174]

#### b) Influence de l'épaisseur du matériau sur le mécanisme de dégradation

L'épaisseur du matériau joue donc un rôle important dans la détermination du mécanisme de dégradation du PLA. Il a en effet été montré qu'à partir d'une épaisseur critique,  $L_{critique}$ , le mécanisme d'érosion en surface sera favorisé. Pour une épaisseur inférieure à  $L_{critique}$ , le mécanisme d'érosion en masse sera favorisé [174]. Ainsi, la dégradation hydrolytique du PLA passe d'un mécanisme d'érosion en masse à un mécanisme d'érosion en surface pour une épaisseur supérieure à 7,4cm [175,176]. La vitesse de dégradation va dépendre du matériau, mais aussi du milieu réactionnel tel que le pH ou encore la température. L'effet de ces paramètres est détaillé ci-après.

#### c) Influence du pH

De Jong [177] a étudié le mécanisme de dégradation du PLA dans une solution de pH variable. Il met ainsi en évidence l'effet du pH sur la dégradation du PLA. En effet, dans un milieu acide, le mécanisme de dégradation est caractérisé par une scission des bouts de chaînes du PLA, tandis que dans un milieu basique la dégradation est catalysée par la présence d'ions hydroxys et impliquant le clivage des liaisons esters via une réaction de cyclisation intramoléculaire.

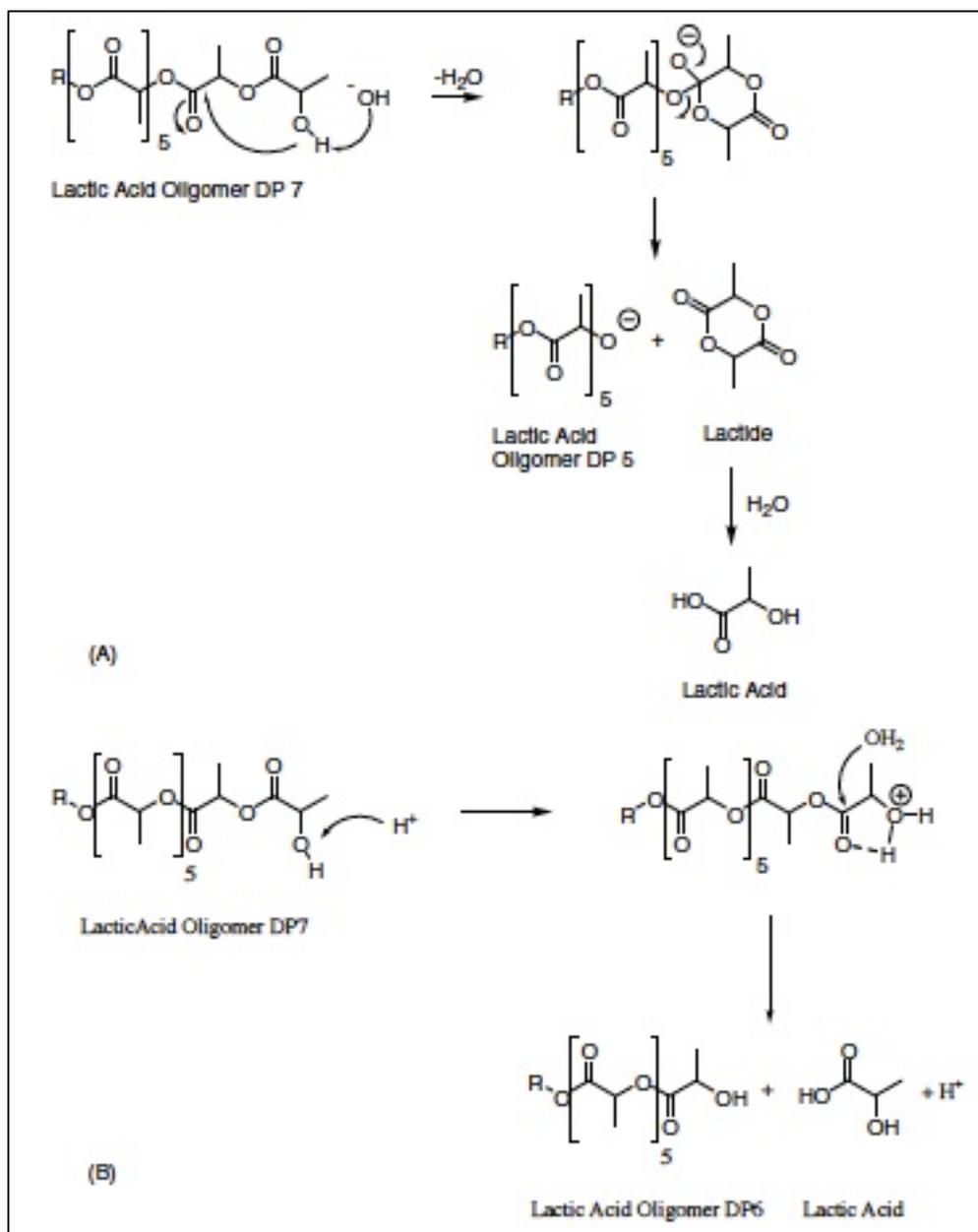


Figure 3.9: Mécanisme d'hydrolyse: (A) en milieu basique, (B) en milieu acide [177]

#### d) Influence de la température

La température joue également un rôle crucial dans l'hydrolyse du PLA. La vitesse de dégradation augmente en effet avec la température, résultant en un clivage plus rapide des liaisons esters [178–182]. En effet, lors d'une immersion du PLA dans une eau à 30, 40 et 50°C, une accélération du clivage est observée lorsque la température augmente [182].

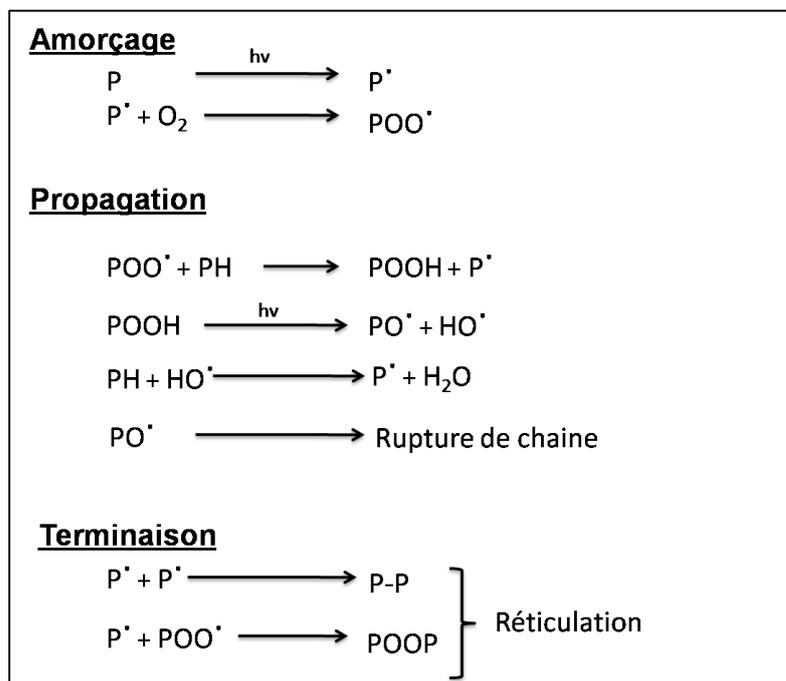
**3.1.3.2 Photodégradation de l'acide polylactique**

Les polymères, de manière générale et le PLA en particulier, peuvent également subir une dégradation photochimique. Le mécanisme associé à cette dégradation est détaillé ci-après.

**a) Mécanismes de dégradation photochimique**

La photodégradation est un processus de décomposition du matériau causé par l'action de la lumière, considérée comme l'une des principales sources d'endommagement des polymères. L'énergie contenue dans les rayons UV est absorbée par le matériau, ce qui va conduire à des réactions capables de rompre des chaînes. Ces réactions impactent donc la structure et les propriétés physico-chimiques du matériau. Les propriétés mécaniques sont également affectées et on observe une fragilisation du polymère.

Le mécanisme de photodégradation des polymères est largement décrit dans la littérature et suit le schéma d'une photo-oxydation qui se produit sous l'action combinée des rayons UV et du dioxygène. Les réactions mises en jeu lors de la photo-oxydation sont regroupées en trois étapes nommées amorçage, propagation et terminaison. (Figure 3.10).

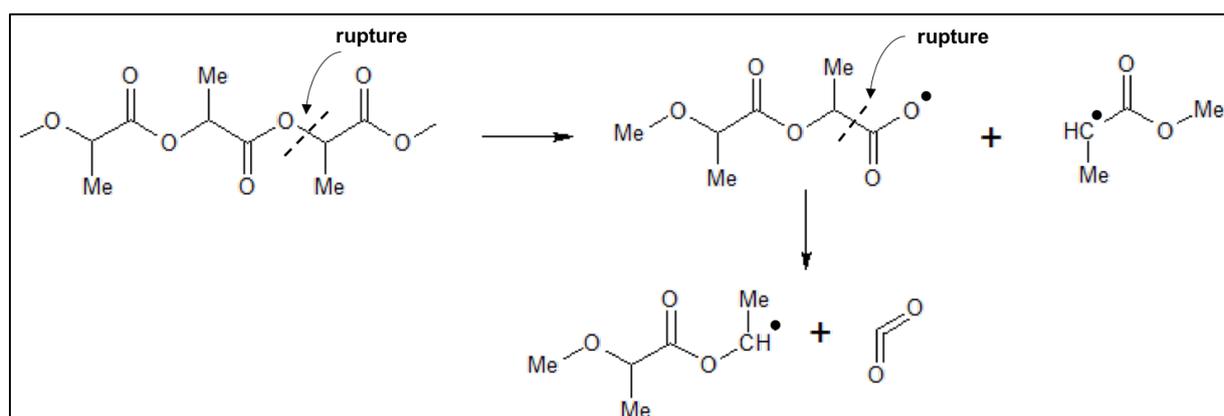


**Figure 3.10: Mécanisme de la photo-oxydation**

L'amorçage est initié par l'absorption de l'énergie lumineuse par le polymère (**P**). L'énergie absorbée par le polymère provoque la rupture homolytique d'une liaison et génère un radical (**P\***). Puis le radical réagit avec le dioxygène pour produire un radical peroxydé

(**POO**<sup>•</sup>). L'étape de propagation se poursuit par l'arrachement d'un hydrogène sur la chaîne du polymère (**PH**) conduisant à la formation d'un nouveau radical et d'un hydroperoxyde (**POOH**). En présence de rayons UV, les hydroperoxydes (**POOH**) sont instables et se décomposent en un radical alkoxyde (**PO**<sup>•</sup>) et un radical hydroxyde (**HO**<sup>•</sup>). La présence du radical alkoxyde (**PO**<sup>•</sup>) conduit à la dégradation du polymère. L'étape de terminaison permet de stopper la propagation des radicaux. Diverses réactions de terminaison peuvent être envisagées. De manière générale, il s'agit de la réaction de deux radicaux conduisant à la formation d'un produit inerte empêchant la propagation des radicaux. Ces réactions peuvent conduire à des produits réticulés

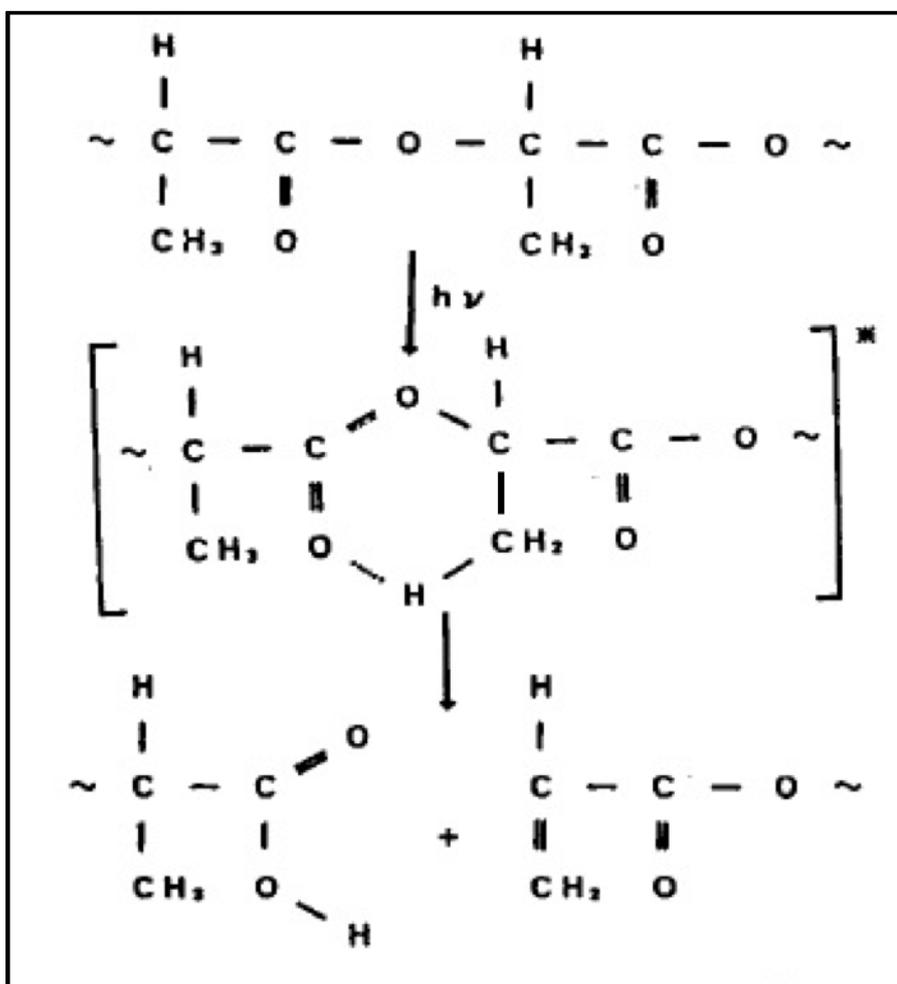
McNeil et Leiper [183] furent les premiers à publier des travaux portant sur la photodégradation du PLA. Ils ont examiné la photolyse du PLA sous vide à 30°C pendant 72h à l'aide d'une lampe à mercure. Ils ont analysé les produits volatils présents lors de cette dégradation par TVA (Thermal-Volatilization-Analysis). Les films après traitement UV ont été caractérisés par spectroscopies UV-Vis et FTIR. Les analyses TVA des gaz condensés indiquent que des molécules de dioxyde de carbone et d'eau sont émises lors de la dégradation et leur quantité ne cessent de croître avec le temps d'exposition. Ils suggèrent ainsi que la décomposition du PLA a lieu au niveau de la liaison C-O de la fonction ester, suivie par une décarboxylation (Figure 3.1)



**Figure 3.11: Photolyse propose par Mc Neil et Leiper [183]**

Ikada en 1997 [184] a lui aussi étudié la photodégradation du PLLA en utilisant des mesures de viscosité et les spectroscopies FTIR et UV-Vis. Il a montré que la masse molaire moyenne du PLLA diminue rapidement (en 1h) sous irradiation UV (comportant quatre raies de longueur d'onde à 405, 436, 546 et 579nm). Il a également constaté que la dégradation est

modifiée en fonction de l'atmosphère (air ou azote). L'apparition d'une double liaison C=C et l'augmentation de l'intensité du pic attribué aux groupements hydroxys OH observé sur les spectres IR, ont conduit Ikada à suggérer que la décomposition du PLA se produit de manière aléatoire par le mécanisme de Norrish II (Figure 3.12). Ainsi, le mécanisme proposé par Ikada, représenté à la Figure 3.12, est différent de celui proposé par Mc Neil et Leiper (Figure 3.11). En effet Ikada suggère que la dégradation du PLA passe par un intermédiaire conduisant à la formation d'une double liaison, tandis que Neil et Leiper suggère une rupture simple au voisinage de la liaison ester.



*Figure 3.12 Mécanisme photodégradation proposé par Ikada [184]*

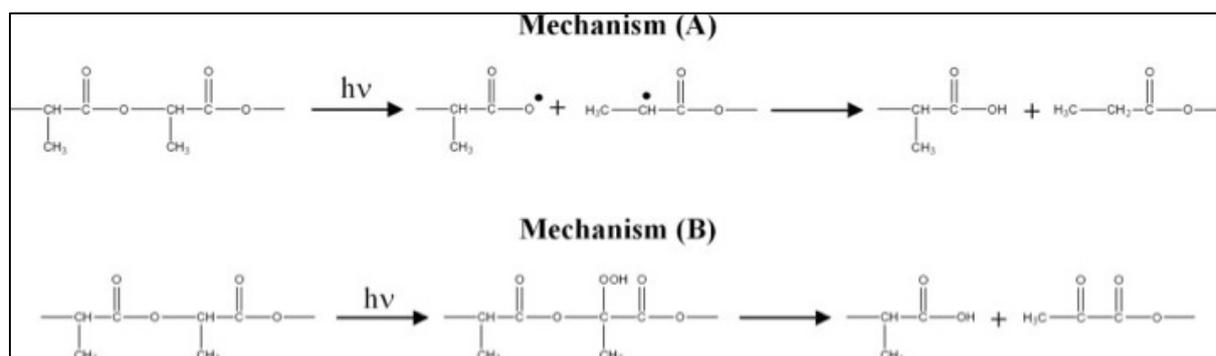
**b) Influence simultanée de l'humidité et de la température**

Il a été précédemment mis en évidence la combinaison de la température et de l'eau accélèrait la dégradation par hydrolyse du PLA. La photodégradation est elle aussi affectée par différents paramètres. Ho et Pometto [185] ont été les premiers à étudier l'influence des rayons

UV (365nm) sur la dégradation du PLA en présence d'humidité. Ils montrent que l'effet des rayons UV augmente de 55 à 97% la vitesse de dégradation du PLA, après huit semaines d'exposition. Copinet [186] a également étudié l'influence des rayons UV, de la température et de l'humidité simultanément sur la dégradation du PLA pendant 30 jours. Il observe une rapide diminution de la masse molaire ( $M_w$ ), de la température transition vitreuse ( $T_g$ ) et du taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) quand la température et le taux d'humidité augmentent.

### c) Influence de la longueur d'onde

Il a également été montré que la longueur d'onde de la lumière utilisée pour effectuer le vieillissement pouvait jouer un rôle sur le mécanisme de dégradation du PLA. En effet Janorkar [187] a étudié l'effet de la longueur d'onde sur la dégradation du PLLA en utilisant une source UV dans une gamme comprise entre 232 et 500nm. Il a démontré que, lorsque l'échantillon est irradié à travers une plaque de verre, la dégradation du PLLA est minimisée. Il conclut que la photodégradation se produit principalement à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 300nm et suppose deux mécanismes. L'un impliquant la photolyse de la chaîne principale par le mécanisme de Norrish I (mécanisme A, Figure 3.13) et l'autre impliquant la photo-oxydation du PLLA conduisant à la formation de dérivés hydroperoxydes contenant un acide carboxylique et une dicétone instable (mécanisme B, Figure 3.13).

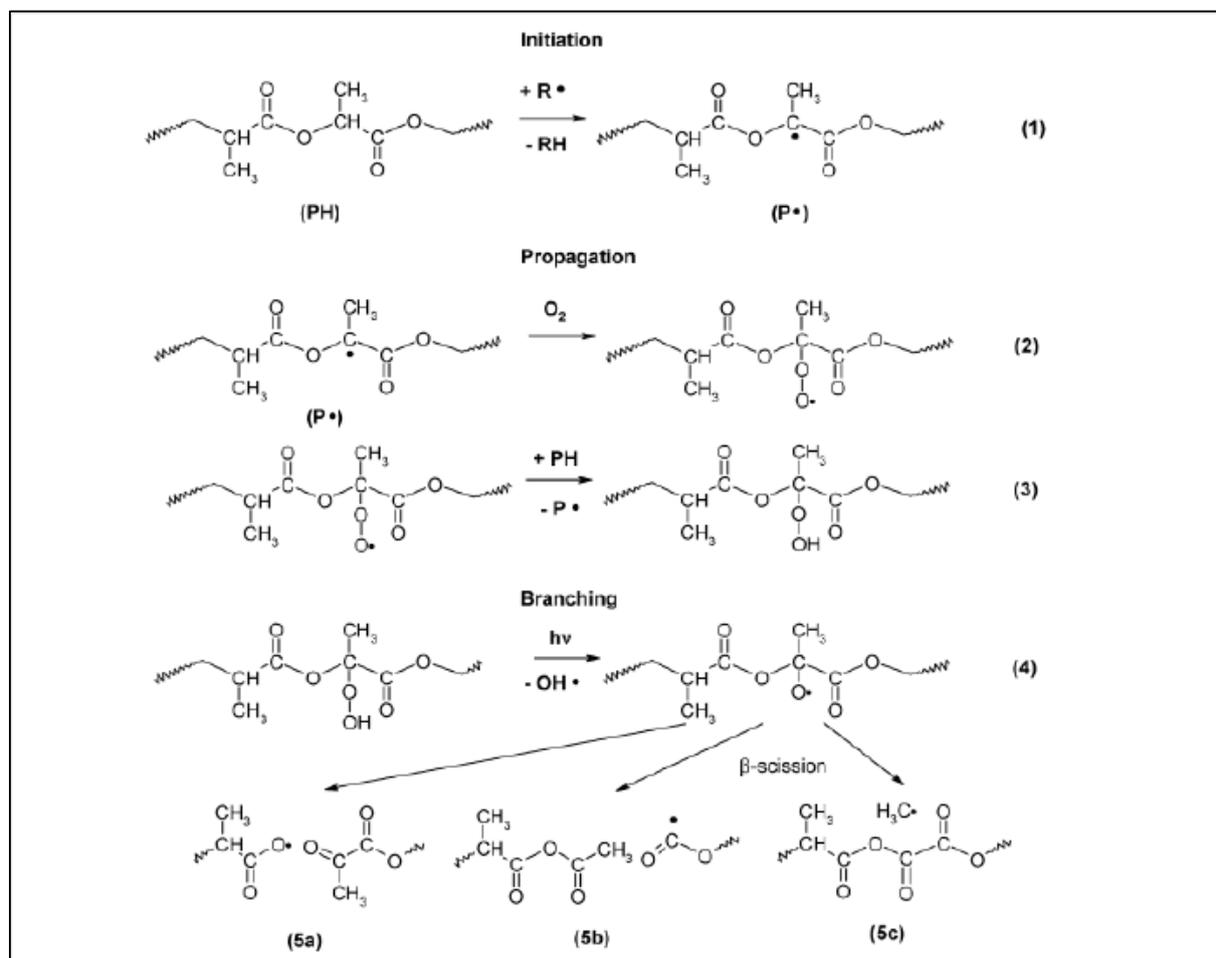


**Figure 3.13 Mécanisme de la photodégradation proposé par JANORKAR [15]**

Li [188] a étudié la photodégradation du PLLA en utilisant une lumière Vacuum Ultra-Violet à une longueur d'onde de 172nm générée par un laser au Xenon. Il observe par FTIR une diminution rapide de l'intensité du pic attribué à la liaison C=O sur des films de PLA, après seulement deux minutes d'irradiation, cependant l'auteur ne propose aucun mécanisme pour cette dégradation.

**Chapitre 3 : Influence de l'acide *p*-coumarique et du poly(acide *p*-coumarique) sur le vieillissement de l'acide polylactique**

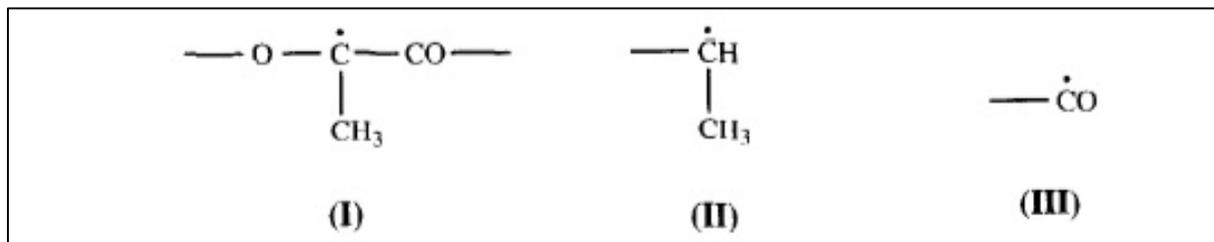
Bocchini et al [189] mettent en évidence un nouveau mécanisme de photodégradation quand le PLA est irradié à une longueur d'onde supérieure à 300nm. Au cours cette photodégradation, Bocchini met en évidence la formation d'un anhydride Figure 3.14. Le mécanisme proposé commence par la formation d'un radical par l'arrachement d'un hydrogène tertiaire en  $\beta$  du carbonyle ( $P^\bullet$ ). Ce radical réagit ensuite avec le dioxygène pour former un radical peroxyde (2) qui va par la suite arracher un hydrogène pour produire un hydroperoxyde (3). Le hydroperoxyde subit une photolyse (4) et produit un radical alkoxyde ( $PO^\bullet$ ) et un radical ( $OH^\bullet$ ). Le radical alkoxyde évolue vers la formation de photoproduits secondaires (5a, 5b, 5c) induits par la rupture des liaisons en  $\beta$  du radical. Compte tenu de la stabilité des photoproduits formés, la réaction conduisant à la formation du groupement anhydride (5b) semble la plus probable.



**Figure 3.14: Mécanisme de photo-oxydation proposé par Bocchini [189]**

Le PLA a également été exposé à d'autres types de rayonnements tels que les rayons  $\gamma$  dans le but d'une stérilisation. L'effet des rayons  $\gamma$  a été étudié par Balbanalbi [190] en utilisant

la résonance paramagnétique électronique (RPE). Les spectres montrent la formation de trois radicaux résultant d'une rupture homolytique des liaisons esters (II et III) et ou de l'arrachement d'un hydrogène sur la chaîne principale du polymère (I) (Figure 3.15).



**Figure 3.15 Formation des radicaux générée sous irradiation  $\gamma$  [306]**

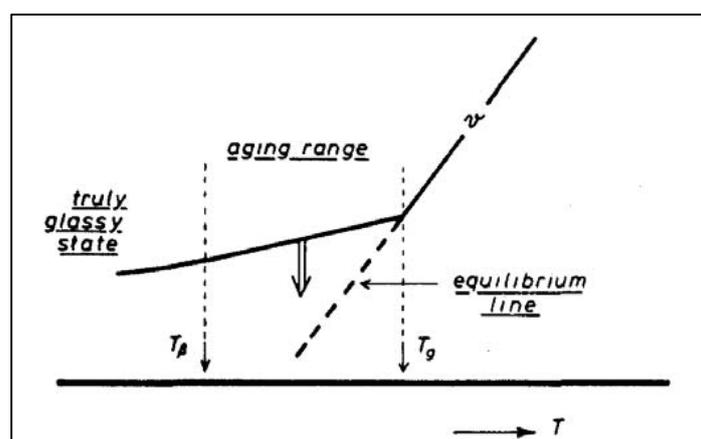
Les essais réalisés par Gupta [191] sur l'effet des rayons  $\gamma$ , mettent quant à eux en évidence deux phénomènes qui ont lieu simultanément : la rupture de chaîne et la réticulation. En fonction de l'atmosphère sélectionnée (air ou azote) et du taux d'exposition, ils ont montré que la rupture de chaîne est favorisée en présence d'oxygène tandis que la réticulation est favorisée en présence d'azote

### 3.1.3.3 Vieillessement physique

Contrairement à l'hydrolyse et la photo-dégradation impliquant des changements irréversibles de la structure chimique du matériau, lors d'un vieillissement physique, il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules, seule leur configuration spatiale ou la composition du matériau est affectée.

L'utilisation d'un matériau amorphe se trouvant dans un état vitreux est l'une des conditions pour observer et étudier le vieillissement physique. En effet à l'état vitreux, la structure du polymère est désordonnée et se trouve dans un état thermodynamique hors équilibre. En effet lors du refroidissement d'un polymère amorphe à l'état liquide, son volume spécifique décroît en suivant la droite d'équilibre (Figure 3.16). Au cours du refroidissement différents états d'équilibre thermodynamiques successifs sont atteints par l'intermédiaire de réarrangements moléculaires. A partir d'une température caractéristique, appelée température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la viscosité du liquide va rapidement augmenter ralentissant les mouvements de chaînes. Passée la  $T_g$ , le système s'écarte de son état d'équilibre de façon non-linéaire (Figure 3.16), le polymère est alors figé, empêchant toute mobilité des chaînes. Dû à cette instabilité, le polymère va chercher à évoluer vers un nouvel état d'équilibre au cours du

temps. Cette évolution est à l'origine du vieillissement physique. Elle peut s'exprimer par des phénomènes de relaxation structurale. À des temps suffisamment longs, même si le système est figé, des mouvements moléculaires lents existent en dessous de la  $T_g$  permettant au système d'évoluer vers un état thermodynamique plus stable. Cette évolution peut être plus ou moins rapide si le vieillissement a lieu dans une plage de température proche de la  $T_g$  du matériau.



**Figure 3.16: Evolution du volume libre d'un polymère amorphe lors de son refroidissement de l'état liquide vers un état amorphe [192]**

Afin de détecter et quantifier les effets du vieillissement physique sur le matériau, la technique DSC est l'une des méthodes de caractérisation la plus fréquemment utilisée dans la littérature. Lorsque le polymère vieillit est réchauffé, à l'approche de sa transition vitreuse, la mobilité des chaînes (ou l'énergie emmagasinée) est trop faible pour suivre la courbe d'équilibre (Figure 3.17). Le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique est alors retardé en température, une augmentation de la  $T_g$  du polymère vieilli peut être observée. Lorsque cela devient possible l'enthalpie du système regagne la courbe d'équilibre avec une pente plus ou moins importante. Sur les analyses calorimétriques, le vieillissement se manifeste lors de la chauffe du polymère par la présence d'un pic endothermique, nommé pic de relaxation, superposé au saut  $C_p$  caractéristique du passage de la transition vitreuse (Figure 3.17). L'amplitude de ce pic augmente avec la durée du vieillissement.

Le vieillissement physique se traduit par une modification de la mobilité moléculaire et du volume libre du polymère. Les propriétés pilotées par ces deux paramètres s'en trouvent donc affectées. Par ailleurs, un simple chauffage du matériau à une température supérieure à sa  $T_g$  permettrait de renverser l'effet du vieillissement sur le matériau.

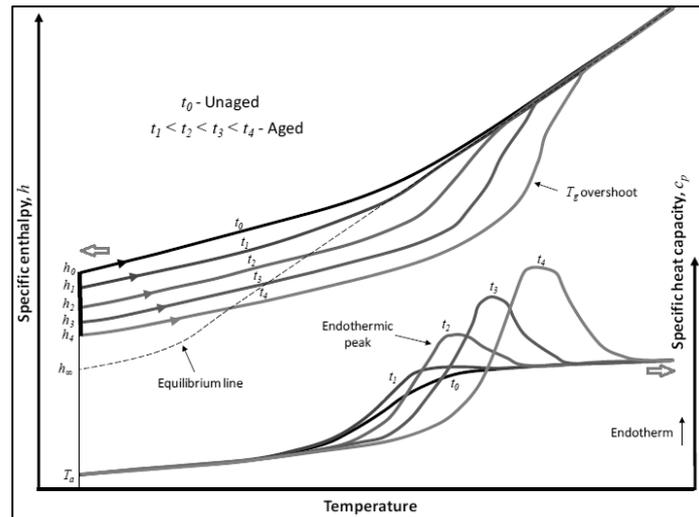


Figure 3.17: Enthalpie et capacité calorifique d'un système vitreux enregistrées pendant une chauffe en fonction du temps de recuits sous la  $T_g$  [193]

Aou et al [194] ainsi que Pan [195] ont montré, dans le cas du PLA, une faible évolution de la conformation des chaînes de PLA lors du vieillissement physique. En parallèle, ils ont également observé une augmentation de la transition vitreuse sur matériau vieilli indiquant une diminution de la mobilité des chaînes. Les changements structuraux affectent également les propriétés mécaniques du PLA. En effet Pan [196] a observé une augmentation du module d'Young et une diminution drastique de la déformation à la rupture. Il étudie également l'influence du vieillissement physique sur la cristallisation du PLLA [197]. Ces résultats montrent une accélération de la cinétique de cristallisation sur le matériau vieilli. Cette cristallisation croissante est expliquée par le fait que des changements conformationnels s'opèrent durant le vieillissement permettant ainsi la formation de domaines localement ordonnés qui servent par la suite de germes à la cristallisation [197,198].

### 3.1.4 Conclusion

Le PLA est un polymère thermoplastique biodégradable fabriqué à partir de ressources végétales renouvelables. En raison de sa haute résistance à la traction, le PLA est le polymère biodégradable le plus utilisé du marché. Les propriétés physiques du PLA sont fortement influencées par sa stéréochimie, sa structure, sa masse molaire, sa cristallinité ou encore par le procédé de mise en œuvre. Cependant sa composition chimique et son caractère biodégradable rendent le PLA sensible aux éléments environnementaux tels que la chaleur, la lumière, l'eau et l'oxygène. Face à ces éléments, le PLA se dégrade et ses propriétés thermiques et mécaniques

### *Chapitre 3 : Influence de l'acide *p*-coumarique et du poly(acide *p*-coumarique) sur le vieillissement de l'acide polylactique*

---

en sont fortement affectées. Pour pallier à ce problème, l'utilisation d'additifs a été étudiée. De récentes études ont démontré l'effet positif d'additifs aromatiques retardant la photodégradation des matériaux plastiques.

Cependant les préoccupations sanitaires et environnementales actuelles dues à l'utilisation des produits chimiques synthétiques tels que les plastifiants ou additifs utilisés dans la formulation de polymères, ont souligné le besoin d'utiliser des additifs fonctionnels plus respectueux de l'environnement, en particulier dans le domaine de l'emballage alimentaire. L'industrie agroalimentaire produit d'importants volumes de déchets contenant une grande quantité de composés chimiques tels que les polyphénols, ayant des propriétés antioxydantes analogues aux additifs synthétiques. Contrairement aux fibres végétales qui ont été utilisées dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques du PLA [199,200], l'utilisation d'additifs naturels dans la formulation de polymères n'a été rapportée que très récemment [105,106,111]. Quelques études ont montré que l'incorporation de polyphénols dans les matériaux polymères apportait un effet stabilisant au PLA

Le but de ce chapitre est d'évaluer la faisabilité de l'utilisation de l'acide *p*-coumarique et de son homopolymère dans la stabilisation du PLA. Nous étudierons leur influence sur la dégradation des films de PLA, dans le but de générer des formulations de polymères entièrement renouvelables. Dans un premier temps, l'effet du vieillissement dans les conditions uva/température et les conditions uva/température/humidité sur les propriétés physiques et thermiques du PLA vierge sera étudié. Puis l'effet de l'acide *p*-coumarique et du poly(acide *p*-coumarique) sur le vieillissement du PLA sera étudié et comparé aux résultats obtenus avec le PLA vierge.

### **3.2 Section expérimentale**

#### **3.2.1 Matériaux**

Le polymère utilisé est l'acide polylactique en granulés, fourni par NatureWorks de grade 4032D contenant 1,5% d'isomère D et de masse molaire 84 500 g/mol. Les additifs utilisés sont l'acide *p*-coumarique de chemical point et le poly(acide *p*-coumarique) synthétisé comme précédemment.

#### **3.2.2 Préparation des échantillons**

##### **a) Mise en œuvre des mélanges : malaxage**

L'acide polylactique est un polymère sensible à l'humidité, les granulés sont préalablement séchés à l'étuve à 80°C pendant 24h. Le PLA vierge et le PLA contenant 5% en masse totale soit d'acide *p*-coumarique, soit du poly(acide *p*-coumarique) sont préparés à l'aide d'un malaxeur (Brabender modèle 350/EH) muni de rotors cylindriques et d'une capacité de 300 cm<sup>3</sup>. La mise en œuvre s'effectue en 3 étapes. Un premier tiers du PLA est introduit dans le malaxeur chauffé à 180°C et tournant à une vitesse de rotation de 50 rpm pendant 2 minutes. Le deuxième tiers avec les additifs sont introduits pendant 3 minutes puis le dernier pendant 2 minutes.

##### **b) Préparation des films**

Pour obtenir les échantillons sous forme de films, la matière précédemment obtenue est pressée à l'aide d'une presse manuelle Darragon. Les films sont obtenus à 180°C à une pression de 0,25 MPa pendant 3 minutes puis à 1MPa pendant 5 minutes.

##### **c) Préparation de éprouvettes**

Les éprouvettes de dimensions (90x5x1,5) mm<sup>3</sup> ont été réalisées à l'aide d'une presse à injecter DSM Xplore d'une capacité de 12cm<sup>3</sup>. L'injection de la matière s'effectue à 180°C avec une pression de 6 bars pendant 5 secondes et une température du moule à 90°C.

#### **3.2.3 Conditions du vieillissement accéléré**

Les films et éprouvettes sont vieillis pendant 40 jours (soit 1000 heures) dans une enceinte QUV (Q-Lab, QUV) équipée de 4 ampoules (UVA-351nm) d'une radiation de 0,76W.m<sup>-2</sup>. Deux conditions de vieillissement ont été sélectionnées dans cette étude. La première dans un environnement sec à 50°C (uva/température) et la seconde alternant un

environnement 100% humide pendant 6h suivi d'un environnement sec pendant 6h à 50°C (uva /humidité/température).

### **3.2.4 Les techniques de caractérisation**

#### **a) Spectroscopie FTIR**

Les spectres IR sur les films sont enregistrés dans la gamme spectrale 400-4000 $\text{cm}^{-1}$ , à l'aide d'un spectrophotomètre Thermo- Scientific Nicolet IS50 piloté par le logiciel OMNIC<sup>TM</sup>. Les analyses sont réalisées avec un module ATR mono-réflexion (cristal diamant). Afin de minimiser le signal correspondant au bruit, les spectres présentés sont le résultat de l'accumulation de 32 scans réalisés avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **b) Spectroscopie UV-Vis**

Les spectres UV-vis de l'acide *p*-coumarique sont enregistrés dans une gamme spectrale 200-400nm à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Carry 100 à double faisceau équipés de lampe à filaments de mercure (domaine du visible), et au deutérium (domaine de l'UV), piloté par le logiciel CarryWin. L'acide *p*-coumarique, en poudre, a été solubilisé à 5 $\mu\text{g/ml}$  dans le DMSO et placé dans une cuve de quartz. Les spectres ont été recueillis de 200 à 400nm avec une largeur de fente de 2nm.

#### **c) Diffractomètre à rayons X**

L'évolution des structures cristallines des échantillons, réalisée sur les films, a été étudiée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes DRX sont enregistrés sur une gamme d'angle  $2\theta$  allant de 5 à 60° sur une diffractogramme Rigaku fonctionnant à 40keV et 25mA en configuration  $2\theta/\theta$ . Un pas de 0,02° est utilisé de même qu'un intervalle de temps de 2s. La banque de données ICSD regroupant les diffractogrammes de nombreux composés sert à l'analyse des phases cristallines.

#### **d) Chromatographie d'exclusion stérique**

Les mesures de masses molaires moyennes en nombre ont été effectuées sur un appareil Waters équipé d'un système à 3 colonnes en série et couplé à détecteur à refractomètre différentiel. Le PLA est dissous dans le THF à une concentration de 2mg/ml. Les valeurs de  $M_n$  sont calculées à partir de la droite de calibration standard du polystyrène.

### ***Chapitre 3 : Influence de l'acide p-coumarique et du poly(acide p-coumarique) sur le vieillissement de l'acide polylactique***

---

Les vitesses de dégradation  $k$  sont obtenues à partir de l'équation du second ordre suivant [201] :

$$\frac{1}{Mn(t)} = \frac{1}{Mn(0)} + kt$$

où  $Mn(t)$  correspond à la masse molaire moyenne du PLA en nombre à l'instant  $t$ ,  $Mn(0)$  à la masse molaire moyenne en nombre du PLA initiale,  $k$  à la vitesse de dégradation et  $t$  le temps.

#### **e) Analyse enthalpique différentielle**

Les analyses enthalpiques différentielles (DSC), effectuée sur les films, ont été réalisées sur un appareil Perkin- Elmer (DSC 4000). Entre 1 et 3mg d'échantillon sont scellés dans un creuset en aluminium et chauffés de 20 à 185°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous flux azote. La cristallinité a été calculée à partir de l'équation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f + \Delta H_c}{f_{pla} \Delta H_f^\circ} \times 100$$

où  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion ,  $f_{pla}$  la fraction de PLA dans l'échantillon et  $\Delta H_f^\circ=93,7J/g$ , est l'enthalpie de fusion du PLA totalement cristallin [202].

Les températures et les enthalpies sont déterminées à partir de la première montée en température, de façon à pouvoir relier l'effet du vieillissement sur les propriétés thermiques du matériau.

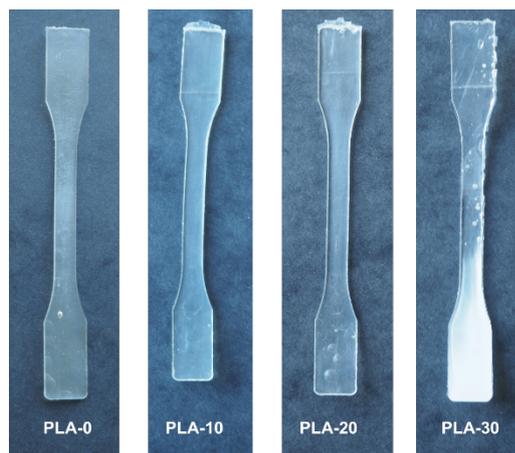
### **3.3 Résultats et discussion**

#### **3.3.1 Photodégradation par UVA- Temperature**

##### **3.3.1.1 Etude de l'acide polylactique vierge**

###### **a) Analyse visuelle des éprouvettes**

Avant de réaliser des caractérisations plus avancées sur les matériaux vieillis, les échantillons ont été observés visuellement au cours du vieillissement.



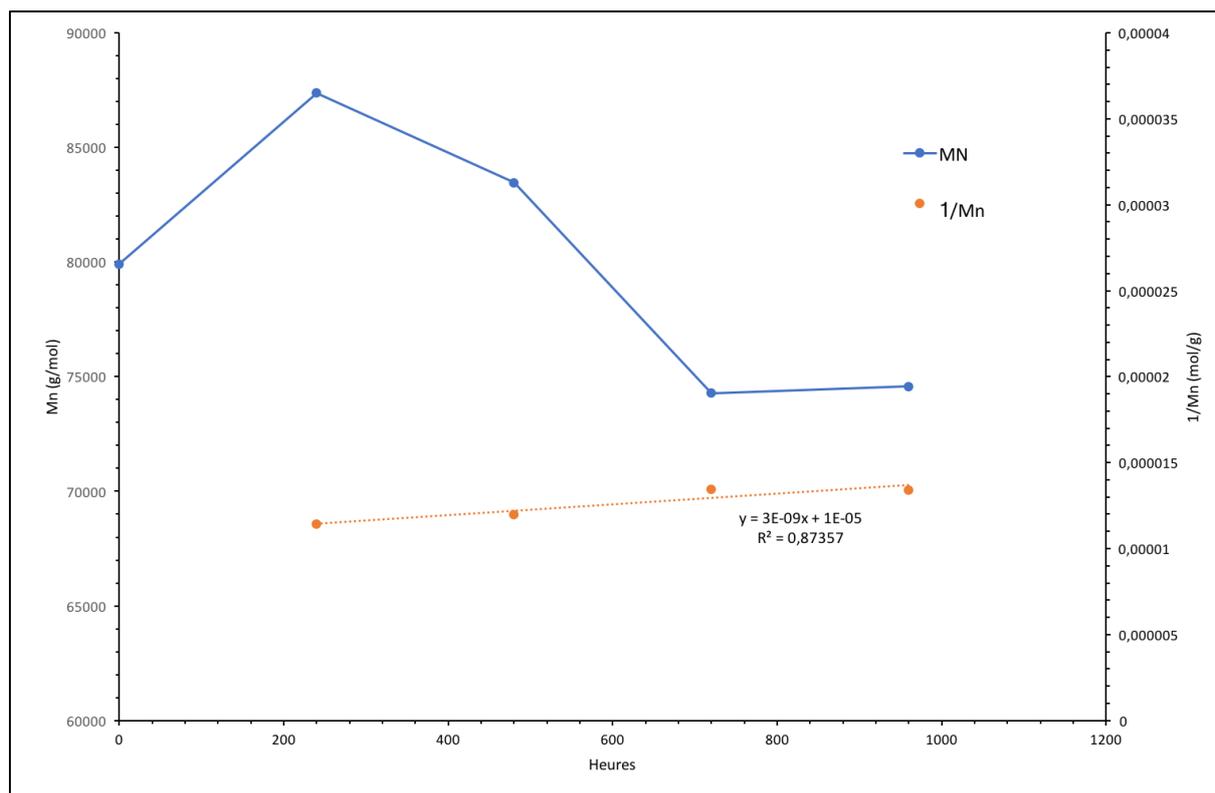
**Figure 3.18: Evolution visuelle des éprouvettes de PLA au cours du vieillissement**

L'observation visuelle des éprouvettes vieillis au cours du temps apporte des informations préliminaires sur l'impact du rayonnement UVA sur les films de PLA. La Figure 3.18, montre l'évolution des éprouvettes pendant le vieillissement. L'éprouvette de PLA initialement transparent ne semble pas subir de modifications significatives jusqu'à 20 jours. A 30 jours, on peut observer un changement avec la présence d'une tache blanchâtre.

###### **b) Evolution de la masse molaire**

Afin de mieux nous rendre compte de l'endommagement du PLA au cours de la photodégradation, des mesures de masses molaires ( $M_n$ ) ont été effectuées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

La Figure 3.19 montre l'évolution de cette dernière en fonction du temps d'irradiation. Une légère baisse de la masse molaire est observée. Dans un premier temps, la masse molaire du PLA augmente, passant de  $79,9 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  avant vieillissement à  $87,4 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 10 jours. Puis, elle diminue au cours du temps pour atteindre  $74,6 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 40 jours, soit une réduction totale de 7%.



**Figure 3.19: Evolution de la masse molaire moyenne en nombre et la cinétique de dégradation du PLA au cours du vieillissement**

Les valeurs de  $M_n$  obtenues au cours du temps permettent aussi d'extraire une cinétique de dégradation. Des études ont établi une relation entre le temps de vieillissement et la perte de masse. La Figure 3.19 montre l'inverse de  $M_n$  du PLA en fonction du temps. On obtient un coefficient de corrélation ( $R^2$ ) à 0,8757 et une constante de vitesse de dégradation à  $3 \times 10^{-9} \text{ mol.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . La cinétique obtenue est du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature avec des conditions de vieillissement sensiblement identiques (Tableau 3-1).

**Tableau 3-1: Cinétiques de la photodégradation rapportées de la littérature**

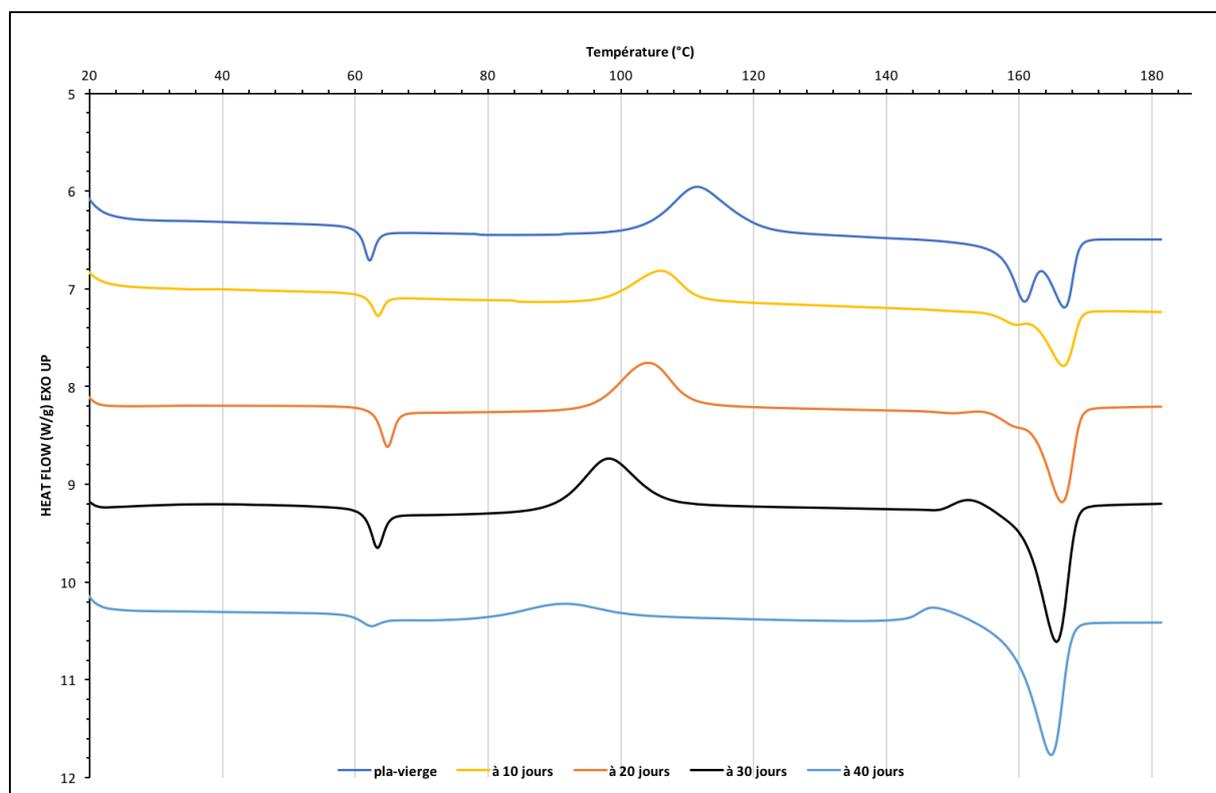
<b>Coefficient de corrélation (R2)</b>	<b>Cinétique de dégradation k (mol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>Références</b>
0,95	$4,9 \times 10^{-9}$	Therias et al [203]
0,97	$5,76 \times 10^{-9}$	Santonja-blasco et al[201]
0,96	$1 \times 10^{-9}$	Copinet [186]

**c) Propriétés thermiques**

La Figure 3.20, montre l'évolution des thermogrammes des films de PLA non vieillis et vieillis au cours du temps. Trois transitions caractéristiques aux polymères semi-cristallins sont

### *Chapitre 3 : Influence de l'acide p-coumarique et du poly(acide p-coumarique) sur le vieillissement de l'acide polylactique*

observées : une transition vitreuse ( $T_g$ ) aux alentours de 60°C, une cristallisation froide ( $T_c$ ) entre 90 et 130°C et une fusion ( $T_f$ ) entre 160 et 170°C.



**Figure 3.20: Evolution des thermogrammes du PLA au cours du vieillissement**

Les températures caractéristiques de ces phénomènes ( $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_f$ ) ainsi que l'enthalpie de cristallisation froide ( $\Delta H_c$ ), l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ) et le taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) du PLA vieilli sont regroupées dans le Tableau 3-2.

**Tableau 3-2: Evolution des propriétés thermiques des films de PLA au cours du vieillissement**

<i>Conditions</i>	<i>Durée (jours)</i>	<i>T<sub>g</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>c</sub> (°C)</i>	<i>ΔH<sub>c</sub> (J/g)</i>	<i>T<sub>f1</sub> (°C)</i>	<i>T<sub>f2</sub> (°C)</i>	<i>ΔH<sub>f</sub> (J/g)</i>	<i>χ<sub>c</sub> (%)</i>
<b>UVA-50°C</b>	0	60	112	-35,8	161	166	36,5	0,5
	10	61	108	-30,5	160	166	33,5	3
	20	62	104	-37,4	159	166	36,4	-
	30	61	98	-32,4	-	166	40	7
	40	60	92	-17,3	-	165	43,2	27

### *Chapitre 3 : Influence de l'acide p-coumarique et du poly(acide p-coumarique) sur le vieillissement de l'acide polylactique*

---

Les thermogrammes montrent que la  $T_c$  et la  $T_f$  sont les températures les plus affectées par le vieillissement. La  $T_g$  évolue très peu pendant le vieillissement et reste constante entre 60 et 62°C.

La  $T_c$  est affectée par le vieillissement, une perte de 20°C est observée après 40 jours de vieillissement, tandis qu'une augmentation de  $\Delta H_c$  est observée au début du vieillissement pour atteindre une valeur maximale de -37,4J/g à 20 jours. Elle diminue à -17,3J/g à 40 jours. La diminution de la  $T_c$  semble indiquer une accélération de la cristallisation du PLA. L'augmentation de  $\Delta H_c$  observée dans la première moitié du vieillissement peut être expliquée par la fragmentation des chaînes induite par le vieillissement. Cette fragmentation améliore la mobilité des chaînes facilitant leur réorganisation et conduisant ainsi à une cristallisation plus facile du PLA au moment de la cristallisation froide. Toutefois une autre voie d'explication est également possible. De récentes études ont démontré que l'augmentation de  $\Delta H_c$  était reliée à une augmentation de la densité de nuclei. En effet les différents auteurs mettent en évidence que pendant un vieillissement, suffisamment long, réalisé à 50°C, le PLA alors dans son état vitreux est capable de former des nuclei de petites tailles qui croissent lorsqu'ils atteignent la température de cristallisation froide [197,198,204,205]. Cette augmentation de population se traduit par une augmentation de  $\Delta H_c$  et une accélération de la cristallisation. Par conséquent la diminution de  $\Delta H_c$  observée dans la seconde moitié du vieillissement semble indiquer la présence d'une structure cristalline dans la phase amorphe du PLA, limitant ainsi la mobilité des chaînes et rendant la cristallisation froide plus difficile.

D'importantes modifications sont aussi observées au niveau de la  $T_f$ . Avant le vieillissement, deux pics de fusion sont visibles à 160 (II) et 166°C (IV). Au cours du vieillissement, l'allure des pics change. En effet, l'intensité du premier pic de fusion (II) diminue et se déplace vers des températures plus basses. En même temps, un pic exothermique (III) vers 150°C apparaît à 20 jours de vieillissement. Quant au second pic de fusion (IV), son intensité augmente pendant le vieillissement. L'observation des deux pics de fusion indique la présence de deux populations de cristaux. Ce constat a également été fait dans la littérature [206–209]. Ils correspondent à la fusion des cristaux  $\alpha'$ , à 160°C et des cristaux  $\alpha$ , à 166°C. Dans la littérature, les changements observés sur les températures de fusion sont attribués à la transformation des cristaux  $\alpha'$ , considérés comme des cristaux défectueux et peu stables, en cristaux  $\alpha$ . Plusieurs mécanismes ont été proposés. Le premier par une fusion- recristallisation des cristaux  $\alpha$  [208]. Le second par une réorganisation des cristaux  $\alpha'$  en  $\alpha$  à l'état solide [206].

Il nous est cependant impossible d'affirmer que le vieillissement induit ce phénomène, malgré ces observations.

En complément des températures de fusion, les  $\Delta H_f$  apportent des informations supplémentaires. Avant vieillissement, le fait que  $\Delta H_f$  soit équivalente à  $\Delta H_c$  indique que le PLA est amorphe. Pendant le vieillissement,  $\Delta H_c$  est supérieure à  $\Delta H_f$  jusqu'à 20 jours puis la tendance s'inverse. A 40 jours,  $\Delta H_f$  est nettement supérieure à  $\Delta H_c$  indiquant qu'une structure cristalline se crée à l'état vitreux du PLA. En effet à partir de l'équation, on estime un taux de cristallinité de 27%. L'apparition de cristallinité durant ces conditions de vieillissement peut être assez surprenante. Le vieillissement du PLA étant effectué à une température en dessous de la  $T_g$  ( $T < T_g$ ), les mouvements de chaînes, nécessaire pour favoriser la cristallisation, sont dans notre cas d'étude très restreint. En effet en dessous de la  $T_g$ , le PLA se trouvant dans son état vitreux, sa configuration spatiale est alors figée, empêchant toute mobilité des chaînes. Cette évolution de cristallinité durant le vieillissement peut être attribuée à la formation de nuclei, qui conduit à des temps suffisamment longs à la formation d'une structure cristalline. Dans un second temps, un autre cas de figure peut être envisagé. Au cours du vieillissement, l'énergie des rayonnements UV émis est absorbée par le PLA au cours du vieillissement pouvant conduire à une augmentation de la température au sein du PLA. Cette augmentation de température favorise le mouvement de chaînes du PLA facilitant dans ce cas de figure la cristallisation.

#### **d) Caractérisation par FTIR**

Pour mettre en évidence la création d'une structure cristalline, des analyses par spectroscopie FTIR ont été réalisées sur les films.

La Figure 3.21 montre les spectres Infrarouges des films de PLA vierge à différents temps de vieillissement. Le vieillissement du PLA par FTIR a fait l'objet de plusieurs études. Les bandes caractéristiques du PLA retrouvées dans nos films sont regroupées dans le Tableau 3-3.

### Chapitre 3 : Influence de l'acide *p*-coumarique et du poly(acide *p*-coumarique) sur le vieillissement de l'acide polylactique

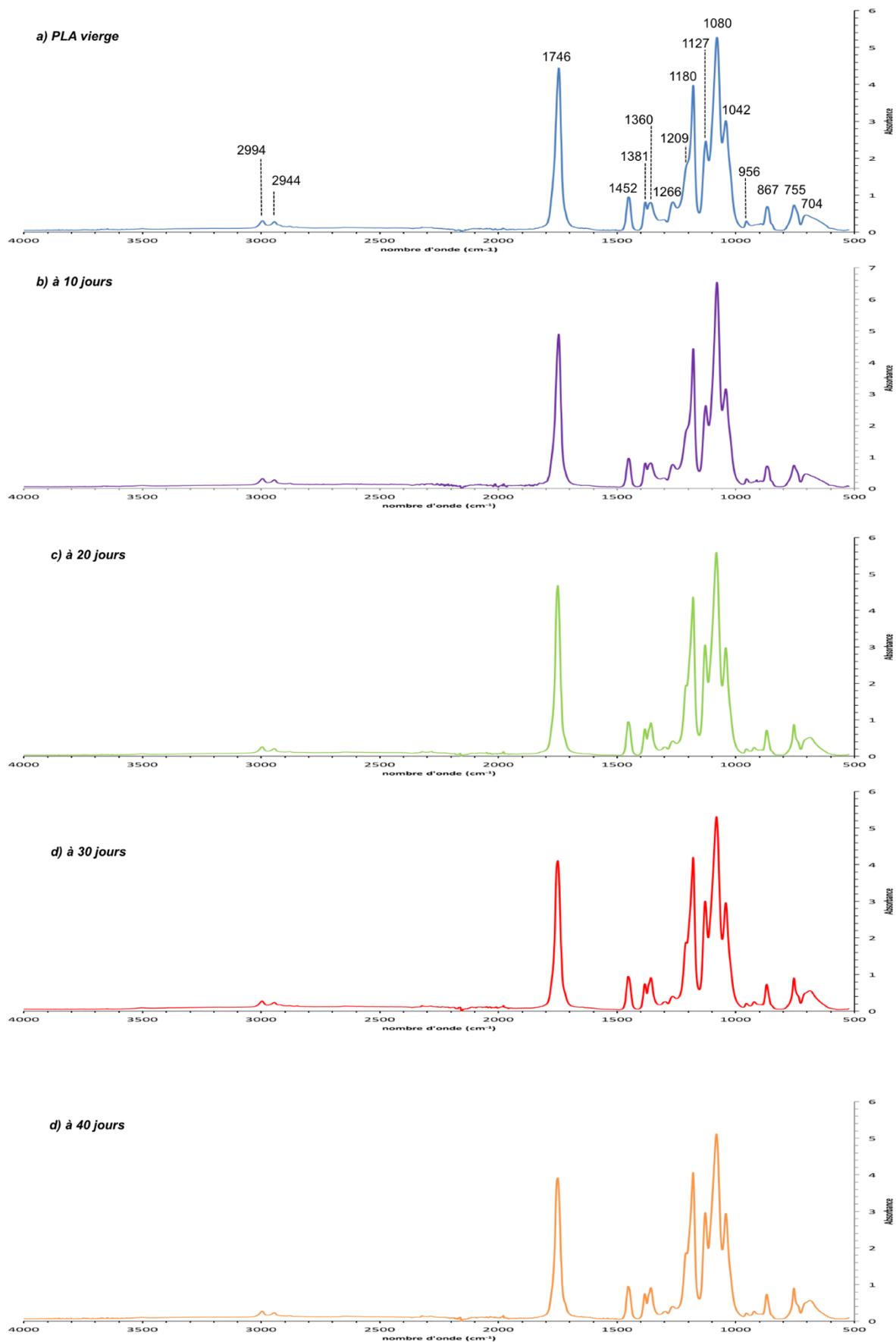


Figure 3.21: Spectres infrarouges du PLA au cours du vieillissement

**Tableau 3-3: Attribution des bandes d'absorption caractéristiques de l'acide poly(lactique)[156]**

Attributions	Position des bandes (cm <sup>-1</sup> )
-OH stretch libre	3571
-C-H- stretch	2994, 2944, 2880
-C=O ester	1746
-CH <sub>3</sub> bend	1452
-C-H deformation	1381, 1360
-C-O- stretch	1266, 1180, 1127, 1080, 1042
-OH bend	1042
-CH <sub>3</sub> rocking modes	956
-C-C stretch	867

La Figure 3.21 ne met pas en évidence de modifications majeures du spectre FTIR du PLA durant le vieillissement. Les principales modifications sont observées dans la région des faibles nombres d'onde située entre 1000 et 600 cm<sup>-1</sup>. Les bandes de vibration se situant dans cette région sont sensibles à la cristallinité du PLA [202,210–214]. Des résultats publiés dans la littérature montrent que les bandes d'absorption à 922 et à 755 cm<sup>-1</sup> sont reliées à la phase cristalline et les bandes à 955 et 848cm<sup>-1</sup> à la phase amorphe.

Les spectres FTIR dans la région 1000-600cm<sup>-1</sup> à la Figure 3.22 montrent des changements de position et d'intensité de certaines bandes d'absorption. Avant le vieillissement, l'absence de bande d'absorption à 922cm<sup>-1</sup> suggère l'absence de cristallinité. Pendant le vieillissement, la bande à 922cm<sup>-1</sup> devint visible à partir de 20 jours et son intensité ne cesse de croître. En même temps, une autre bande d'absorption à 688cm<sup>-1</sup> devient également visible à partir de 20 jours de vieillissement. L'intensité de la bande d'absorption à 865cm<sup>-1</sup> augmente et celle-ci se déplace vers des nombres d'onde plus élevés pendant le vieillissement. Le même constat est observé pour la bande d'absorption à 755cm<sup>-1</sup>, qui s'affine et s'intensifie à partir de 20 jours de vieillissement. Simultanément, on note l'apparition de nouvelles bandes à 922 et 698cm<sup>-1</sup>, l'intensité des bandes à 955 et 848cm<sup>-1</sup> diminuant pendant le vieillissement.

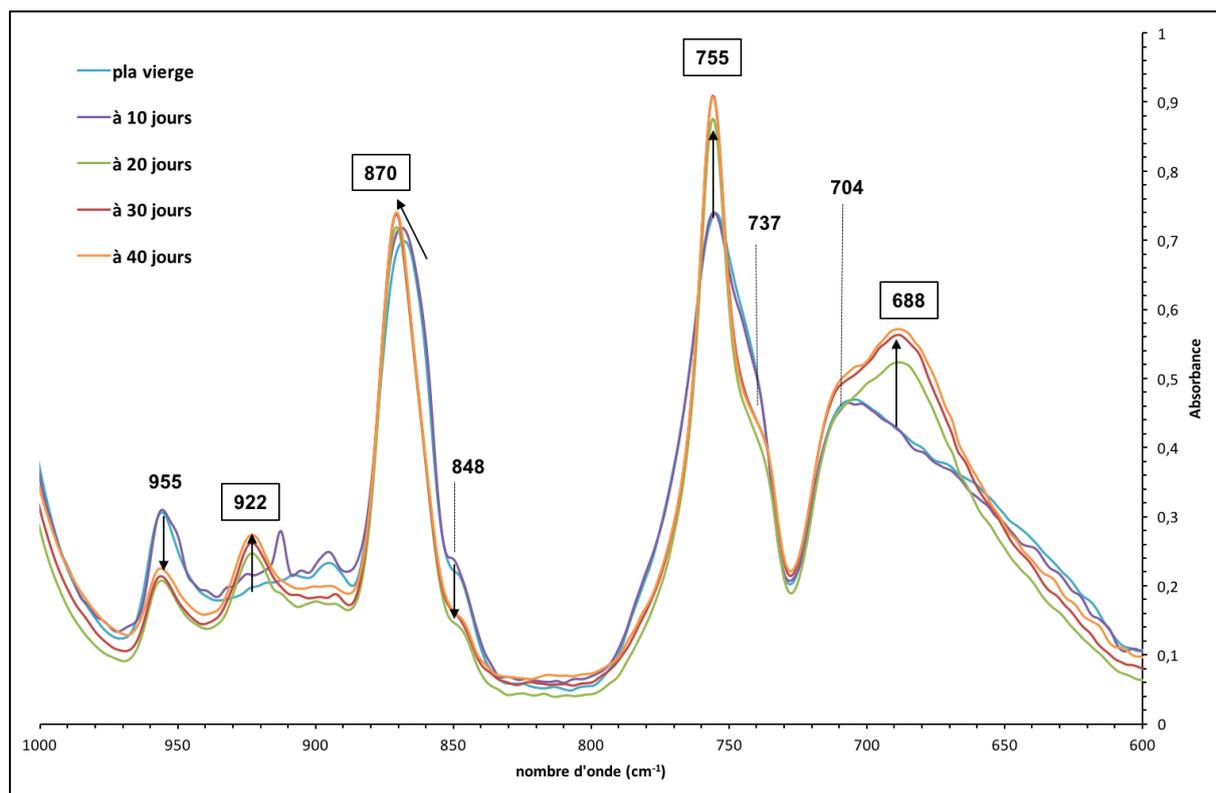


Figure 3.22: Spectres infrarouges (région 1000-600 cm<sup>-1</sup>) du PLA vieilli

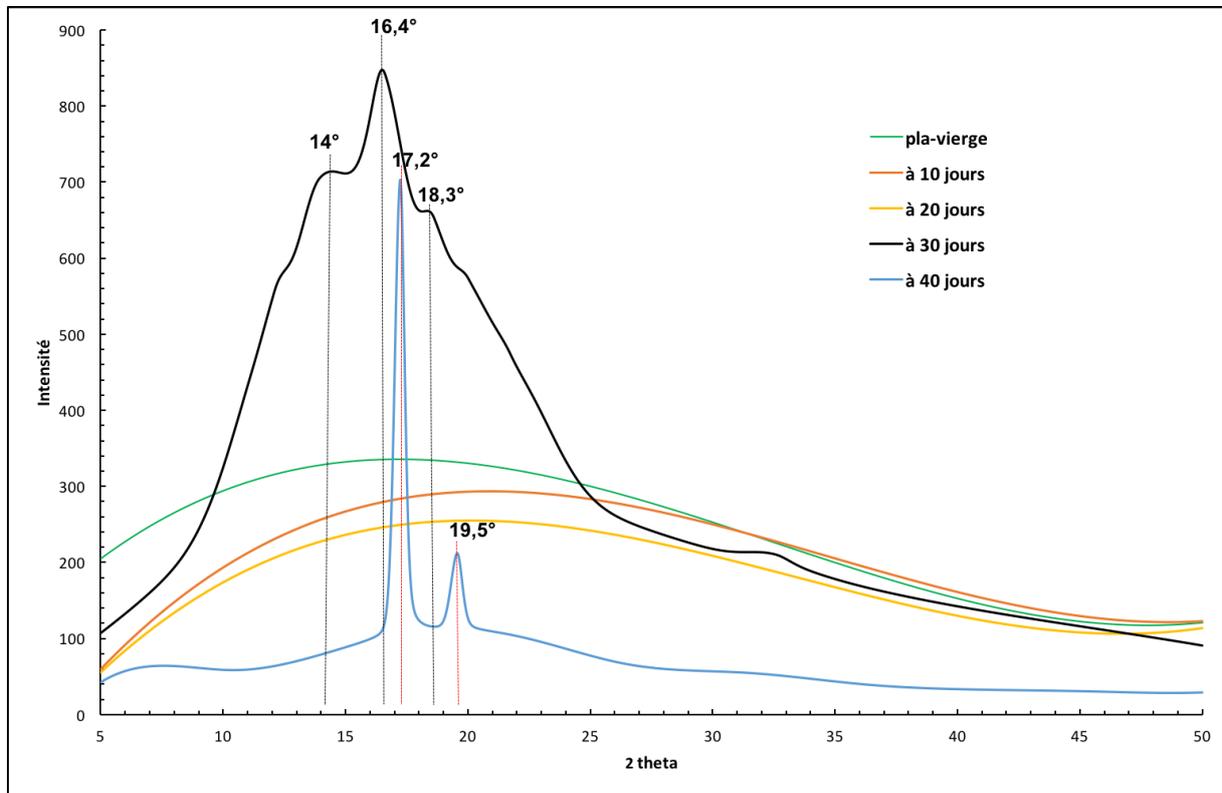
Les résultats FTIR concordent avec les analyses DSC décrites précédemment. En effet au cours du vieillissement, les spectres FTIR mettent en évidence la création d'une structure cristalline par l'apparition de bandes d'absorption à 922 et à 698cm<sup>-1</sup>. La diminution des bandes à 955cm<sup>-1</sup> et 848cm<sup>-1</sup> est attribuée à la diminution de la phase amorphe du PLA. L'évolution de la bande à 865 cm<sup>-1</sup> vers des nombres d'onde plus élevés suggère la création de nouvelles interactions liées à la nouvelle structure cristalline.

### e) Caractérisation par diffraction des rayons X

Pour confirmer la création d'une structure cristalline suggérée par les analyses DSC et FTIR, la diffraction des rayons X (DRX) des films de PLA vieillis et non vieillis a été réalisée. Avant vieillissement, le diffractogramme à la Figure 3.23 ne montre aucune bande de diffraction, confirmant le caractère amorphe du PLA. A 30 jours, une large bande de diffraction est visible à 16° et deux autres de faible intensité à 14° et 18,3°. A 40 jours, les bandes de diffraction à 16° et 18° s'affinent, s'intensifient et se déplacent à des degrés plus élevés, à 17,2° et 19,5°, tandis que la bande de diffraction à 14° disparaît. L'apparition des bandes de diffraction confirme la création d'une structure cristalline qui a lieu dans la matrice amorphe

*Chapitre 3 : Influence de l'acide p-coumarique et du poly(acide p-coumarique) sur le vieillissement de l'acide polylactique*

du PLA. L'absence de bandes de diffraction additionnelles à  $12,5^\circ$ ,  $20,8^\circ$  et  $27^\circ$  indique que la structure cristalline contient exclusivement des cristaux  $\alpha'$  [209,210,215–217].



*Figure 3.23: Diffractogrammes du PLA vierge vieilli*

**3.3.1.2 PLA additivé avec l'acide p-coumarique et le poly(acide p-coumarique)**

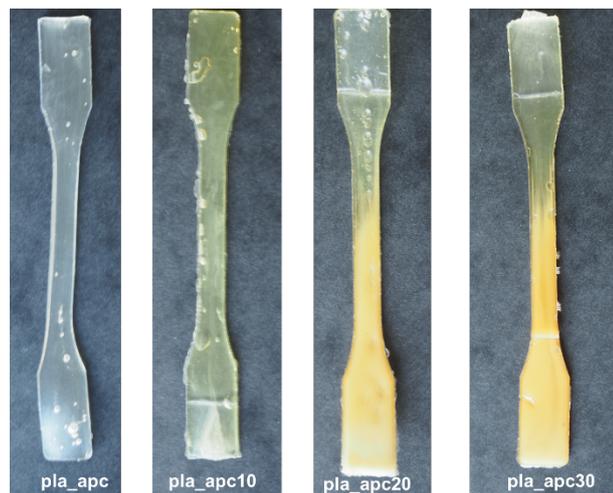
**a) Analyse visuelle des films**

Les analyses visuelles des éprouvettes pla\_apc et pla\_papc à différents temps de vieillissement sont représentées respectivement aux Figure 3.24 et Figure 3.25.

Avant vieillissement, seul l'échantillon pla\_papc est coloré, ceci étant induit par la dispersion du poly(acide p-coumarique) dans le PLA tandis que l'échantillon pla\_apc reste transparent.

Dès 10 jours de vieillissement, un jaunissement est observé pour l'éprouvette pla\_apc. Cette coloration s'intensifie au cours du temps, en passant d'un jaunissement à un brunissement à partir de 20 jours.

Les éprouvettes de pla\_papc, quant à elles, ne montrent pas de modifications significatives.



**Figure 3.24: Evolution visuelle des éprouvettes de PLA dopé à l'acide p-coumarique (pla\_apc) au cours du vieillissement**



*Figure 3.25: Evolution visuelle des éprouvettes de PLA dopé avec le poly(acide p-coumarique) (pla\_papc) au cours du vieillissement*

#### **b) Changement de couleur**

L'apparition du jaunissement sur les échantillons pla\_apc au cours du vieillissement suppose une altération au niveau de la structure chimique du matériau se traduisant par un changement de couleur. Au cours du vieillissement, l'absence de jaunissement sur les films de PLA vierge semble indiquer que l'acide *p*-coumarique peut subir des modifications au niveau de sa structure chimique. Pour observer ces changements, la photodégradation de l'acide *p*-coumarique a été suivie par spectroscopie UV-Visible.

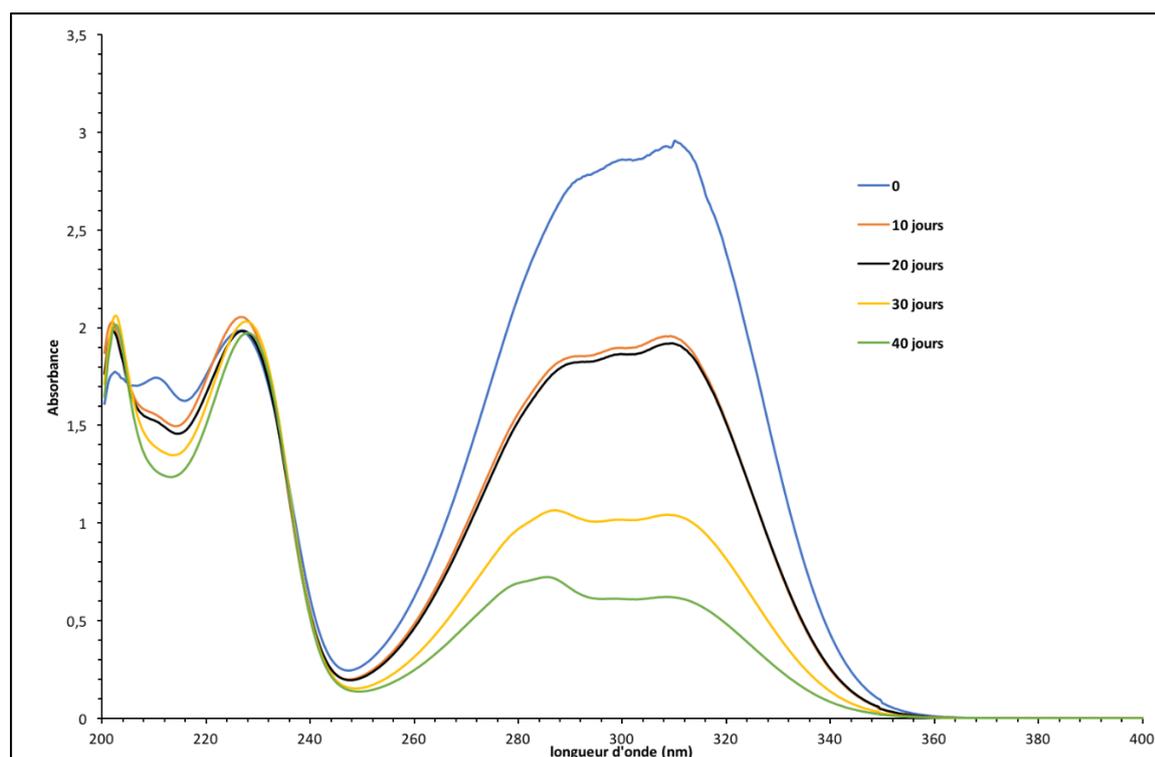


Figure 3.26: Spectre d'absorption UV de l'acide *p*-coumarique pendant la photodégradation

La Figure 3.26 montre les changements d'absorbance dans la gamme spectrale UV de l'acide *p*-coumarique à différents temps de vieillissement. Le spectre montre une large absorbance à 300nm et des absorbances supplémentaires à 202nm et 227nm. Au cours de la photodégradation, l'absorbance maximale à 300nm diminue. Au sein de l'acide *p*-coumarique, la bande d'absorption à 300nm est attribuée à une transition  $\pi$ - $\pi^*$  de la double liaison C=C. L'absence de point isobestique à 243nm permet d'exclure l'isomérisation *trans-cis* de la double liaison, conduisant à une réticulation par une à réaction de cycloaddition [120,126]. La photodégradation de l'acide *p*-coumarique a également été étudiée par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ , dans le but de déterminer la structure chimique modifiée de l'acide *p*-coumarique par la photodégradation. La Figure 3.27 montre les spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'acide *p*-coumarique avant et après 40 jours de vieillissement.

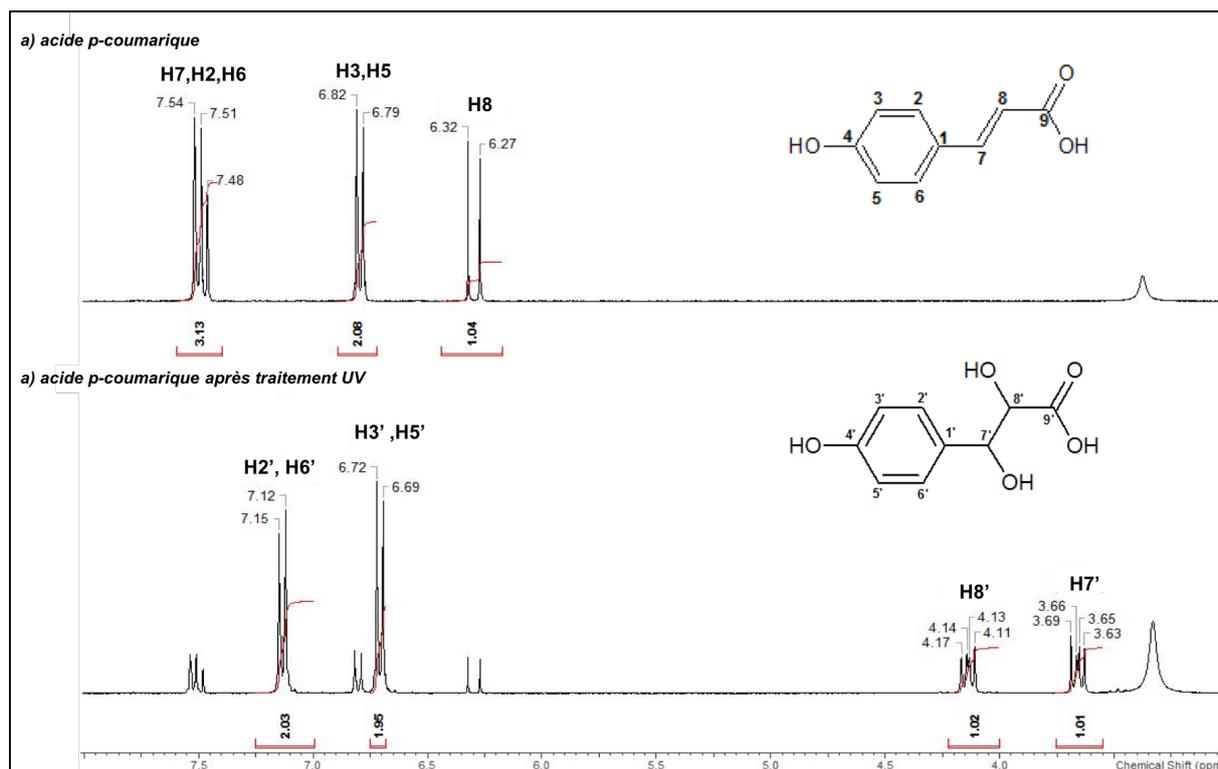


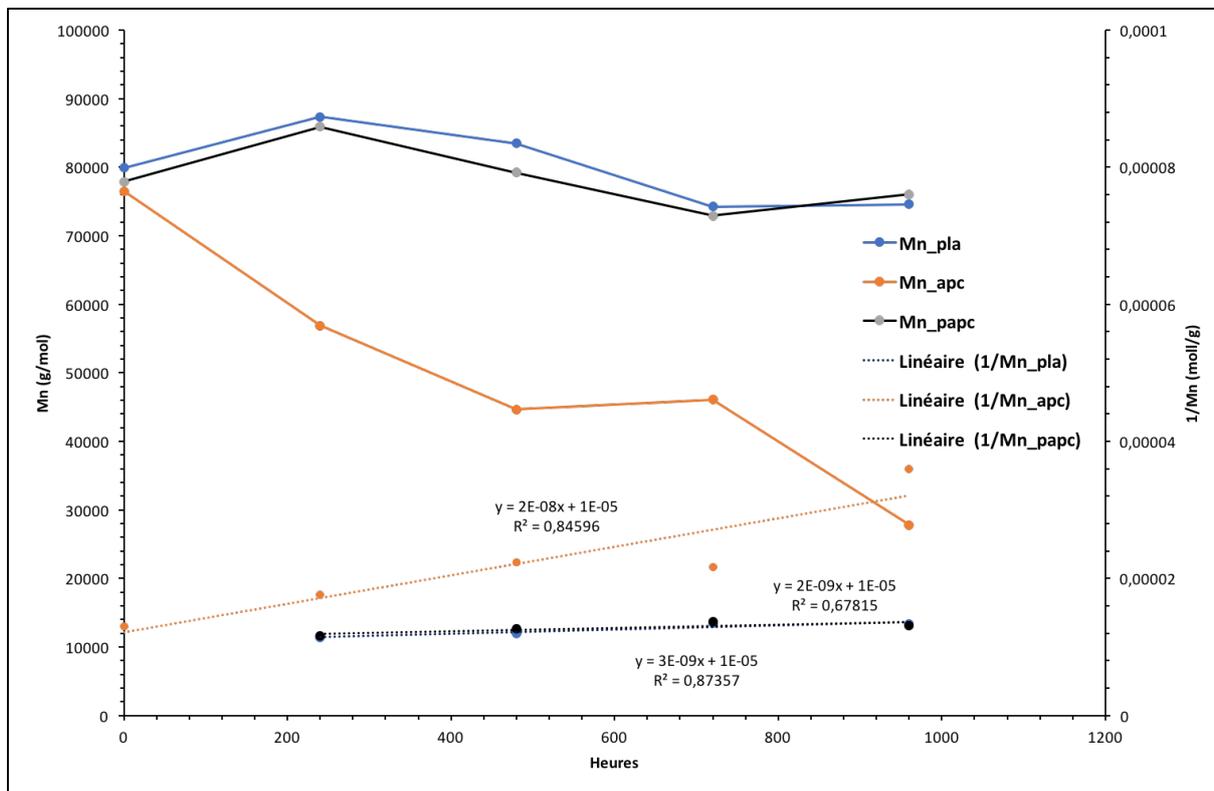
Figure 3.27: Spectres RMN  $^1\text{H}$  de a) l'acide *p*-coumarique et b) acide *p*-coumarique après traitement UV à 40 jours

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  montrent différents signaux entre 3 et 8 ppm. Les déplacements chimiques à 7,5 et à 6,78 ppm correspondent aux protons aromatiques H2/H6 et H3/H5, et les déplacements chimiques à 7,5 et à 6,28 ppm correspondent aux protons éthyléniques H8 et H7. Durant la photodégradation, l'intensité des pics à 7,5 ; 6,78 et 6,28 ppm, associés aux protons aromatiques et aux protons éthyléniques respectivement, diminue. Ces diminutions indiquent la rupture de la double liaison pendant la photodégradation. Cette rupture conduit à l'apparition de nouveaux pics à 3,64 et 4,12 ppm. Ces nouveaux pics provoquent le déplacement des protons aromatiques H2'/H6' et H3'/H5' à 7,12 et 6,69 ppm. Les signaux à 3,64 et 4,12 ppm peuvent être attribués à des protons d'alcools secondaires.

Les résultats obtenus par la spectroscopie UV-vis et RMN  $^1\text{H}$  lors de la photodégradation de l'acide *p*-coumarique confirment que le changement de couleur observé sur les éprouvettes pla<sub>apc</sub> survient suite à une modification de la structure moléculaire de l'acide *p*-coumarique. Lors de la photodégradation, en présence d'oxygène, une oxydation de la double liaison a lieu et conduit à la formation d'alcools secondaires.

**c) Evolution de la masse molaire moyenne en nombre**

La Figure 3.28 montre l'évolution de la masse molaire ( $M_n$ ) en fonction du temps de vieillissement des films pla\_apc et pla\_papc. Les films pla\_apc sont les plus affectés par le vieillissement, tandis que le pla-papc présente une évolution semblable à celui du PLA vierge.



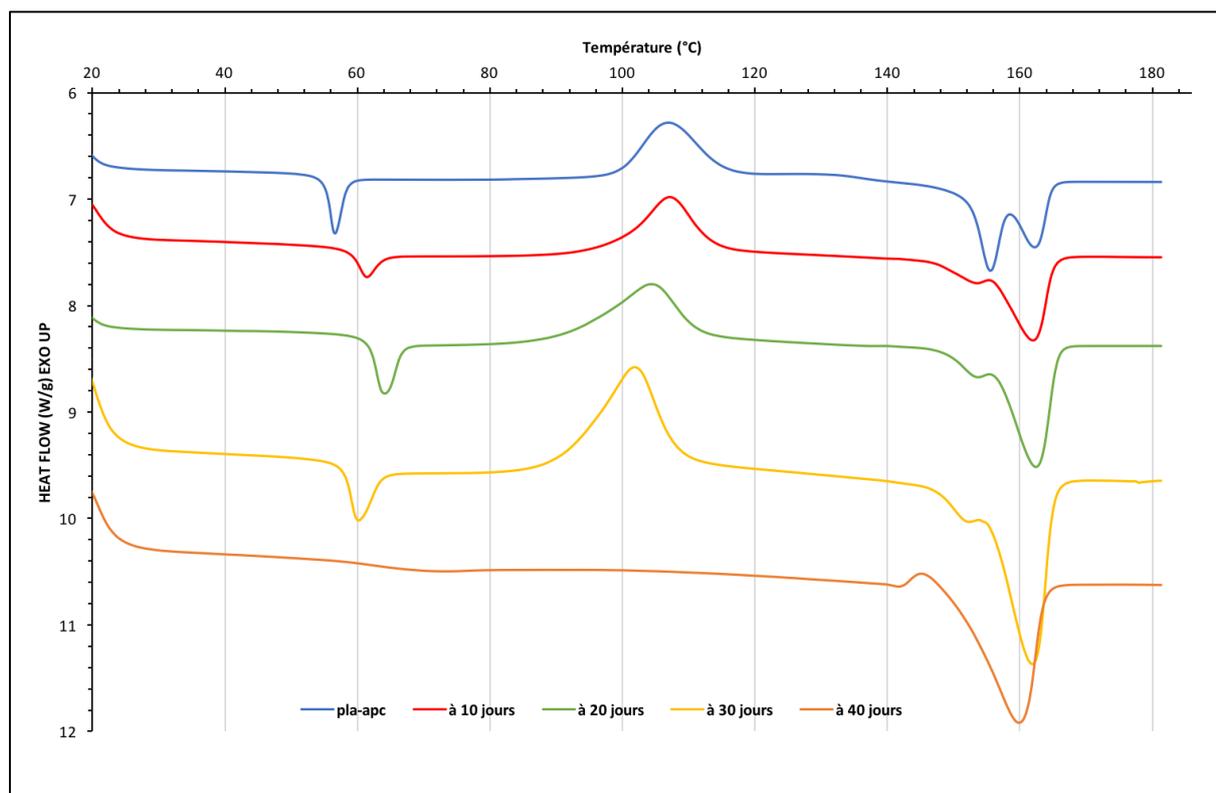
**Figure 3.28: Evolution des masses molaires moyennes en nombre et détermination de la cinétique de dégradation du pla, pla\_apc et pla\_papc au cours du vieillissement**

Pour l'échantillon pla\_papc, nous retrouvons les mêmes observations que celles faites pour le PLA vierge. Dans un premier temps, la  $M_n$  augmente passant de 77,86 kg.mol<sup>-1</sup> avant vieillissement à 85,89 kg.mol<sup>-1</sup> à 10 jours, puis chute à 76,03 kg.mol<sup>-1</sup> à 40 jours indiquant une réduction de 7% comme observée pour le PLA vierge. En comparaison avec le pla\_apc, la  $M_n$  ne cesse de diminuer au cours du temps pour atteindre 27,82 kg.mol<sup>-1</sup> à 40 jours, soit une réduction de 63%. A partir des droites à la Figure 3.28, représentant l'inverse de  $M_n$  en fonction du temps de vieillissement, on extrait des constantes de vitesse  $k$  à  $2 \times 10^{-8}$  mol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> et à  $1 \times 10^{-9}$  mol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> pour le pla\_apc et la pla\_papc respectivement. La vitesse de dégradation du pla\_apc est donc plus élevée que celle du pla\_papc. Ce résultat semble indiquer que la présence de l'acide *p*-coumarique accélère la dégradation du PLA. En effet en plus de subir une oxydation conduisant à la formation de groupement hydroxy capable d'initier une réaction de

transésterification du PLA, la présence d'acide carboxylique dans la structure chimique de l'acide *p*-coumarique, accentue la dégradation du PLA. De nombreuses études menées sur le PLA ont démontré qu'au cours de sa dégradation, une augmentation d'acides carboxyliques terminaux se concentre dans la matrice engendrant une réaction d'auto-catalyse [218,219]. Ces acides terminaux formés jouent le rôle de catalyseur et sont capables de rompre les chaînes de PLA, accélérant ainsi le processus de dégradation. Par conséquent l'ajout de l'acide *p*-coumarique dans le PLA, augmente la quantité d'acide carboxylique dans le PLA se traduisant d'une forte dégradation conduisant à une baisse plus importante du Mn pour l'échantillon pla\_apc.

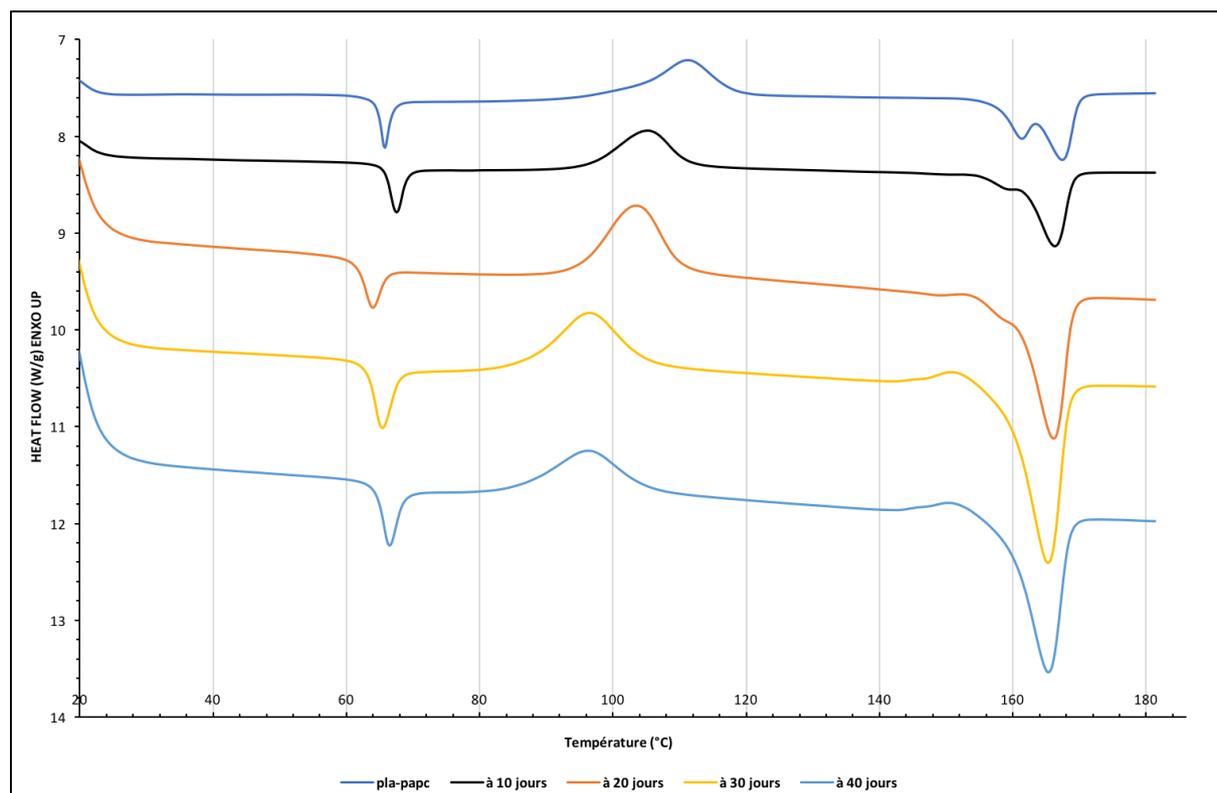
#### **d) Propriétés thermiques**

Les Figure 3.29 et Figure 3.30 montrent l'évolution des thermogrammes des films pla\_apc et pla\_papc au cours du vieillissement. Les données collectées à partir de la première montée en température sont regroupées dans le Tableau 3-4.



**Figure 3.29: Evolution des thermogrammes du pla\_apc au cours du vieillissement**

**Chapitre 3 : Influence de l'acide *p*-coumarique et du poly(acide *p*-coumarique) sur le vieillissement de l'acide polylactique**



**Figure 3.30: Evolution des thermogrammes du pla\_papc au cours du vieillissement**

**Tableau 3-4: Evolution des propriétés thermiques des films pla\_apc et pla\_papc au cours du vieillissement**

Conditions	Echantillons	Durée (jours)	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_{f1}$ (°C)	$T_{f2}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
Avant vieillissement	pla	0	60	112	-35,8	161	166	36,5	0,5
	pla_apc		55	108	-34,7	156	162	45,1	11
	pla_papc		64	112	-34	161	168	36,4	1,7
Pendant vieillissement	pla_apc	10	60	107	-38,7	154	162	34,6	-
		20	61	104	-37,9	154	162	38,9	1,1
		30	58	102	-39	152	162	38,5	-
		40	-	-	-	-	160	36,5	41
	pla_papc	10	64	105	-32	160	167	33	1,1
		20	62	104	-37,5	-	167	33,6	-
		30	62	97	-29,5	-	167	41,8	14
		40	63	96	-21	-	167	39,2	21

Avant vieillissement, des différences sont observées sur les thermogrammes DSC. Pour l'échantillon pla-papc, les valeurs de  $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_f$  et  $\chi_c$  sont sensiblement similaires à celles du PLA vierge détaillées précédemment. Par contre pour l'échantillon pla\_apc, l'ajout de l'acide *p*-coumarique influence les propriétés thermiques du PLA, lors de sa préparation. En effet, on peut noter une diminution de la  $T_g$  à 55°C, de la  $T_c$  à 108°C, et des  $T_{f1}$  à 156°C et  $T_{f2}$  à 162°C

pour l'échantillon pla\_apc. Ces diminutions sont caractéristiques d'un effet plastifiant provoqué par l'acide *p*-coumarique. A cela, s'ajoute un taux de cristallinité élevé de 11%, ajoutant un rôle d'agent de nucléation à l'acide *p*-coumarique [158,166,167,220–224].

Au cours du vieillissement, le pla\_papc et le PLA vierge présentent des évolutions similaires. Malgré une  $T_g$  un peu plus élevée pour l'échantillon pla\_papc (64°C pour le pla\_papc contre 62°C pour le PLA vierge), l'évolution de celle-ci reste constante entre 64-62°C au cours du vieillissement. Pour l'échantillon pla\_apc, dont la  $T_g$ , initialement à 55°C, augmente au cours du vieillissement pour atteindre 62°C à 20 jours, puis diminue à 58°C à 30 jours. A 40 jours, la  $T_g$  s'étale rendant sa détermination plus difficile.

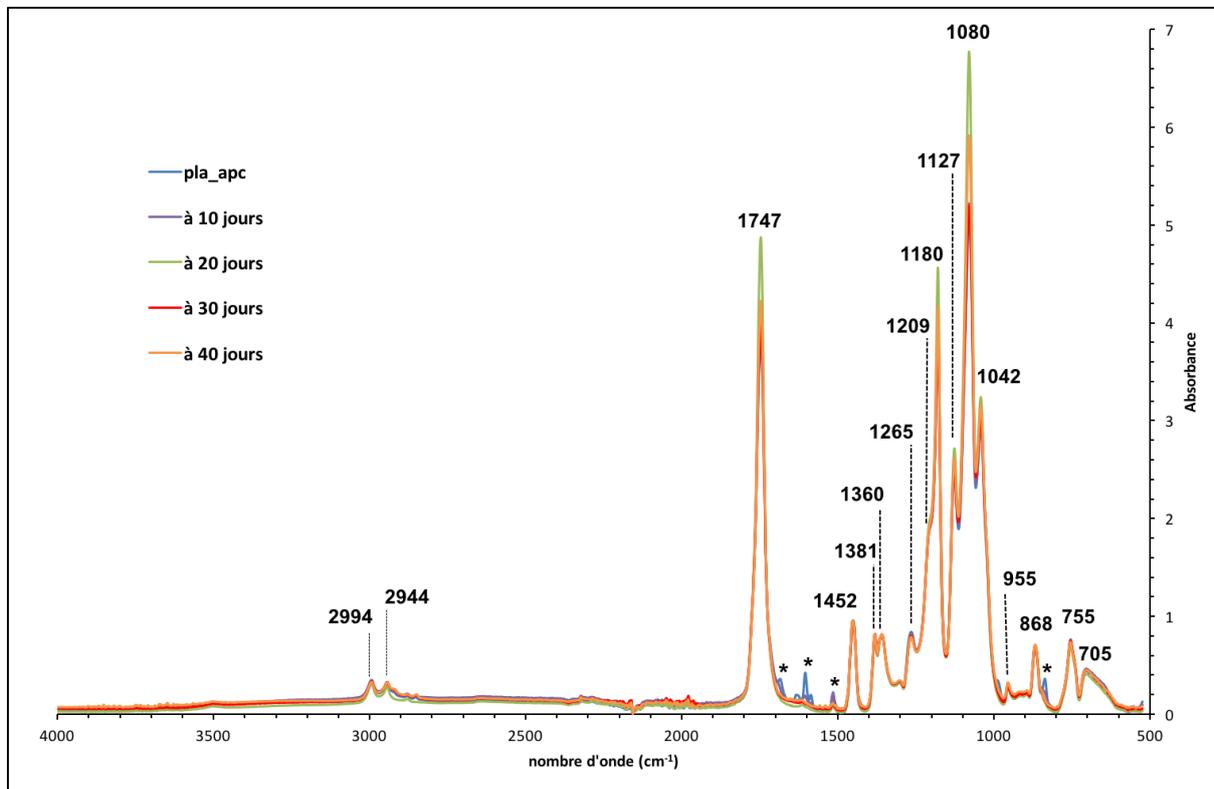
Pour chaque échantillon, une diminution de la  $T_c$  est observée. Pour le pla\_apc, on observe une perte de 5°C à 30 jours puis elle disparaît à 40 jours de vieillissement. Pour le pla\_papc, on observe une perte de 16°C. En comparaison avec le PLA vierge, où nous observons une perte de 20°C, la diminution du pla\_papc et du pla\_apc est moins rapide. L'ajout des additifs semble ralentir le phénomène de cristallisation en réduisant le mouvement des chaînes. La disparition de la  $T_c$  pour le pla\_apc à 40 jours, indique la présence d'une structure cristalline empêchant la cristallisation froide.

Concernant les  $T_f$ , comme pour le PLA vierge, le pla\_apc et pla\_papc subissent les mêmes modifications. Le double pic de fusion présent avant le vieillissement indique la présence de cristaux  $\alpha'$  qui fondent à 156 et 161°C et de cristaux  $\alpha$  qui fondent à 162 et 168°C pour le pla\_apc et pla\_papc respectivement. Pendant le vieillissement, la diminution du pic de fusion des cristaux  $\alpha'$  et la présence d'un pic exothermique à 148°C, indique une transformation des cristaux  $\alpha'$  en cristaux  $\alpha$ .

Pendant le vieillissement, la diminution des  $\Delta H_c$  et l'augmentation des  $\Delta H_f$  met en évidence la présence d'une structure cristalline. En effet, comme pour le PLA vierge, on observe une augmentation de la cristallinité de 41% et de 21% pour le pla\_apc et le pla\_papc respectivement. Le pla\_apc montre une cristallinité très élevée en comparaison avec le PLA vierge et le pla\_papc. Cette forte cristallinité peut s'expliquer par la forte diminution de  $M_n$ . En effet le PLA vierge et le pla\_papc montrent une cristallinité de 27% et 21% pour une  $M_n$  à 76kg.mol<sup>-1</sup> alors que le pla\_apc montre une cristallinité de 41% pour une  $M_n$  à 27kg.mol<sup>-1</sup>. On peut en déduire que plus la  $M_n$  est faible, plus la cristallinité augmente. La fragmentation du PLA conduit à la formation de chaînes de plus petite taille plus faciles à cristalliser [169].

**e) Caractérisation par FTIR**

Les Figure 3.31 et Figure 3.32 montrent l'évolution des spectres FTIR des films pla\_apc et pla\_papc respectivement, au cours du vieillissement.



*Figure 3.31: Spectres infrarouges des films pla\_apc au cours du vieillissement*

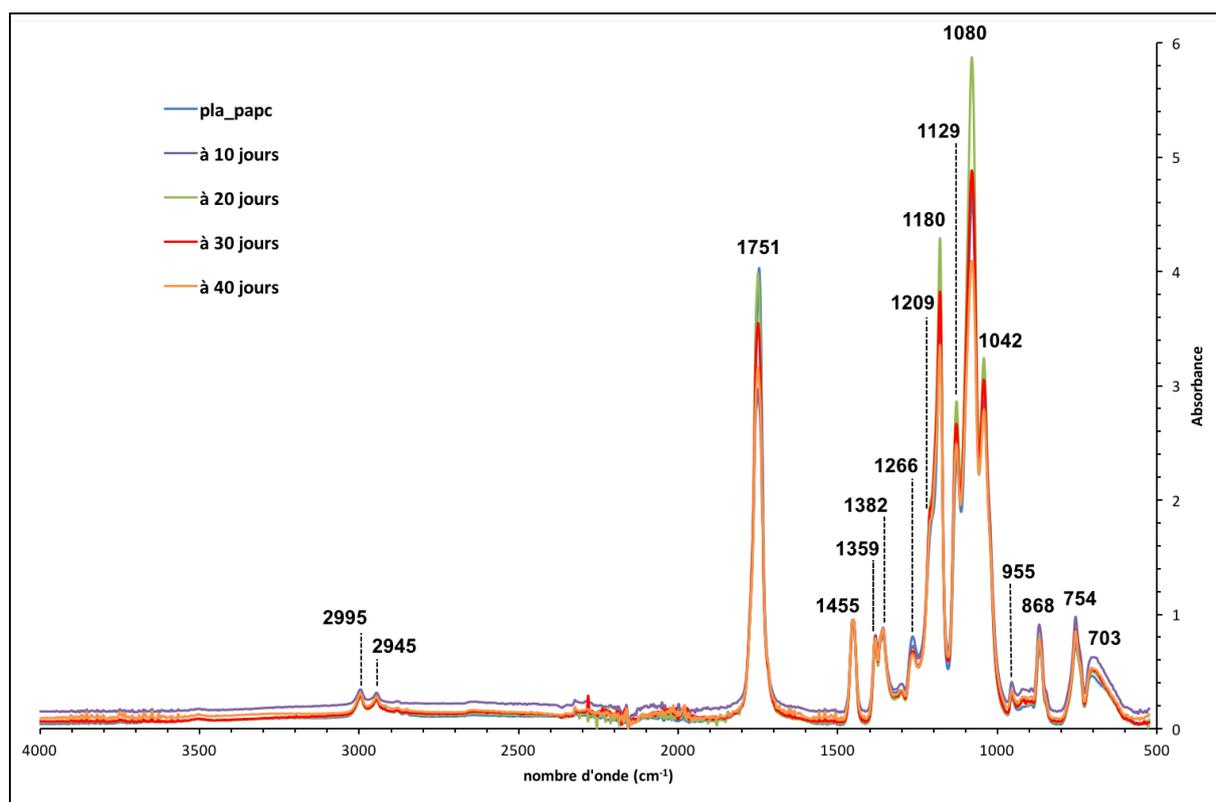


Figure 3.32: Spectres infrarouges des films de *pla\_papc* au cours du vieillissement

L'allure générale des spectres est sensiblement identique pour chaque échantillon au cours du vieillissement, excepté pour le film *pla\_apc* (Figure 3.31). En effet, avant le vieillissement, les bandes d'absorption observées à 1690, 1600, à 1500 et à 840  $\text{cm}^{-1}$  pour le *pla\_apc* sont dues aux vibrations de l'acide *p*-coumarique. Puis pendant le vieillissement, les bandes d'absorption de l'acide *p*-coumarique disparaissent. Cette disparition peut être attribuée à la modification de la structure chimique de l'acide *p*-coumarique observée précédemment.

En comparaison avec le *pla* vierge, les films de *pla\_apc* et *pla\_papc* ne montrent aucune modification significative (Figure 3.33 et Figure 3.34). Pendant le vieillissement, l'absence des bandes d'absorption à 922 et 688  $\text{cm}^{-1}$  suggère l'absence d'une structure cristalline, malgré que les analyses DSC montrent le contraire.

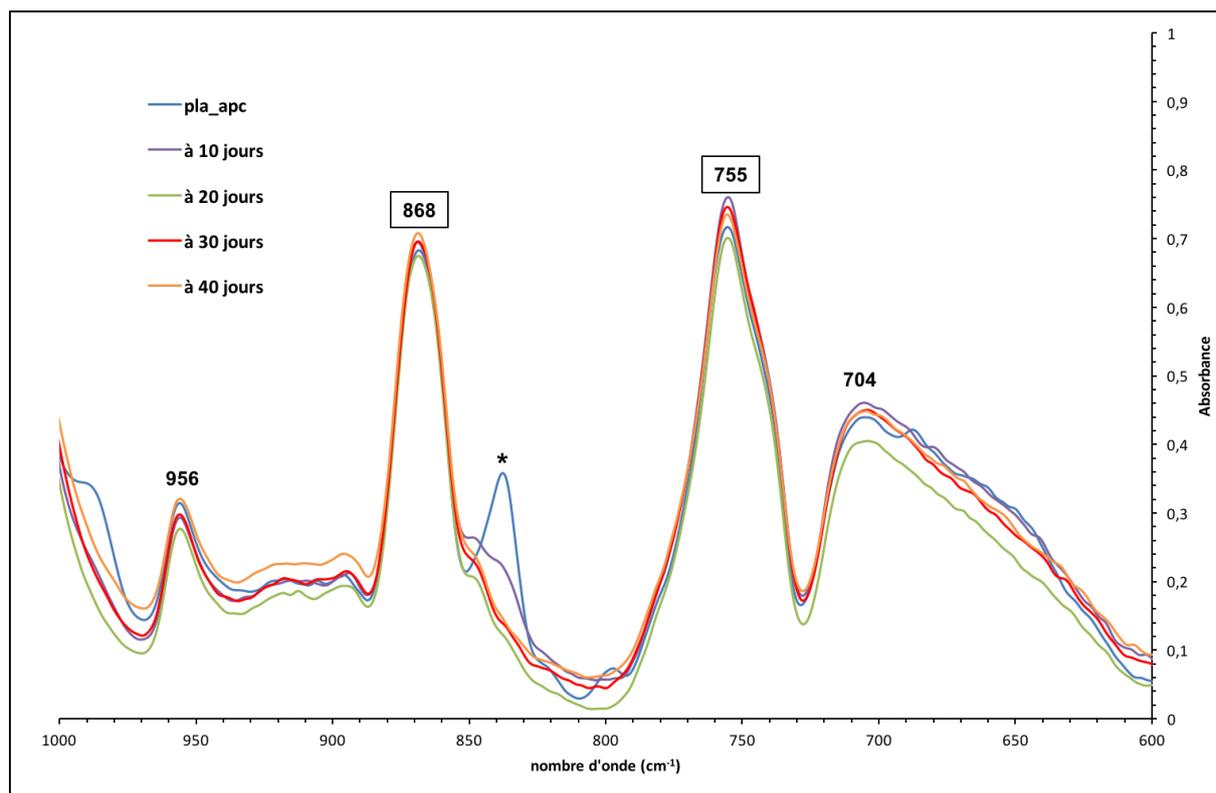


Figure 3.33: Spectres infrarouges (région  $1000-600\text{ cm}^{-1}$ ) du *pla\_apc* vieilli

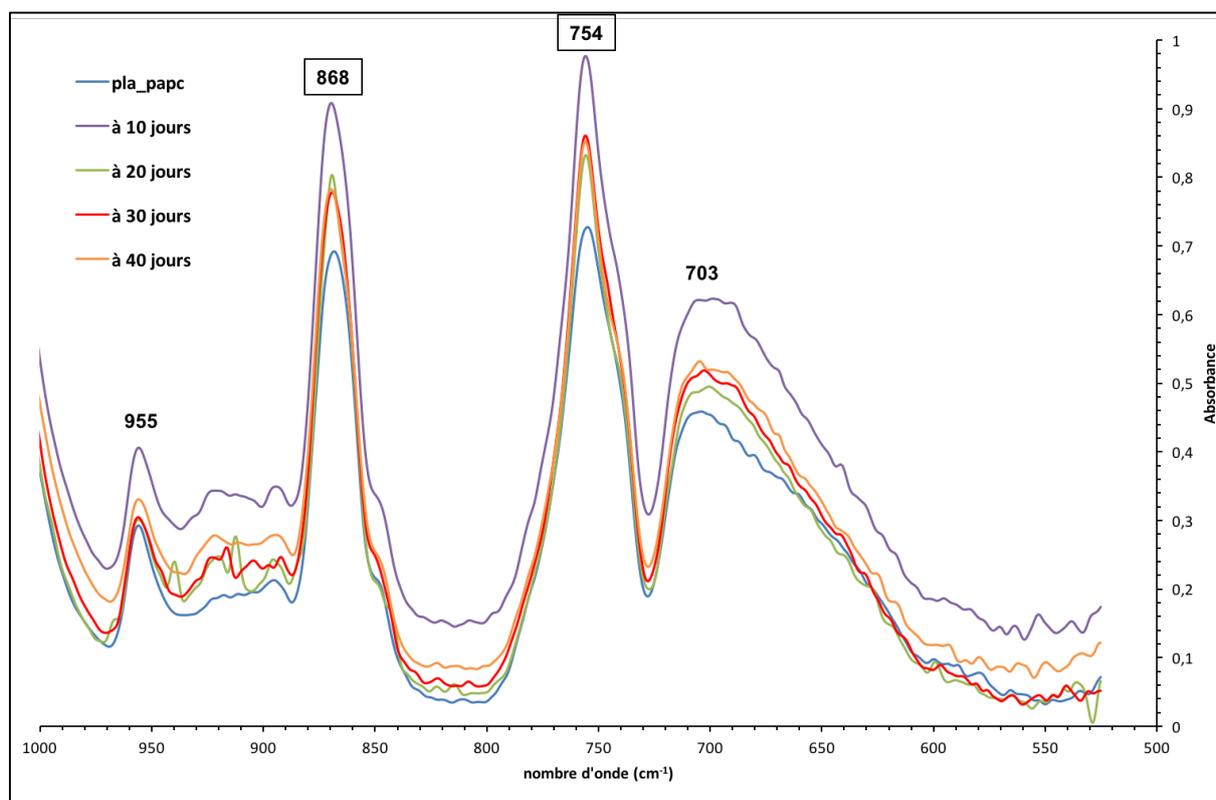


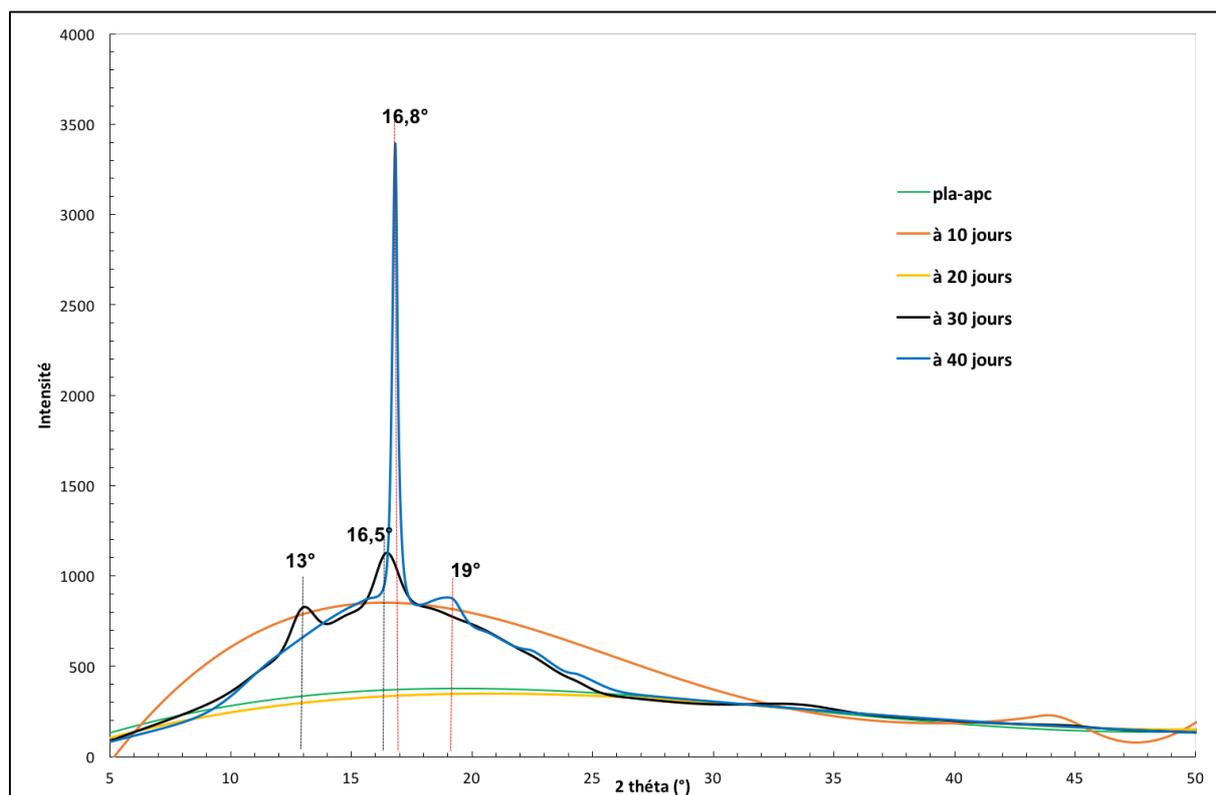
Figure 3.34: Spectres infrarouges (région  $1000-600\text{ cm}^{-1}$ ) du *PLA\_papc* vieilli

**f) Caractérisation par diffraction des rayons X**

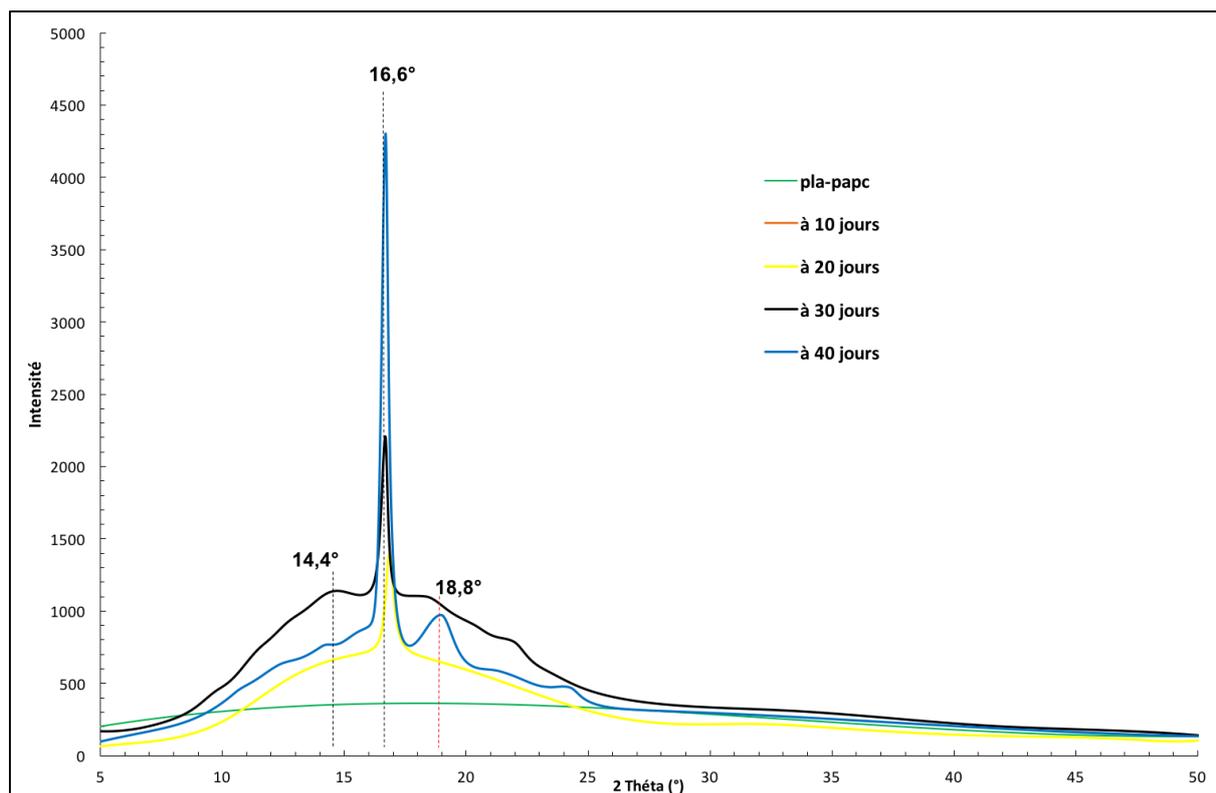
Les diffractogrammes des films pla\_apc et pla\_papc à la Figure 3.35 et à la Figure 3.36 mettent en évidence des bandes de diffraction à partir de 30 et 20 jours de vieillissement. Le diffractogramme du pla\_apc montre deux bandes de diffraction à  $2\theta = 13^\circ$  et  $16,5^\circ$  visibles à partir de 30 jours. A 40 jours, la bande de diffraction à  $2\theta = 16,5^\circ$  s'intensifie et se déplace légèrement à  $16,8^\circ$ . Alors que la bande de diffraction à  $2\theta = 13^\circ$  disparaît, une nouvelle bande de diffraction est visible à  $2\theta = 19^\circ$ .

Le diffractogramme du pla\_papc montre une bande de diffraction à  $2\theta = 16,6^\circ$  à partir de 20 jours, qui s'intensifie pendant le vieillissement. A 40 jours une bande de diffraction supplémentaire est visible à  $2\theta = 19^\circ$ .

Comme pour le PLA vierge, l'absence des bandes de diffraction additionnelles à  $2\theta = 12,5^\circ$ ,  $20,8^\circ$  et  $27^\circ$  pour le pla\_apc et pla\_papc indique que la croissance de cristaux  $\alpha'$  est privilégiée pendant le vieillissement.



**Figure 3.35: Evolution de la cristallinité du pla\_apc par la diffraction des rayons X, pendant le vieillissement dans les conditions uva/température**



**Figure 3.36: Evolution de la cristallinité du pla\_papc par la diffraction des rayons X, pendant le vieillissement dans les conditions uva/température**

### **g) Comparaison avec la littérature : cas du resvératrol**

Il n'existe que peu d'étude qui reporte l'utilisation de polyphénols comme additifs antioxydantes destinée à l'industrie plastique. Ces quelques résultats ont démontré l'efficacité de ces composés dans la stabilisation des polymères. Dans le cas du PLA, l'influence du resvératrol sur la dégradation des films de PLA a été reportée dans la littérature [111]. Les analyses effectuées par l'auteur sont obtenues à partir de films en absence d'additif (PR0) et contenant 1% et 3% de resvératrol (PR1 et PR3) et vieilli par rayonnement UVB à 40°C en absence total d'humidité. Au cours de cette étude, l'auteur suit l'influence du resvératrol sur l'évolution de la masse molaire sur les films de PLA. Les données obtenues regroupées au Tableau 3-5 semblent indiquer que la présence du resvératrol ralentit la dégradation du PLA.

**Chapitre 3 : Influence de l'acide *p*-coumarique et du poly(acide *p*-coumarique) sur le vieillissement de l'acide polylactique**

**Tableau 3-5: Masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et Indice de polydispersité ( $I_D$ ) des films de PLA contenant 0% (PR0), 1% (PR1) et 3% (PR3) de resvératrol à différents temps d'irradiation**

time (h)	PR0		PR1		PR3	
	$M_n$ (g mol <sup>-1</sup> )	PDI	$M_n$ (g mol <sup>-1</sup> )	PDI	$M_n$ (g mol <sup>-1</sup> )	PDI
0	160,736	1.5	149,824	1.5	145,550	1.5
30	63,083	1.7	113,669	1.6	112,783	1.7
59	35,624	2.1	45,771	2.1	97,875	1.8
130	16,341	2.3	20,198	3.8	69,960	2.2
657	n.a.*	n.a.*	9297	3.9	31,848	3.7

\* n.a. = not analyzed.

On peut observer, après 30 heures de vieillissement, une réduction d'environ de 60% de la masse molaire moyenne du PLA vierge (PR0) alors que les films contenant le resvératrol conservent 75% de leur masse molaire moyenne initiale. A 130h de vieillissement, l'auteur observe une réduction importante du  $M_n$  pour le PLA vierge alors que l'échantillon PR3 retient environs 50% de sa masse molaire initiale. En comparaison avec nos résultats, l'effet inverse est observé pour les films de PLA contenant l'acide *p*-coumarique. En effet après 1000h de vieillissement, les films de PLA contenant 5% d'acide *p*-coumarique perdent 60% de leur masse initiale tandis que les films de PLA vierge conservent 93% de sa masse molaire initiale.

L'influence du resvératrol sur les propriétés thermiques du PLA à l'aide de la DSC a également été étudiée par l'auteur.

**Tableau 3-6: Données thermiques obtenus par caractérisation DSC de films de PLA contenant 0% (PR0), 1% (PR1) et 3% (PR3) de resvératrol à différents temps d'irradiation [111]**

sample	irradiation time (h)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (J g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
PR0	0	61.8 ± 2.8 <sup>a</sup>	146.8 ± 1.6 <sup>b</sup>	4.4 ± 0.5 <sup>a</sup>	6.9 ± 0.6 <sup>b</sup>	2.8 ± 0.5 <sup>b</sup>
	200	61.2 ± 1.5 <sup>a</sup>	147.1 ± 1.2 <sup>b</sup>	11.5 ± 0.4 <sup>c</sup>	11.4 ± 0.4 <sup>d</sup>	nd
	420	59.2 ± 0.6 <sup>a</sup>	145.7 ± 0.6 <sup>ab</sup>	14.5 ± 0.6 <sup>d</sup>	14.5 ± 0.2 <sup>e</sup>	nd
PR1	0	62.1 ± 2.6 <sup>a</sup>	146.3 ± 1.3 <sup>ab</sup>	3.3 ± 0.6 <sup>a</sup>	2.7 ± 0.1 <sup>a</sup>	nd
	200	60.3 ± 2.9 <sup>a</sup>	146.9 ± 1.6 <sup>b</sup>	9.5 ± 0.7 <sup>b</sup>	8.8 ± 1.0 <sup>c</sup>	nd
	420	61.4 ± 1.4 <sup>a</sup>	144.5 ± 0.5 <sup>ab</sup>	8.4 ± 0.4 <sup>b</sup>	8.8 ± 0.2 <sup>c</sup>	0.3 ± 0.1 <sup>a</sup>
PR3	0	61.3 ± 2.5 <sup>a</sup>	144.2 ± 0.6 <sup>ab</sup>	3.9 ± 0.2 <sup>a</sup>	4.1 ± 0.4 <sup>a</sup>	nd
	200	60.5 ± 2.4 <sup>a</sup>	145.6 ± 0.5 <sup>ab</sup>	3.6 ± 0.6 <sup>a</sup>	3.6 ± 0.4 <sup>a</sup>	nd
	420	59.8 ± 1.5 <sup>a</sup>	143.7 ± 0.4 <sup>a</sup>	3.9 ± 0.4 <sup>a</sup>	3.3 ± 0.2 <sup>a</sup>	nd

Les résultats exposés au Tableau 3-6 montrent que le vieillissement a des effets mineurs sur la cristallinité du polymère, et que la  $T_g$  et la  $T_f$  diminuent très faiblement. Le tableau montre que les modifications les plus significatives sont observées sur l'enthalpie de cristallisation froide. En effet au cours du vieillissement sa valeur accrue pour les films de PLA

vierge. Il attribue cet effet à la rupture de chaînes dues à des réactions d'oxydation survenant lors de la photodégradation en présence de l'oxygène. En présence de resvératrol, les enthalpies de cristallisation froide ne semblent pas évoluées pour l'échantillon PR3 suggérant que le resvératrol serait capable de ralentir les scissions de chaînes. Cependant, l'auteur ne renseigne pas sur l'évolution de la température de cristallisation. Au cours de notre étude, contrairement à l'auteur qui n'observe aucune évolution de la cristallinité pour les films PR1 et PR3, alors que celle du pla-apc augmente rapidement (+41%).

A partir de ces résultats, l'auteur affirme que l'incorporation du resvératrol dans le PLA aurait un effet stabilisant contre la photodégradation du PLA. A l'inverse, nos résultats semblent indiquer qu'en présence de l'acide *p*-coumarique, la dégradation du PLA est accélérée. Cette accélération est causée par la présence supplémentaire d'acides carboxyliques, apporté par l'acide *p*-coumarique, capables de rompre les chaînes de PLA.

### **3.3.1.3 Conclusion**

L'effet du vieillissement dans les conditions uva/température sur les différents films de PLA vierge et de films de PLA additivés a été étudié. Les résultats montrent que quel que soit l'échantillon, les propriétés physico-chimiques sont affectées. Ces modifications se traduisent principalement par la diminution de la masse molaire, de la température de cristallisation et une augmentation du taux de cristallinité. Cependant, l'échantillon en présence de l'acide *p*-coumarique est le mélange le plus affecté. Les expériences montrent qu'en présence d'UV, la structure chimique de l'acide *p*-coumarique change. En présence d'oxygène, la capacité de l'acide *p*-coumarique à absorber les rayons UV provoque l'oxydation de la double liaison en alcool. Par conséquent, l'acide *p*-coumarique modifié est peut-être capable de réagir avec le PLA, ceci se traduisant par une accélération de la dégradation.

Les observations montrent également que l'ajout de l'acide *p*-coumarique affecte les propriétés thermiques du PLA avant le vieillissement. Elle s'accompagne d'une diminution de la  $T_g$ , la  $T_c$  et la  $T_f$ , phénomène attribuée à la plastification du PLA durant la préparation des films.

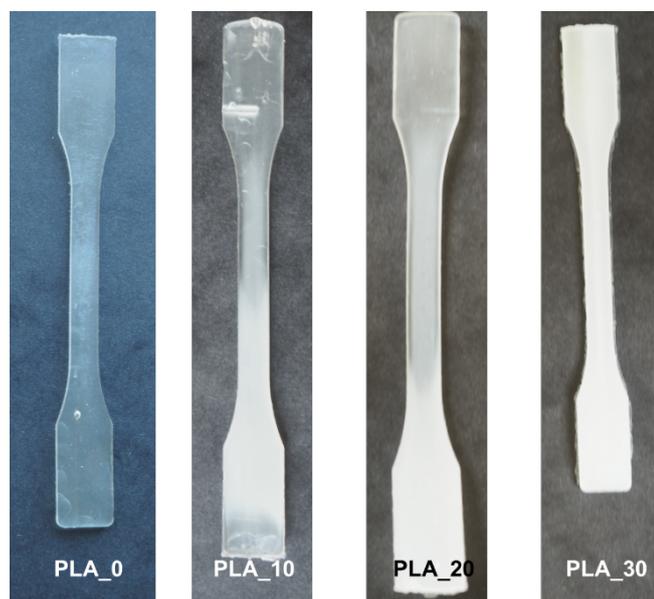
Il a également été mis en évidence que la croissance de cristaux dans la matrice amorphe du PLA correspond uniquement à la croissance de cristaux  $\alpha'$ .

### 3.3.2 Photodégradation en UVA/humidité/Température

#### 3.3.2.1 Etude du PLA vierge

##### a) Analyse visuelle des éprouvettes

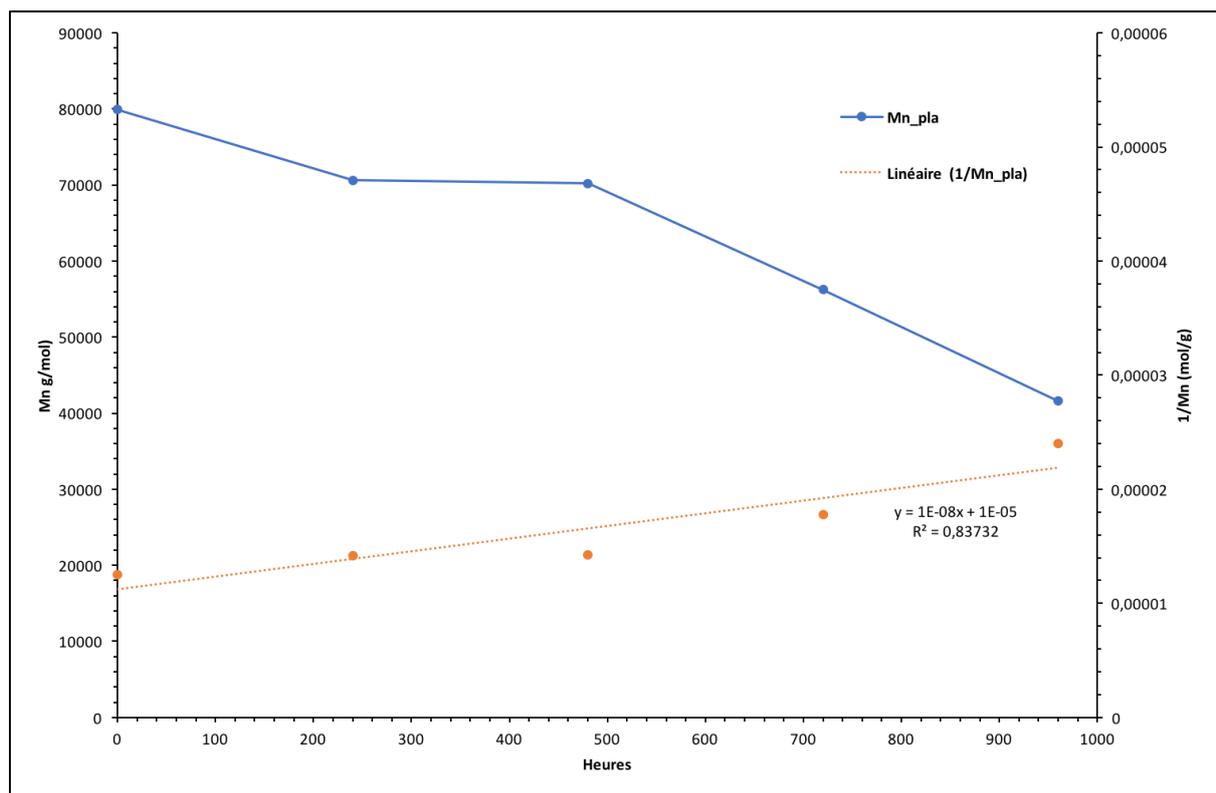
La Figure 3.37 montre l'évolution des éprouvettes de PLA vieilles en présence d'humidité. En comparaison avec le PLA vieilli dans les conditions uva/température, les éprouvettes blanchissent dès 10 jours contre une apparition de ce phénomène à 30 jours en condition uva/température. Ainsi nous pouvons dire que l'humidité accélère ou modifie le vieillissement du PLA.



**Figure 3.37: Evolution visuelle des éprouvettes de PLA vieilli en présence d'humidité au cours du temps**

##### b) Evolution de la masse molaire

La Figure 3.38 montre l'évolution de la masse molaire en fonction du temps du PLA, en présence d'humidité. Il est mis en évidence une réduction de  $M_n$  plus importante qu'en uva/température. La  $M_n$  du PLA initialement à  $79,90 \text{ kg.mol}^{-1}$  avant vieillissement, chute à  $41,6 \text{ kg.mol}^{-1}$  à 40 jours, ce qui correspond à une réduction de 48% alors qu'elle n'est que de 7% en uva/température.

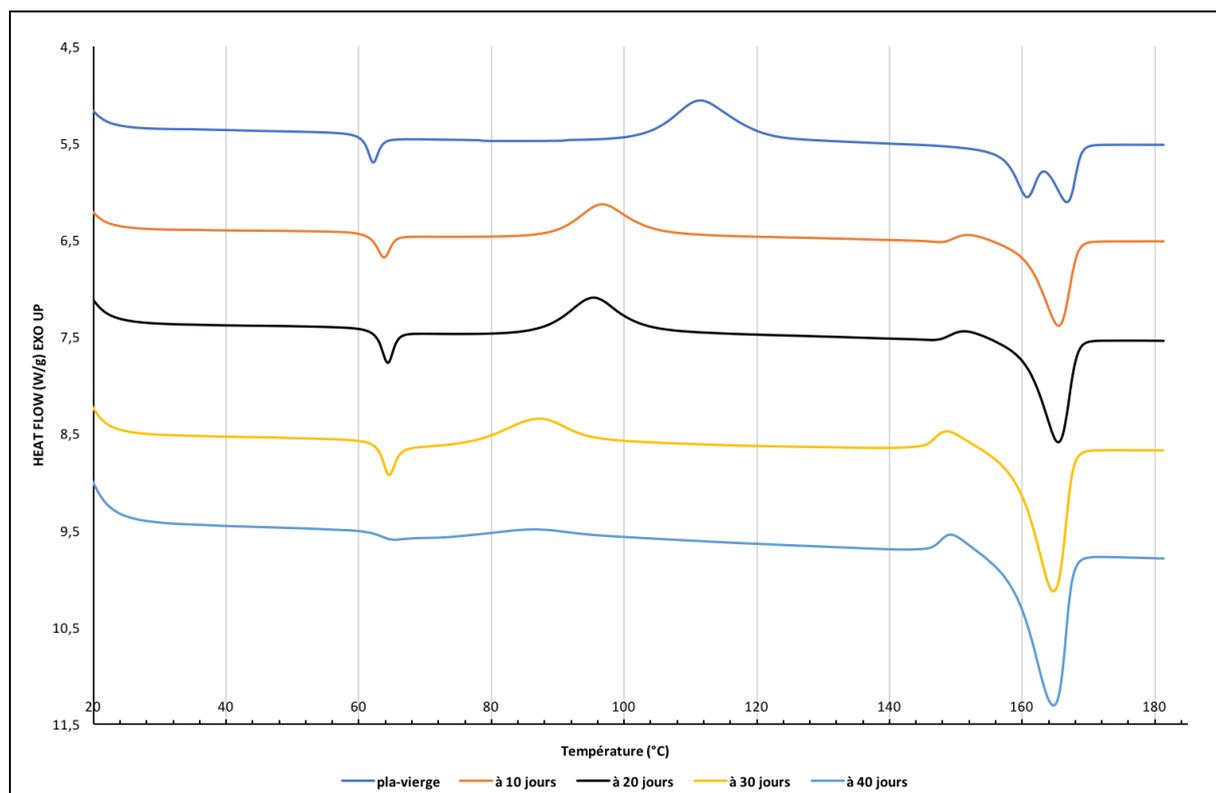


**Figure 3.38: Evolution de la masse molaire moyenne en nombre du PLA et détermination de la cinétique de dégradation en présence d'humidité au cours du temps**

A partir de l'inverse du  $M_n$  en fonction du temps, il est possible d'estimer la constante de vitesse d'hydrolyse à  $1 \times 10^{-8} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  contre  $2 \times 10^{-9} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  dans le cas d'un vieillissement uva/température. Ainsi, la dégradation par hydrolyse est 5 fois plus rapide que la photodégradation.

### c) Propriétés thermiques

La Figure 3.39 montre l'évolution des thermogrammes des films de PLA vieilli en présence d'humidité et les valeurs caractéristiques sont relevées au Tableau 3-7.



**Figure 3.39: Evolution des thermogrammes du PLA vierge vieilli en présence d'humidité**

**Tableau 3-7: Evolution des propriétés thermiques du PLA vierge en présence d'humidité au cours du temps**

<b>Conditions</b>	<b>Durée (jours)</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>c</sub> (J/g)</b>	<b>T<sub>f1</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>f2</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>f</sub> (J/g)</b>	<b>χ<sub>c</sub> (%)</b>
<b>avant vieillissement</b>	0	60	112	-35,8	160,8	168	36,5	0,5
<b>Pendant vieillissement</b>	10	61	97	-32,3	-	166	41,7	9
	20	61	96	-38,2	-	166	50,1	13
	30	61	88	-19,4	-	165	45,6	28
	40	63	87	-6,4	-	165	48,7	45

Dans les conditions uva/humidité/température, la T<sub>g</sub> reste constante entre 60-61°C jusqu'à 30 jours puis s'étale, rendant sa détermination difficile à 40 jours.

Comme dans les conditions uva/température, la T<sub>c</sub> diminue en présence d'humidité. Une diminution de 25°C est observée, contre une diminution de 20°C dans les conditions uva-température. En présence d'humidité, la diminution de la T<sub>c</sub> est légèrement plus marquée. Ceci indique que l'hydrolyse fragmente plus facilement les chaînes de PLA que la photodégradation, favorisant ainsi la cristallisation froide à des températures plus basses.

### ***Chapitre 3 : Influence de l'acide p-coumarique et du poly(acide p-coumarique) sur le vieillissement de l'acide polylactique***

---

Dans la région des  $T_f$ , avant le vieillissement, un double pic de fusion est observé, indiquant l'existence de cristaux  $\alpha'$  et de cristaux  $\alpha$ . Durant le vieillissement, le pic de fusion des cristaux  $\alpha'$  disparaît, passant d'un double pic à un pic de fusion. Cette disparition fait apparaître, avant le pic de fusion, un pic exothermique à 150°C. Ces mêmes observations ont été décrites dans les conditions uva/température, correspondant à une transformation des cristaux  $\alpha'$  en cristaux  $\alpha$ . Mais ce phénomène a lieu plus tôt qu'en uva/température. Un léger déplacement du pic de fusion est également observé, celui-ci passant de 168 à 165°C alors que la température de fusion reste constante en uva/température.

En présence d'humidité, on assiste à une augmentation de 45% de la cristallinité du PLA en 40 jours, ce qui est presque deux fois plus élevé que dans le cas d'un vieillissement uva/température, où la cristallinité du PLA atteint 27% en 40 jours. Ce constat peut s'expliquer par la diminution de la masse molaire du PLA pendant le vieillissement. Dans les conditions de vieillissement uva/température, le PLA montre une cristallinité de 27% pour une  $M_n$  à 74kg.mol<sup>-1</sup>, alors qu'en présence d'humidité le PLA montre une cristallinité de 41% pour une  $M_n$  à 42kg.mol<sup>-1</sup>.

#### ***d) Caractérisation par FTIR***

Les observations faites pour le film de PLA vierge dans les conditions uva/température se retrouvent dans les conditions en présence d'humidité. A la Figure 3.40, l'apparition des bandes d'absorption à 922 et 687 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à la création d'une structure cristalline. L'augmentation en absorbance de la bande à 755cm<sup>-1</sup> est également attribuée à la phase cristalline. Simultanément à l'apparition des bandes d'absorption à 922 et 687 cm<sup>-1</sup>, la diminution en absorbance des bandes à 955 et 846cm<sup>-1</sup> est observée. Ces diminutions sont attribuées à la phase amorphe du PLA qui disparaît durant le vieillissement. Le déplacement de la bande d'absorption à 865cm<sup>-1</sup> vers des nombres d'onde plus élevés suggère la présence de nouvelles interactions.

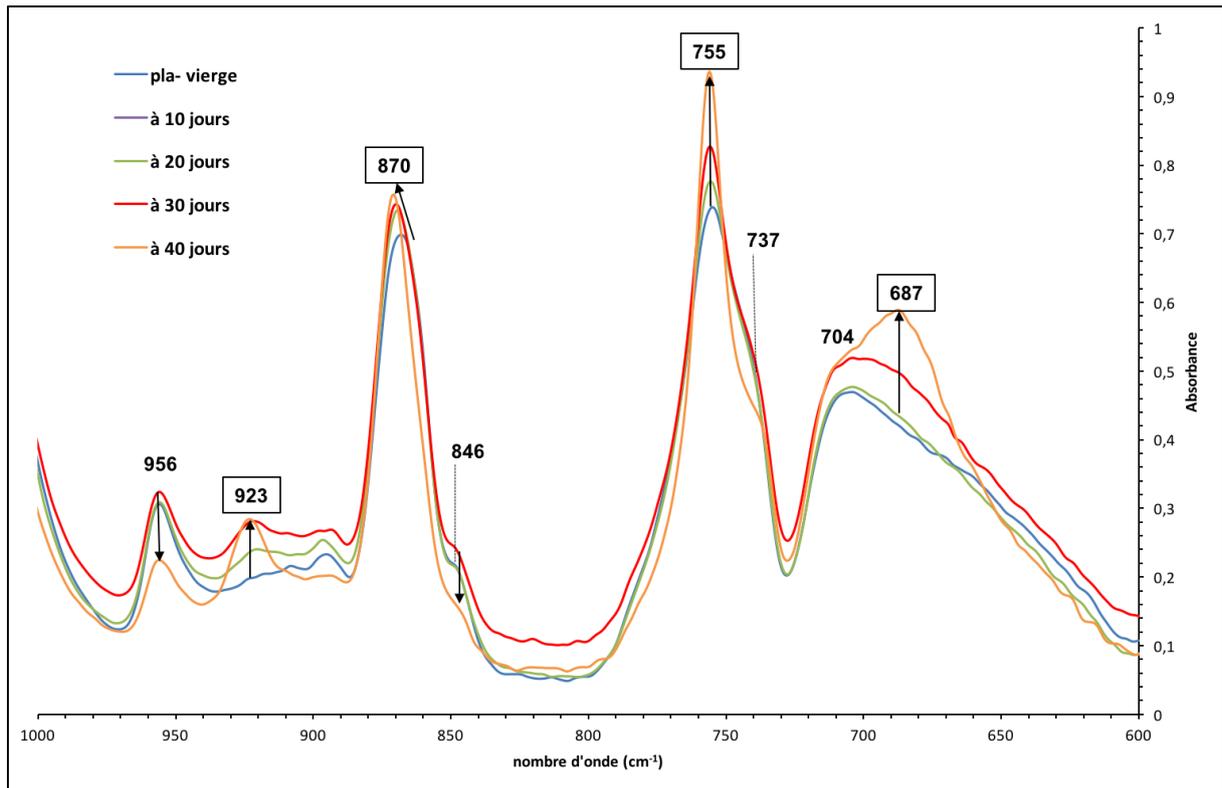


Figure 3.40: Spectres infrarouges du PLA vierge entre 1000 et 600  $\text{cm}^{-1}$  en présence d'humidité pendant le vieillissement

#### e) Caractérisation par diffraction des rayons X

Le diffractogramme du film de PLA vierge en présence d'humidité à la Figure 3.41 montre deux bandes de diffraction à  $2\theta = 17^\circ$  et  $19^\circ$ . Comme observé dans les conditions de vieillissement uva/température, les cristaux  $\alpha'$  se développent pendant le vieillissement.

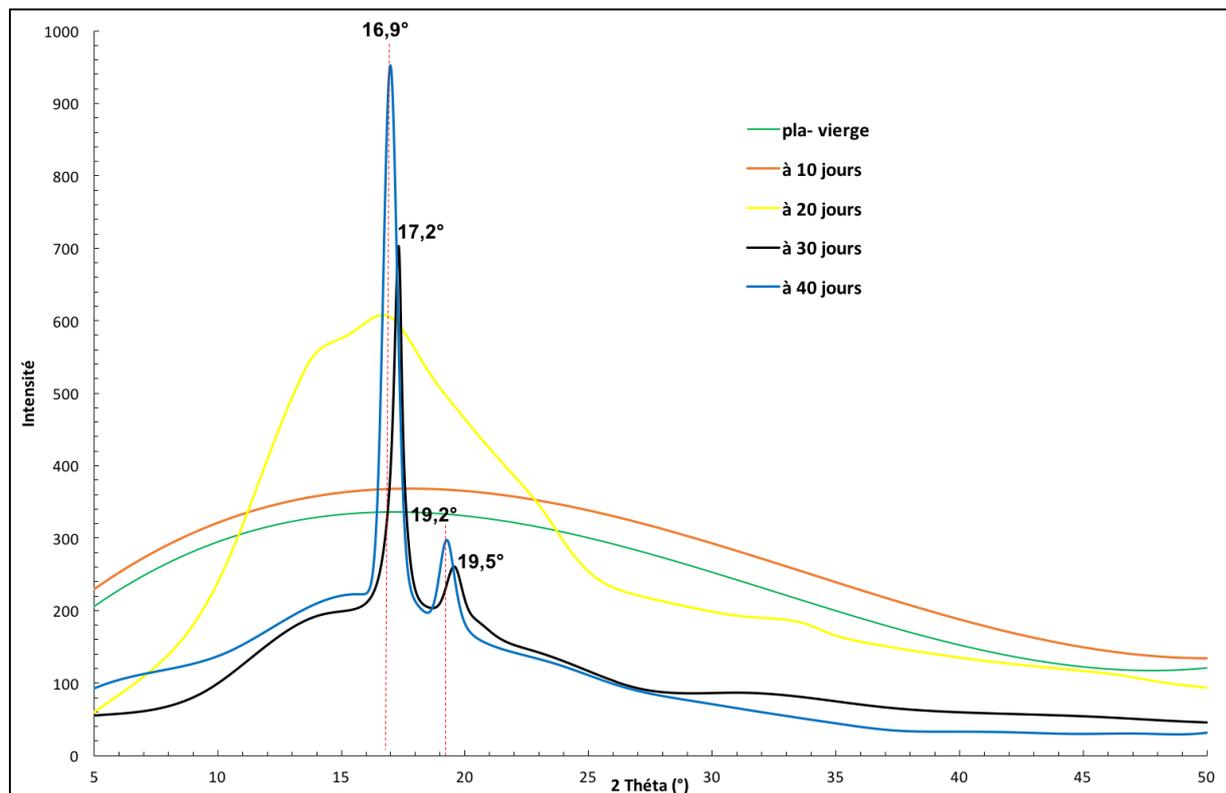


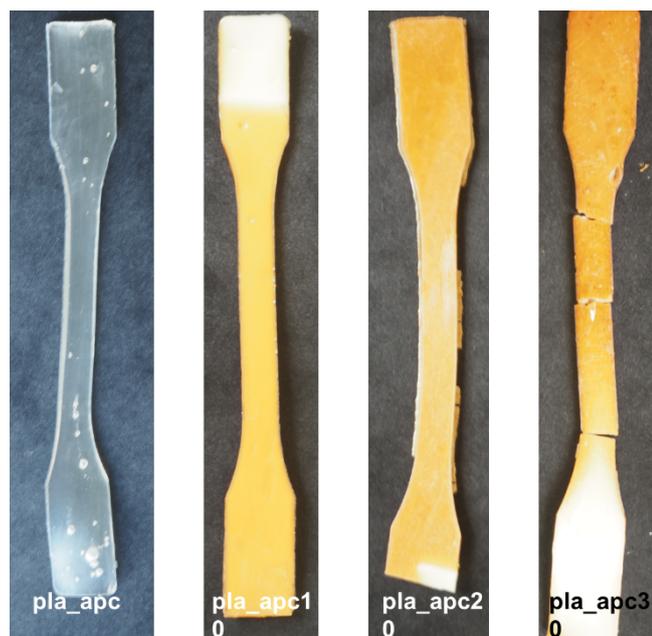
Figure 3.41: Evolution de la cristallinité du PLA vierge par la diffraction des rayons X, pendant le vieillissement dans les conditions uva/humidité/température

### 3.3.2.2 PLA additivé avec l'acide *p*-coumarique et le poly(acide *p*-coumarique)

#### a) Analyse visuelle des éprouvettes

La Figure 3.42 et la Figure 3.43 présentent l'évolution des éprouvettes vieilles au cours du temps du pla\_apc et pla\_papc. Au bout de 10 jours, un brunissement de l'échantillon pla\_apc est observé. Ce phénomène était observé à partir de 20 jours dans le cas d'un vieillissement uva/température. A 30 jours, l'éprouvette se dégrade en plus de la coloration. Ces observations laissent présager que la présence d'humidité accélère la dégradation du PLA.

Pour l'échantillon pla\_papc, aucune modification n'est observable visuellement. Ceci est lié à la coloration brune de l'éprouvette de référence.



*Figure 3.42: Evolution visuelle des éprouvettes pla\_apc en présence d'humidité au cours du temps*

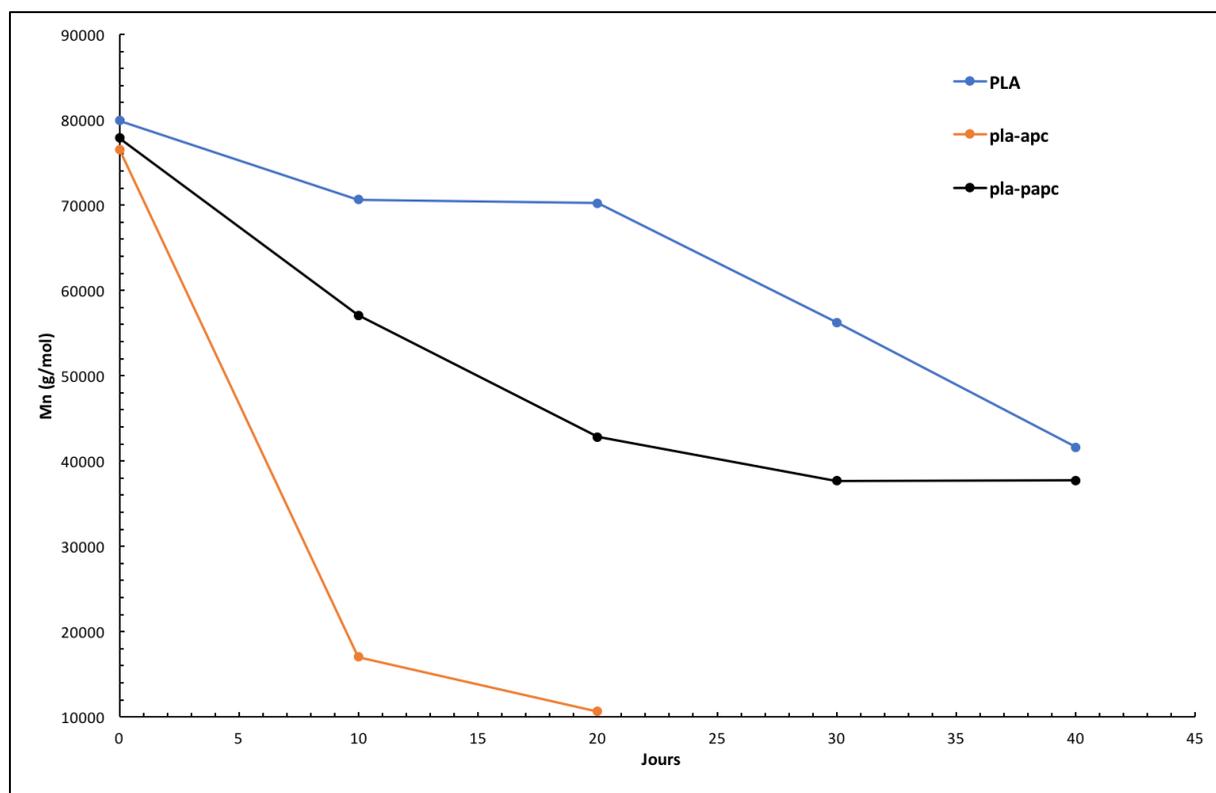


*Figure 3.43: Evolution visuelle des éprouvettes pla\_papc en présence d'humidité au cours du temps*

#### **b) Evolution des masses molaires moyennes**

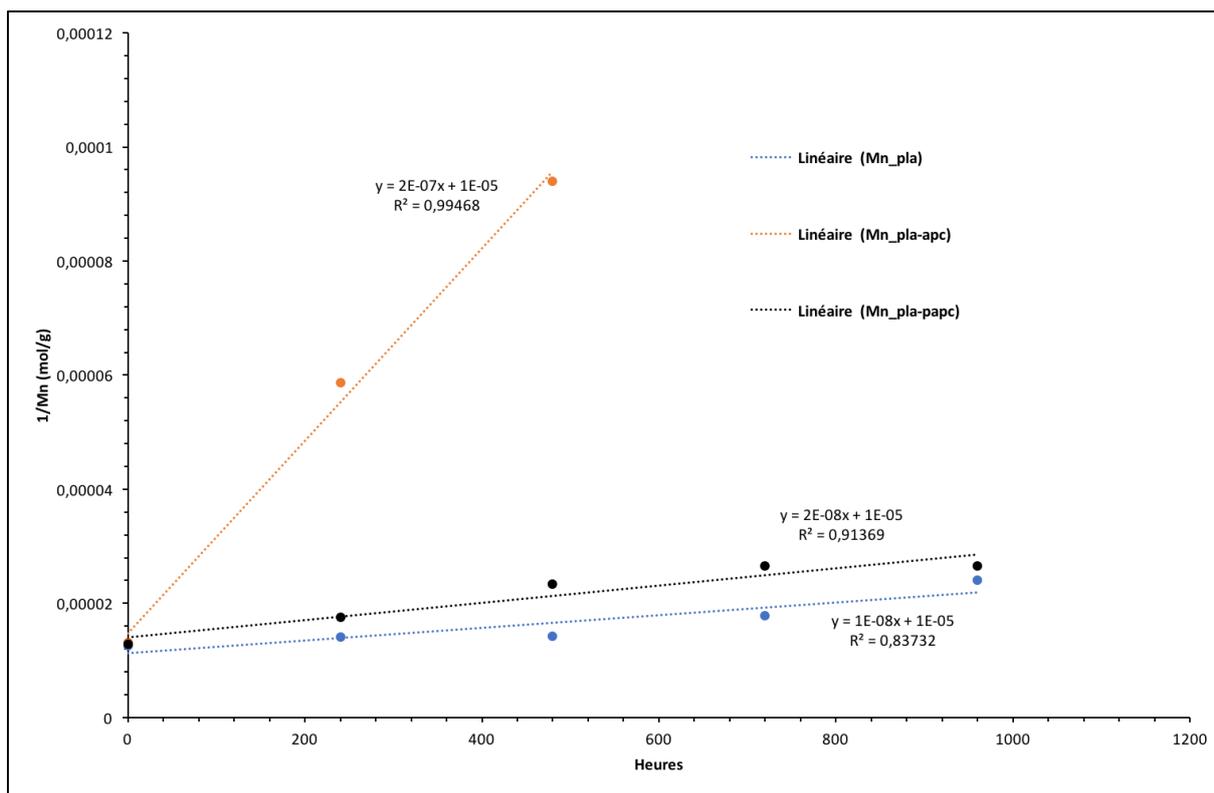
La Figure 3.44 montre l'évolution de la masse molaire au cours du vieillissement de l'échantillon pla\_apc et pla\_papc en présence d'humidité. Pour les deux échantillons, une

réduction importante est observée. Le phénomène est plus important dans le cas du mélange pla\_apc.



**Figure 3.44: Evolution des masses molaires en nombre ( $M_n$ ) du pla, du pla-apc du pla\_papc en présence d'humidité**

Le pla\_apc montre une forte de réduction de  $M_n$  à seulement 20 jours, passant de 76,5  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 17,1  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , perdant ainsi 78% de sa masse tandis que le pla\_papc passe de 77,9  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 57,06  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , soit une perte de 27%. A 40 jours, le  $M_n$  pla\_papc chute à 37,7  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  atteignant une réduction de 52%, similaire à celle observée dans le cas du PLA. En comparant les évolutions de la masse molaire du PLA avec celles obtenues dans le cas du matériau pla\_papc, on observe une allure de courbe différente. En effet, au début du vieillissement jusqu'à 20 jours la réduction du  $M_n$  est plus rapide pour le pla\_papc. Puis la tendance s'inverse et la réduction de la masse molaire est plus rapide pour le PLA tandis que la valeur semble se stabiliser pour le pla\_papc.



**Figure 3.45: Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (a) et détermination de la cinétique de dégradation (b) du pla, du pla\_apc et du pla\_papc en présence d'humidité au cours du temps.**

Les cinétiques de dégradation sont déterminées à partir de l'inverse de  $M_n$  en fonction du temps de vieillissement. Les résultats sont présentés en Figure 3.45. Les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus sont de 0,91 et 0,99 pour le pla\_papc et le pla\_apc. Les constantes de vitesses  $k$  du pla\_papc et du pla\_apc sont de  $2 \times 10^{-8} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  et  $2 \times 10^{-7} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . La présence d'humidité accroît donc la dégradation du PLA dans les deux échantillons mais celle-ci semble plus importante dans le cas du pla\_apc. La rapide dégradation du pla\_apc s'explique par l'action combinée de l'humidité et de l'acide *p*-coumarique.

### **c) Propriétés thermiques**

La Figure 3.46 et la Figure 3.47 rassemblent les thermogrammes des films pla\_apc et pla\_papc pendant le vieillissement. Les valeurs obtenues lors de la première montée en température sont regroupées dans le Tableau 3-8.

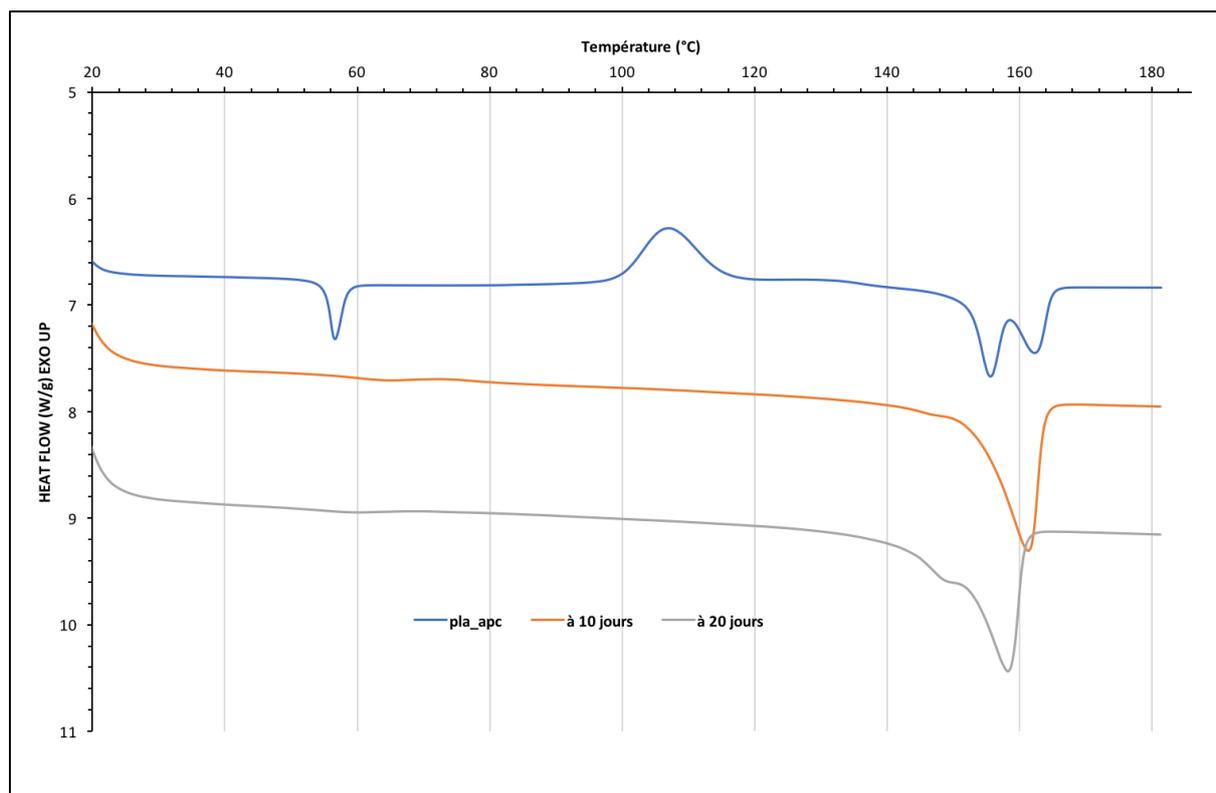


Figure 3.46: Evolution des thermogrammes des films de pla-apc à 0, 10 et 20 jours de vieillissement, en présence d'humidité

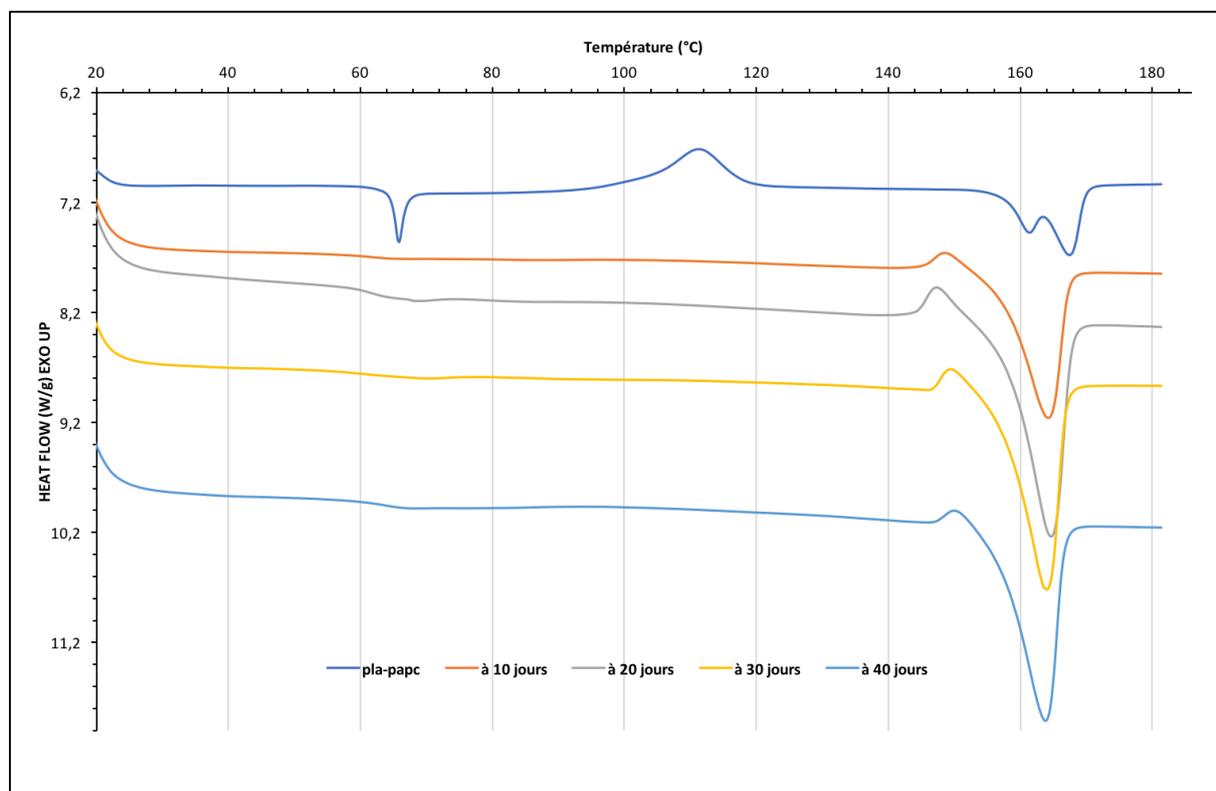


Figure 3.47: Evolution des thermogrammes des films de pla-papc à 0, 10, 20, 30 et 40 jours de vieillissement, en présence d'humidité

**Chapitre 3 : Influence de l'acide p-coumarique et du poly(acide p-coumarique) sur le vieillissement de l'acide polylactique**

**Tableau 3-8: Evolution des propriétés thermiques du pla\_apc et pla\_papc en présence d'humidité au cours du temps**

Conditions	Echantillons	Durée (jours)	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_{f1}$ (°C)	$T_{f2}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
uva-humidité-50°C	pla_apc	0	55	107,1	34,7	156	164	45,1	12
		10	-	-	-	-	162	43,6	49
		20	-	-	-	-	157	50	57
	pla_papc	0	64	112	30,9	161	168	32,4	1,7
		10	-	-	-	-	164	38,6	43
		20	-	-	-	-	164	39,5	44
		30	-	-	-	-	164	43,1	48
		40	-	-	-	-	164	46,7	52

Sur les thermogrammes, une  $T_g$  très marquée pour les films pla\_apc et pla\_papc est visible avant le vieillissement. Puis pendant le vieillissement, la  $T_g$  devient moins définie, ce qui rend sa détermination difficile.

La  $T_c$  initialement présente à 107°C et 112°C pour le pla\_apc et pla\_papc, disparaît dès le début du vieillissement. La disparition de la  $T_c$  suggère qu'une importante dégradation du PLA a lieu dans la phase amorphe. Par conséquent, la dégradation facilite la croissance des cristaux, limitant ainsi le mouvement des chaînes de la phase amorphe, rendant difficile la cristallisation froide.

Le double pic de fusion visible entre 150°C et 160°C pour le pla\_apc et entre 160°C et 170°C pour le pla\_papc, se transforme en un seul pic dès 10 jours de vieillissement. Cette transformation est la même que celle observée précédemment dans le cas du PLA vierge. La présence d'un pic exothermique à 148°C pour le pla\_papc indique une transformation des cristaux  $\alpha'$  en cristaux  $\alpha$ .

Une diminution de la  $T_f$  est visible pour le pla\_apc, passant de 164°C à 158°C soit une perte de 6°C alors qu'elle reste constante pour le PLA. La diminution de la  $T_f$  peut être reliée à la diminution de la masse molaire pendant le vieillissement. Dans les conditions de vieillissement uva/température, à 40 jours, la  $T_f$  est à 160°C pour une  $M_n$  à 27,82kg.mol<sup>-1</sup>. En présence d'humidité, à 40 jours, la  $T_f$  est à 158°C pour une  $M_n$  à 10kg.mol<sup>-1</sup>. Ces résultats s'accordent avec ceux de Saeidlou [158] démontrant qu'en dessous d'une  $M_n$  seuil de 10kg.mol<sup>-1</sup>, la masse molaire influence la  $T_f$ . Pour le pla\_papc, on observe une diminution de la  $T_f$  à 164°C dès 10 jours puis celle-ci reste constante jusque 40 jours.

En présence d'humidité, la cristallinité des échantillons est également affectée. Le taux de cristallinité monte à 57% en 20 jours pour le pla\_apc et à 52% en 40 jours pour le pla-papc contre 45% pour le PLA vierge.

Pour l'échantillon pla\_apc, la rapide dégradation conduit, par l'action combinée de l'hydrolyse et de l'acide *p*-coumarique, à une rapide chute de la masse molaire à  $10\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En effet, il a été démontré qu'une diminution de la masse molaire favorise la mobilité des chaînes, ce qui facilite la cristallisation du PLA.

Pour les échantillons pla\_apc et pla\_papc on peut observer une augmentation de la cristallinité ( $\chi_c$ ) à deux vitesses. En effet dans la première moitié du vieillissement, une forte cristallisation est visible pour le pla\_papc atteignant un  $\chi_c=43\%$ , tandis qu'elle n'atteint que  $\chi_c=9\%$  pour le PLA vierge. Dans la seconde moitié du vieillissement, la tendance s'inverse. La cristallisation du pla\_papc ralentit pour atteindre  $\chi_c=52\%$  à 40 jours, soit une hausse  $9\%$ , alors que la cristallisation est plus rapide pour le PLA vierge pour atteindre  $\chi_c=45\%$ , soit une hausse de  $36\%$ . Cette tendance a également été observée lors de l'évolution de la masse molaire durant le vieillissement, où la diminution de  $M_n$  est plus importante pour le pla\_papc dans la première moitié du vieillissement puis tend à ralentir dans la seconde partie. L'effet inverse est observé pour le PLA vierge. Ces observations montrent qu'une forte cristallisation a lieu pour le pla\_papc dès le début du vieillissement. Deux effets peuvent en être la cause. La première venant de l'hydrolyse de la phase amorphe produisant des chaînes moins longues et capables de cristalliser. La seconde induite par l'additif qui joue le rôle d'agent de nucléation. Le pla\_papc s'approche alors rapidement de sa cristallinité maximum et finit par ralentir durant la seconde moitié du vieillissement.

#### **d) Caractérisation par FTIR**

En présence d'humidité, nous observons la formation d'une structure cristalline pour les deux échantillons. Nous pouvons voir l'apparition de bandes d'absorption correspondant à la phase cristalline à  $922$  et à  $688\text{ cm}^{-1}$ , à la Figure 3.48 et Figure 3.49, suivie d'une diminution d'absorbance de la phase amorphe à  $955\text{ cm}^{-1}$  et une augmentation de la phase cristalline à  $870$  et  $760\text{ cm}^{-1}$ .

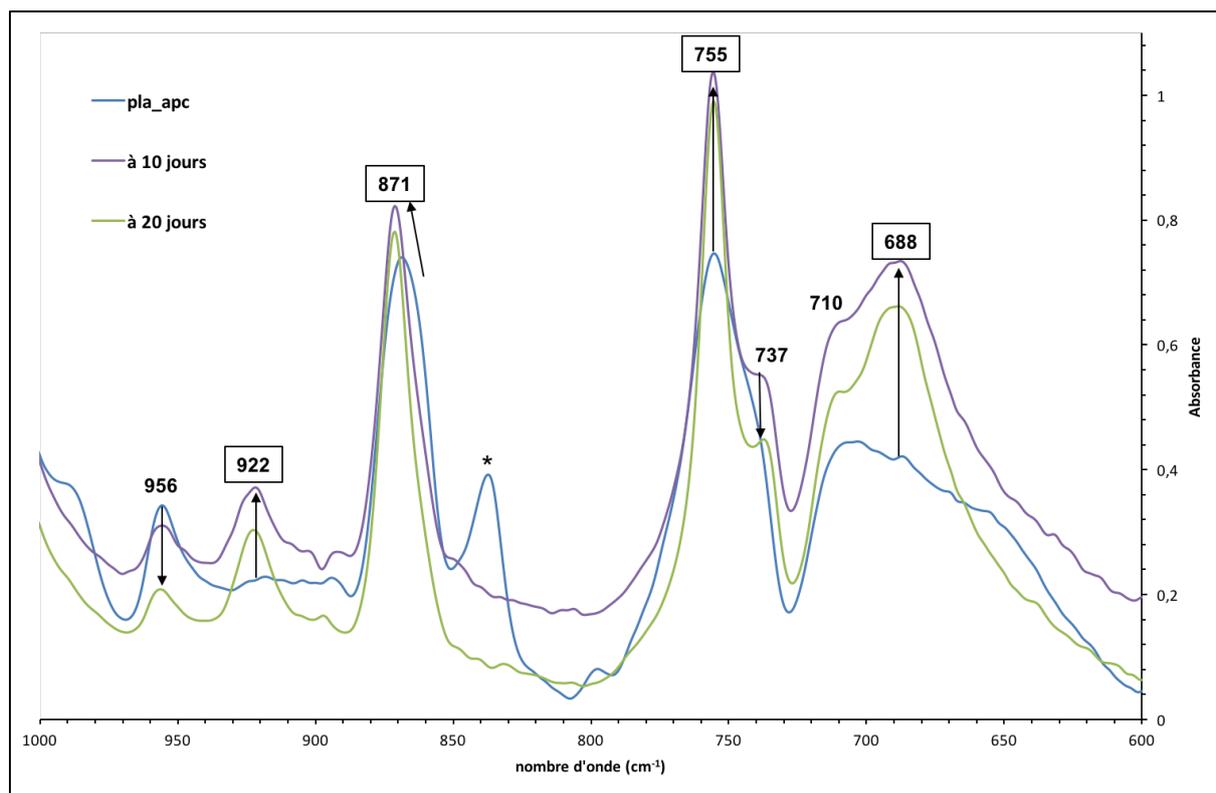


Figure 3.48: Evolution des spectres infrarouges du pla\_apc entre 1000 et 600  $\text{cm}^{-1}$  en présence d'humidité pendant le vieillissement

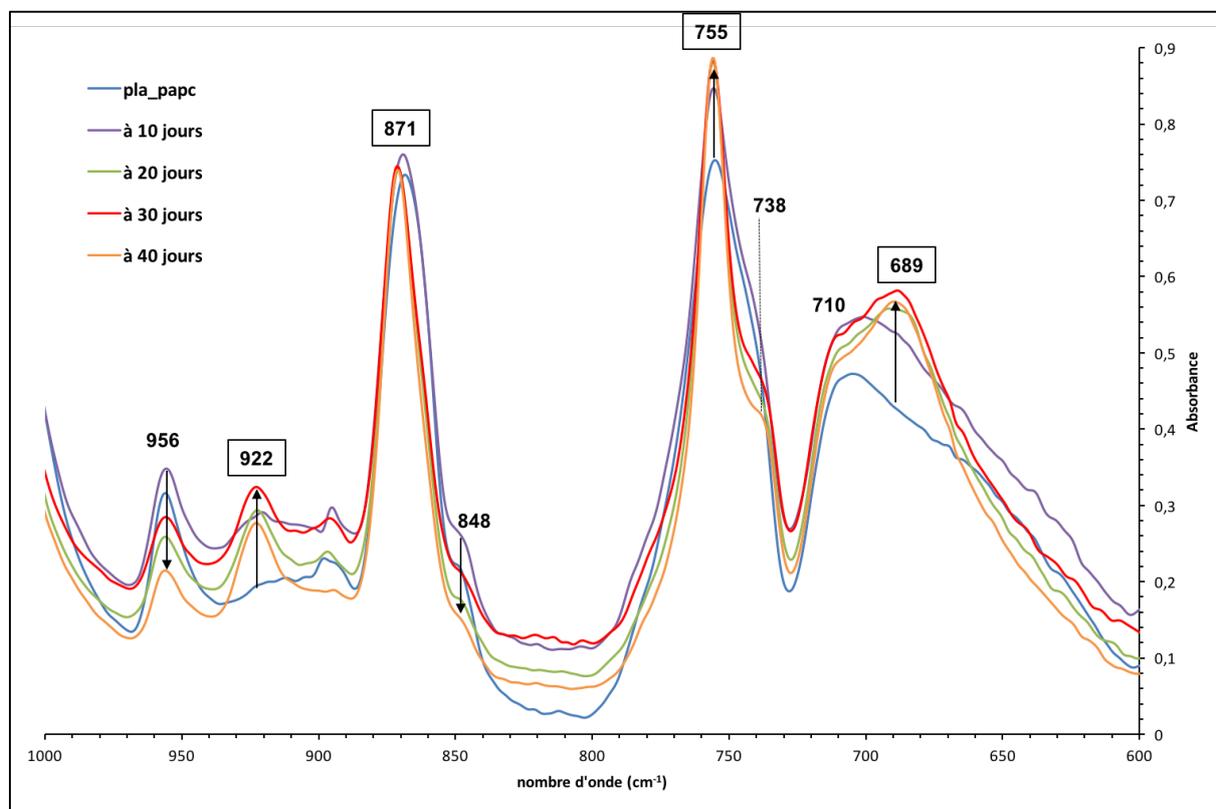


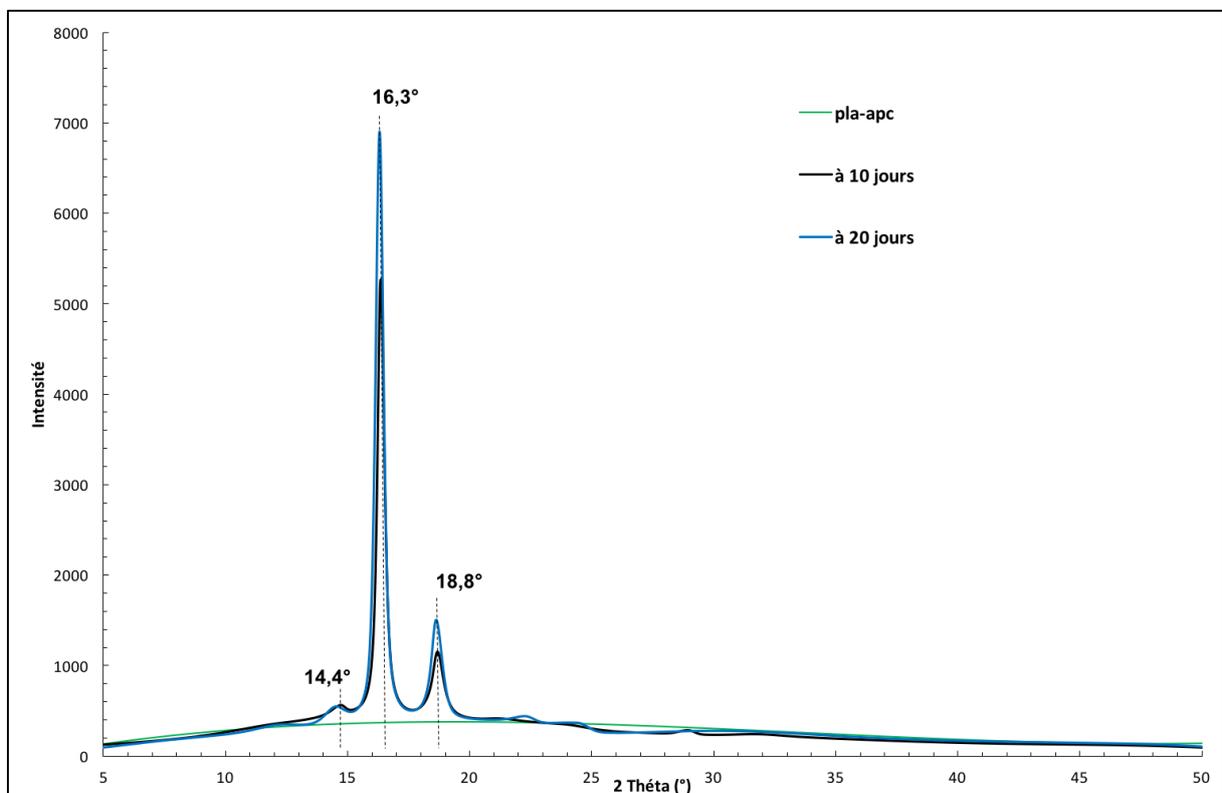
Figure 3.49: Evolution des spectres infrarouges des films pla\_papc entre 1000 et 600  $\text{cm}^{-1}$ , en présence d'humidité pendant le vieillissement

**e) Caractérisation par diffraction des rayons X**

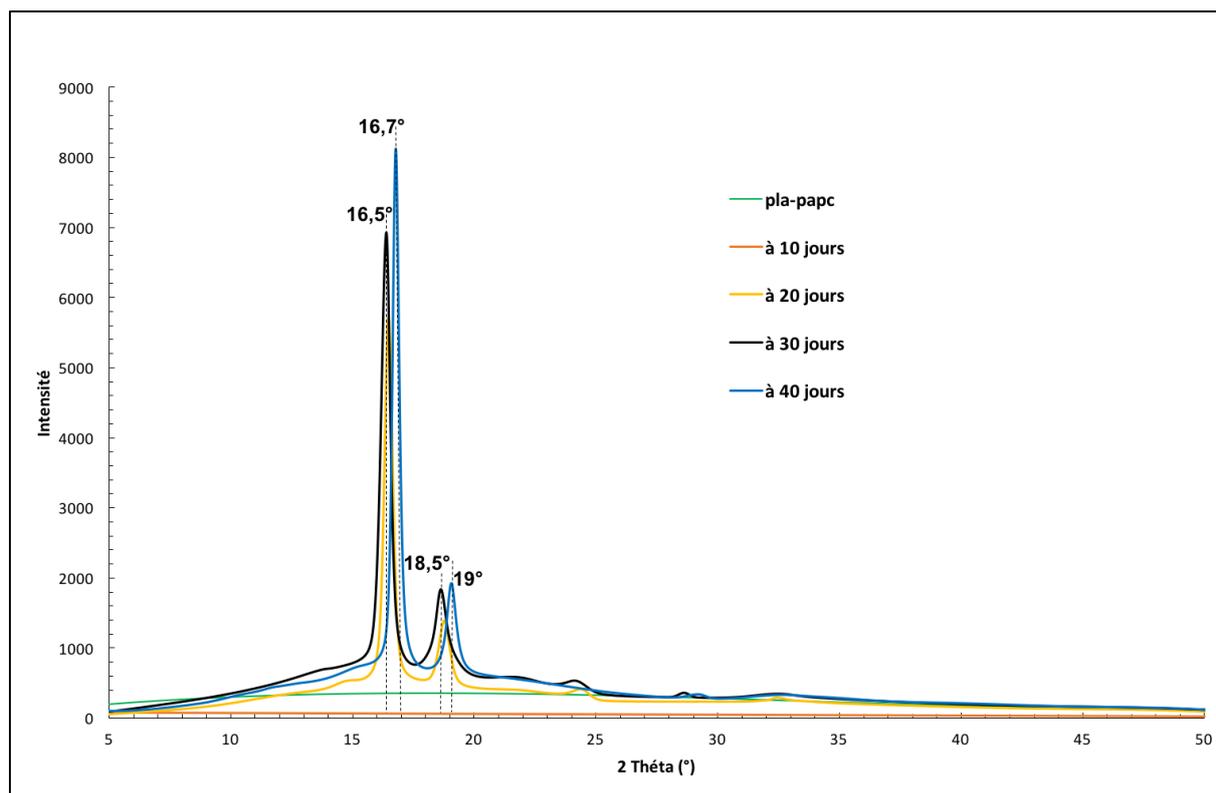
La Figure 3.50 et la Figure 3.51 montrent les diffractogrammes du pla\_apc et pla\_papc pendant le vieillissement. Pour l'échantillon pla-apc, deux bandes de diffraction fines et intenses sont visibles à  $2\theta=16,3^\circ$  et à  $18,8^\circ$ , avec une autre moins intense à  $2\theta=14,4^\circ$  à 10 jours.

Pour l'échantillon pla\_papc, le diffractogramme est sensiblement identique à celui du pla-apc. Deux bandes de diffraction fines et intenses sont visibles à  $2\theta=16,5^\circ$  et  $18,5^\circ$  à 20 jours. Au cours du vieillissement leur intensité augmente et se déplace légèrement à  $2\theta=16,7^\circ$  et  $19^\circ$ .

La présence des bandes de diffraction aux alentours de  $2\theta= 16^\circ$  et  $19^\circ$  pour les deux échantillons, indique la croissance préférentielle de cristaux  $\alpha'$  pendant le vieillissement.



**Figure 3.50: Evolution de la cristallinité du pla\_apc par la diffraction des rayons X, pendant le vieillissement dans les conditions uva/humidité/température**



**Figure 3.51: Evolution de la cristallinité du pla\_papc par la diffraction des rayons X, pendant le vieillissement dans les conditions uva/humidité/température**

### **3.3.2.3 Conclusion**

L'effet du vieillissement dans les conditions uva/humidité/température sur les films de PLA vierge et les films de PLA additivés a été étudié. Comme pour les conditions uva/température, les propriétés physico-chimiques sont affectées quel que soit l'échantillon. Ces modifications se traduisent principalement par la diminution de la masse molaire ( $M_n$ ), de la température de cristallisation ( $T_c$ ), de la température de fusion ( $T_f$ ) et une augmentation du taux de cristallinité ( $\chi_c$ ). Ici aussi, l'échantillon préparé avec l'acide *p*-coumarique montre les plus fortes modifications. L'action combinée de l'hydrolyse et de l'acide *p*-coumarique accélère la dégradation, rendant visible une diminution de la  $T_f$  alors qu'aucune variation significative n'est observée durant le vieillissement uva/température.

La disparition rapide de la  $T_c$  et la difficulté de lecture de la  $T_g$  des films suggèrent une dégradation rapide de la phase amorphe dès le début du vieillissement alors qu'elle apparaît plus tardivement dans les conditions uva/température.

### **3.1 Conclusion**

Dans ce chapitre, l'étude du vieillissement du PLA vierge a mis en évidence plusieurs phénomènes. Quelles que soient les conditions de vieillissement on observe :

- (i) une diminution de la masse molaire,
- (ii) une diminution de la température de fusion
- (iii) une augmentation de la cristallinité

Cependant, il apparaît que les conditions uva/humidité/température ont un plus grand impact sur la dégradation du PLA. En effet les plus fortes modifications sont obtenues dans les conditions uva/humidité/température. Ces observations ont également été retrouvées dans la littérature [186,201,225–231]. En effet en présence d'humidité, l'hydrolyse des chaînes du PLA a lieu principalement dans la phase amorphe. Cette hydrolyse fragmente les longues chaînes en de plus petites, augmentant leur mobilité, ce qui facilite leur réorganisation et conduit à la croissance de cristaux. En conditions uva/température, la dégradation peut avoir lieu à la fois dans la phase amorphe et dans phase cristalline. La phase cristalline étant considérée comme étant une phase photorésistante, la dégradation du PLA est plus lente. Ceci peut expliquer la faible diminution de la masse molaire en uva/température.

En comparant l'effet des additifs sur le vieillissement du PLA, l'acide *p*-coumarique a un impact sur les propriétés du PLA avant et pendant le vieillissement. Durant la préparation du mélange, une plastification du matériau se produit et une diminution de la  $T_g$ , la  $T_c$  et la  $T_f$  est observée. Pendant le vieillissement, lorsque l'acide *p*-coumarique est soumis aux rayonnements UV, une altération de sa structure chimique se produit. Cette altération se traduit par l'oxydation de la double liaison en alcools secondaires. Cette modification accroît la dégradation du PLA, caractérisée par une forte diminution de la masse molaire, une diminution de  $T_f$  et une forte augmentation de la cristallinité.

Le poly(acide *p*-coumarique) n'affecte pas significativement le vieillissement du PLA. L'évolution des données en présence du poly(acide *p*-coumarique) est sensiblement identique au PLA vierge dans les conditions uva/température et uva/humidité/température. Malgré tout, l'évolution de la masse molaire et du taux de cristallinité dans les conditions uva/humidité/température suggère deux vitesses de dégradation. Durant la première moitié du vieillissement, la diminution de la masse molaire et l'augmentation du taux de cristallinité est plus importante pour le pla\_papc que pour le PLA vierge. Tandis que dans la seconde moitié, l'inverse se produit : la diminution de la masse molaire et l'augmentation du taux de cristallinité

### *Chapitre 3 : Influence de l'acide p-coumarique et du poly(acide p-coumarique) sur le vieillissement de l'acide polylactique*

---

ralentit et tend à se stabiliser en présence du poly(acide *p*-coumarique). Cette forte cristallinité dès le début du vieillissement est attribuée à son rôle d'agent de nucléation.

La diminution de la  $T_f$  observée pour le mélange contenant l'acide *p*-coumarique lors du vieillissement uva/température met en évidence l'influence de la masse molaire sur les propriétés thermiques. En effet, à partir d'une masse molaire critique (20 à 10 kg.mol<sup>-1</sup>), les propriétés thermiques sont plus affectées. La hausse de la cristallinité peut également être reliée à la masse molaire. En effet, la baisse de la masse molaire produit des chaînes de plus petite taille, capables de se mouvoir plus facilement et de faciliter la cristallisation.

L'augmentation de cristallinité observée pour chaque mélange est attribuée à la croissance de cristaux  $\alpha'$ . En uva/température, les analyses FTIR, DSC et DRX s'accordent à montrer que la croissance des cristaux n'a lieu qu'à partir de 20 à 30 jours de vieillissement. Ces résultats supposent la présence d'arrangements locaux créés pendant l'extrusion et emprisonnés dans la phase amorphe. Un temps d'induction est nécessaire au matériau, avant que la croissance des cristaux ne commence [197,198,204,205,214].

### **3.2 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

134. Cordon, T.C., Treadway, R., Walsh, M., et Osborne, M. (1950) Lactic Acid from Potatoes. *Ind. Eng. Chem.*, **42** (9), 1833-1836.
135. Fields, M.L., Hamad, A.M., et Smith, D.K. (1981) Natural Lactic Acid Fermentation of Corn Meal. *J. Food Sci.*, **46** (3), 900-902.
136. Lorenzo, M.L.D., et Androsch, R. (2017) *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)*, Springer.
137. Ghaffar, T., Irshad, M., Anwar, Z., Aqil, T., Zulifqar, Z., Tariq, A., Kamran, M., Ehsan, N., et Mehmood, S. (2014) Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to purification. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, **7** (2), 222-229.
138. Auras, R.A., Lim, L.-T., Selke, S.E.M., et Tsuji, H. (2011) *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley & Sons.
139. Carothers, W.H., Dorough, G.L., et Natta, F.J. van (1932) STUDIES OF POLYMERIZATION AND RING FORMATION. X. THE REVERSIBLE POLYMERIZATION OF SIX-MEMBERED CYCLIC ESTERS. *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (2), 761-772.
140. Pilla, S. (2011) *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*, John Wiley & Sons.
141. Jamshidian, M., Tehrani, E.A., Imran, M., Jacquot, M., et Desobry, S. (2010) Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, **9**.
142. Bouzouita, A., Notta-Cuvier, D., Raquez, J.-M., Lauro, F., et Dubois, P. (2017) Poly(lactic acid)-Based Materials for Automotive Applications, in *SpringerLink*, Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1-43.
143. Kowalski, A., Duda, A., et Penczek, S. (2000) Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. 3. Polymerization of 1,1-Dilactide. *Macromolecules*, **33** (20), 7359-7370.
144. Kricheldorf, H.R., et Fechner, B. (2002) Polylactones. 59. Biodegradable Networks via Ring-Expansion Polymerization of Lactones and Lactides with a Spirocyclic Tin Initiator. *Biomacromolecules*, **3** (4), 691-695.
145. Chen, H.-Y., Tang, H.-Y., et Lin, C.-C. (2006) Ring-Opening Polymerization of Lactides Initiated by Zinc Alkoxides Derived from NNO-Tridentate Ligands. *Macromolecules*, **39** (11), 3745-3752.
146. Schwach, G., Coudane, J., Engel, R., et Vert, M. (1996) Zn lactate as initiator of dl-lactide ring opening polymerization and comparison with Sn octoate. *Polym. Bull.*, **37** (6), 771-776.
147. Vuorinen, S., Mohammed, L., Hatanpää, T., Sundberg, M., Leskelä, M., et Repo, T. (2013) Bismuth(III) Alkoxide Catalysts for Ring-Opening Polymerization of Lactides and  $\epsilon$ -Caprolactone. *Macromol. Chem. Phys.*, **214**.
148. Zhong, Z., Dijkstra, P.J., et Feijen, J. (2003) Controlled and Stereoselective Polymerization of Lactide: Kinetics, Selectivity, and Microstructures. *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (37), 11291-11298.
149. Kricheldorf, H.R., et Lee, S.-R. (1995) Polylactones: 32. High-molecular-weight polylactides by ring-opening polymerization with dibutylmagnesium or butylmagnesium chloride. *Polymer*, **36** (15), 2995-3003.

150. Kasperczyk, J., et Bero, M. (2000) Stereoselective polymerization of racemic dl-lactide in the presence of butyllithium and butylmagnesium. Structural investigations of the polymers. *Polymer*, **41** (1), 391-395.
151. De Santis, P., et Kovacs, A.J. (1968) Molecular conformation of poly(S-lactic acid). *Biopolymers*, **6** (3), 299-306.
152. Eling, B., Gogolewski, S., et Pennings, A.J. (1982) Biodegradable materials of poly(l-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres. *Polymer*, **23** (11), 1587-1593.
153. Puiggali, J., Ikada, Y., Tsuji, H., Cartier, L., Okihara, T., et Lotz, B. (2000) The frustrated structure of poly(l-lactide). *Polymer*, **41** (25), 8921-8930.
154. Cartier, L., Okihara, T., Ikada, Y., Tsuji, H., Puiggali, J., et Lotz, B. (2000) Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides. *Polymer*, **41** (25), 8909-8919.
155. Henton, D.E., Gruber, P., Lunt, J., et Randall, J. (2005) Polylactic acid technology. *Nat. Fibers Biopolym. Biocomposites*, **16**, 527-577.
156. Auras, R., Harte, B., et Selke, S. (2004) An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.*, **4** (9), 835-864.
157. Fox, T.G., et Flory, P.J. (1950) Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. *J. Appl. Phys.*, **21** (6), 581-591.
158. Saeidlou, S., Huneault, M.A., Li, H., et Park, C.B. (2012) Poly(lactic acid) crystallization. *Prog. Polym. Sci.*, **37** (12), 1657-1677.
159. Urayama, H., Moon, S.-I., et Kimura, Y. (2003) Microstructure and Thermal Properties of Polylactides with Different L- and D-Unit Sequences: Importance of the Helical Nature of the L-Sequenced Segments. *Macromol. Mater. Eng.*, **288** (2), 137-143.
160. Huang, J., Lisowski, M.S., Runt, J., Hall, E.S., Kean, R.T., Buehler, N., et Lin, J.S. (1998) Crystallization and Microstructure of Poly(l-lactide-co-meso-lactide) Copolymers. *Macromolecules*, **31** (8), 2593-2599.
161. Baratian, S., Hall, E.S., Lin, J.S., Xu, R., et Runt, J. (2001) Crystallization and Solid-State Structure of Random Polylactide Copolymers: Poly(l-lactide-co-d-lactide)s. *Macromolecules*, **34** (14), 4857-4864.
162. Wu, L., et Hou, H. (2010) Isothermal cold crystallization and melting behaviors of poly(L-lactic acid)s prepared by melt polycondensation. *J. Appl. Polym. Sci.*, **115** (2), 702-708.
163. Ahmed, J., Zhang, J.-X., Song, Z., et Varshney, S.K. (2009) Thermal properties of polylactides. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **95** (3), 957-964.
164. Kolstad, J.J. (1996) Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide). *J. Appl. Polym. Sci.*, **62** (7), 1079-1091.
165. Tsuji, H., Tezuka, Y., Saha, S.K., Suzuki, M., et Itsuno, S. (2005) Spherulite growth of l-lactide copolymers: Effects of tacticity and comonomers. *Polymer*, **46** (13), 4917-4927.
166. Pan, P., Yang, J., Shan, G., Bao, Y., Weng, Z., et Inoue, Y. (2012) Nucleation Effects of Nucleobases on the Crystallization Kinetics of Poly(L-lactide). *Macromol. Mater. Eng.*, **297** (7), 670-679.
167. Li, H., et Huneault, M.A. (2007) Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). *Polymer*, **48** (23), 6855-6866.
168. Pantani, R., De Santis, F., Sorrentino, A., De Maio, F., et Titomanlio, G. (2010) Crystallization kinetics of virgin and processed poly(lactic acid). *Polym. Degrad. Stab.*, **95** (7), 1148-1159.
169. Perego, G., Cella, G.D., et Bastioli, C. (1996) Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **59** (1), 37-43.

170. Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., Rimelen, M., Lips, D., Ruffieux, K., et Wintermantel, E. (2003) Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid). *J. Appl. Polym. Sci.*, **90** (7), 1731-1738.
171. Renouf-Glauser, A.C., Rose, J., Farrar, D.F., et Cameron, R.E. (2005) The effect of crystallinity on the deformation mechanism and bulk mechanical properties of PLLA. *Biomaterials*, **26** (29), 5771-5782.
172. Göpferich, A. (1997) Erosion of composite polymer matrices. *Biomaterials*, **18** (5), 397-403.
173. Göpferich, A. (1996) Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials*, **17** (2), 103-114.
174. Burkersroda, F. von, Schedl, L., et Göpferich, A. (2002) Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion. *Biomaterials*, **23** (21), 4221-4231.
175. Jie, C., et Zhu, K.J. (1997) Preparation, Characterization and Biodegradable Characteristics of Poly(D,L-lactide-co-1,3-trimethylene carbonate). *Polym. Int.*, **42** (4), 373-379.
176. Li, S., et Vert, M. (2002) Biodegradation of aliphatic polyesters, in *Degradable Polymers: Principles and Applications (2nd edition)* (éd. Scott, G.), Kluwer Academic Publishers, p. 71-131.
177. de Jong, S.J., Arias, E.R., Rijkers, D.T.S., van Nostrum, C.F., Kettenes-van den Bosch, J.J., et Hennink, W.E. (2001) New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus. *Polymer*, **42** (7), 2795-2802.
178. Mitchell, M.K., et Hirt, D.E. (2015) Degradation of PLA fibers at elevated temperature and humidity. *Polym. Eng. Sci.*, **55** (7), 1652-1660.
179. Meer, S.A.T. van der, Wijn, J.R. de, et Wolke, J.G.C. (1996) The influence of basic filler materials on the degradation of amorphous D- and L-lactide copolymer. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **7** (6), 359-361.
180. Fischer, E.W., Sterzel, H.J., et Wegner, G. (1973) Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions. *Kolloid-Z. Z. Für Polym.*, **251** (11), 980-990.
181. Lyu, Schley, J., Loy, B., Lind, D., Hobot, C., Sparer, R., et Untereker, D. (2007) Kinetics and Time-Temperature Equivalence of Polymer Degradation. *Biomacromolecules*, **8** (7), 2301-2310.
182. Tsuji, H., et Ikarashi, K. (2004) In Vitro Hydrolysis of Poly(l-lactide) Crystalline Residues as Extended-Chain Crystallites: II. Effects of Hydrolysis Temperature. *Biomacromolecules*, **5** (3), 1021-1028.
183. McNeill, I.C., et Leiper, H.A. (1985) Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. *Polym. Degrad. Stab.*, **11** (4), 309-326.
184. Ikada, E. (1997) Photo-and bio-degradable polyesters. Photodegradation behaviors of aliphatic polyesters. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **10** (2), 265-270.
185. Ho, K.-L.G., Pometto, A.L., et Hinz, P.N. (1999) Effects of temperature and relative humidity on polylactic acid plastic degradation. *J. Polym. Environ.*, **7** (2), 83-92.
186. Copinet, A., Bertrand, C., Govindin, S., Coma, V., et Couturier, Y. (2004) Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films. *Chemosphere*, **55** (5), 763-773.

187. Janorkar, A.V., Metters, A.T., et Hirt, D.E. (2007) Degradation of poly(L-lactide) films under ultraviolet-induced photografting and sterilization conditions. *J. Appl. Polym. Sci.*, **106** (2), 1042-1047.
188. Li, Y., Hayashi, A., Saito, M., Vacha, M., Murase, S., et Sato, H. (2006) Degradation of Aliphatic Polyesters by Vacuum Ultraviolet Irradiation. *Polym. J.*, **38** (4), 395-399.
189. Bocchini, S., Fukushima, K., Blasio, A.D., Fina, A., Frache, A., et Geobaldo, F. (2010) Polylactic Acid and Polylactic Acid-Based Nanocomposite Photooxidation. *Biomacromolecules*, **11** (11), 2919-2926.
190. Babanalbandi, A., Hill, D.J.T., O'Donnell, J.H., Pomery, P.J., et Whittaker, A. (1995) An electron spin resonance study on  $\gamma$ -irradiated poly (l-lactic acid) and poly (d, l-lactic acid). *Polym. Degrad. Stab.*, **50** (3), 297-304.
191. Gupta, M.C., et Deshmukh, V.G. (1983) Radiation effects on poly (lactic acid). *Polymer*, **24** (7), 827-830.
192. Struik, L.C.E. (1977) Physical aging in plastics and other glassy materials. *Polym. Eng. Sci.*, **17** (3), 165-173.
193. Odegard, G.M., et Bandyopadhyay, A. (2011) Physical aging of epoxy polymers and their composites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **49** (24), 1695-1716.
194. Aou, K., Hsu, S.L., Kleiner, L.W., et Tang, F.-W. (2007) Roles of Conformational and Configurational Defects on the Physical Aging of Amorphous Poly(lactic acid). *J. Phys. Chem. B*, **111** (42), 12322-12327.
195. Pan, P., Zhu, B., Dong, T., Yazawa, K., Shimizu, T., Tansho, M., et Inoue, Y. (2008) Conformational and microstructural characteristics of poly(L-lactide) during glass transition and physical aging. *J. Chem. Phys.*, **129** (18), 184902.
196. Pan, P., Zhu, B., et Inoue, Y. (2007) Enthalpy Relaxation and Embrittlement of Poly(l-lactide) during Physical Aging. *Macromolecules*, **40** (26), 9664-9671.
197. Pan, P., Liang, Z., Zhu, B., Dong, T., et Inoue, Y. (2008) Roles of Physical Aging on Crystallization Kinetics and Induction Period of Poly(l-lactide). *Macromolecules*, **41** (21), 8011-8019.
198. Hernández Sánchez, F., Molina Mateo, J., Romero Colomer, F.J., Salmerón Sánchez, M., Gómez Ribelles, J.L., et Mano, J.F. (2005) Influence of Low-Temperature Nucleation on the Crystallization Process of Poly(l-lactide). *Biomacromolecules*, **6** (6), 3283-3290.
199. Gunti, R., Ratna Prasad, A. v., et Gupta, A. v. s. s. k. s. (2016) Mechanical and degradation properties of natural fiber reinforced PLA composites: Jute, sisal, and elephant grass. *Polym. Compos.*, n/a-n/a.
200. Wahit, M.U., Akos, N.I., et Laftah, W.A. (2012) Influence of natural fibers on the mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) composites: A review. *Polym. Compos.*, **33** (7), 1045-1053.
201. Santonja-Blasco, L., Ribes-Greus, A., et Alamo, R.G. (2013) Comparative thermal, biological and photodegradation kinetics of polylactide and effect on crystallization rates. *Polym. Degrad. Stab.*, **98** (3), 771-784.
202. Garlotta, D. (2001) A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *J. Polym. Environ.*, **9** (2), 63-84.
203. Therias, S., Larché, J.-F., Bussière, P.-O., Gardette, J.-L., Murariu, M., et Dubois, P. (2012) Photochemical Behavior of Polylactide/ZnO Nanocomposite Films. *Biomacromolecules*, **13** (10), 3283-3291.
204. Androsch, R., et Di Lorenzo, M.L. (2013) Crystal Nucleation in Glassy Poly(l-lactic acid). *Macromolecules*, **46** (15), 6048-6056.
205. El-Hadi, A. (2011) *The Effect of Annealing Treatments on Spherulitic Morphology and Physical Ageing on Glass Transition of Poly Lactic Acid (PLLA)*.

206. Kawai, T., Rahman, N., Matsuba, G., Nishida, K., Kanaya, T., Nakano, M., Okamoto, H., Kawada, J., Usuki, A., Honma, N., Nakajima, K., et Matsuda, M. (2007) Crystallization and Melting Behavior of Poly (l-lactic Acid). *Macromolecules*, **40** (26), 9463-9469.
207. Ohtani, Y., Okumura, K., et Kawaguchi, A. (2003) Crystallization Behavior of Amorphous Poly(l-Lactide). *J. Macromol. Sci. Part B*, **42** (3-4), 875-888.
208. Di Lorenzo, M.L. (2006) Calorimetric analysis of the multiple melting behavior of poly(L-lactic acid). *J. Appl. Polym. Sci.*, **100** (4), 3145-3151.
209. Zhang, J., Tashiro, K., Tsuji, H., et Domb, A.J. (2008) Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(L-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules*, **41** (4), 1352-1357.
210. Zhang, J., Duan, Y., Sato, H., Tsuji, H., Noda, I., Yan, S., et Ozaki, Y. (2005) Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(l-lactic acid) Revealed by Infrared Spectroscopy. *Macromolecules*, **38** (19), 8012-8021.
211. Krikorian, V., et Pochan, D.J. (2005) Crystallization Behavior of Poly(l-lactic acid) Nanocomposites: Nucleation and Growth Probed by Infrared Spectroscopy. *Macromolecules*, **38** (15), 6520-6527.
212. Vasanthan, N., et Ly, O. (2009) Effect of microstructure on hydrolytic degradation studies of poly (l-lactic acid) by FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry. *Polym. Degrad. Stab.*, **94** (9), 1364-1372.
213. Kister, G., Cassanas, G., et Vert, M. (1998) Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s. *Polymer*, **39** (2), 267-273.
214. Zhang, T., Hu, J., Duan, Y., Pi, F., et Zhang, J. (2011) Physical Aging Enhanced Mesomorphic Structure in Melt-Quenched Poly(l-lactic acid). *J. Phys. Chem. B*, **115** (47), 13835-13841.
215. Ling, X., et Spruiell, J.E. (2006) Analysis of the complex thermal behavior of poly(L-lactic acid) film. I. Samples crystallized from the glassy state. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **44** (22), 3200-3214.
216. Jalali, A., Huneault, M.A., et Elkoun, S. (2017) Effect of molecular weight on the nucleation efficiency of poly(lactic acid) crystalline phases. *J. Polym. Res.*, **24** (11), 182.
217. Righetti, M.C., Gazzano, M., Di Lorenzo, M.L., et Androsch, R. (2015) Enthalpy of melting of  $\alpha'$ - and  $\alpha$ -crystals of poly(l-lactic acid). *Eur. Polym. J.*, **70**, 215-220.
218. Siparsky, G.L., Voorhees, K.J., et Miao, F. (1998) Hydrolysis of Polylactic Acid (PLA) and Polycaprolactone (PCL) in Aqueous Acetonitrile Solutions: Autocatalysis. *J. Environ. Polym. Degrad.*, **6** (1), 31-41.
219. Antheunis, H., van der Meer, J.-C., de Geus, M., Heise, A., et Koning, C.E. (2010) Autocatalytic Equation Describing the Change in Molecular Weight during Hydrolytic Degradation of Aliphatic Polyesters. *Biomacromolecules*, **11** (4), 1118-1124.
220. Srihep, Y., Pholharn, D., Turng, L.-S., Veang-in, O., et Morris, J. (2015) Effects of nucleation and stereocomplex formation of poly(lactic acid). *J. Polym. Eng.*, **36** (7), 673-679.
221. Battagazzore, D., Bocchini, S., et Frache, A. (2011) Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites. *Express Polym. Lett.*, **5** (10), 849-858.
222. Tsuji, H., Takai, H., Fukuda, N., et Takikawa, H. (2006) Non-Isothermal Crystallization Behavior of Poly(L-lactic acid) in the Presence of Various Additives. *Macromol. Mater. Eng.*, **291** (4), 325-335.

223. Zaidi, L., Kaci, M., Bruzaud, S., Bourmaud, A., et Grohens, Y. (2010) Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, **95** (9), 1751-1758.
224. Araújo, A., Botelho, G., Silva, M., et V. Machado, A. (2013) *UV stability of poly (lactic acid) nanocomposites*.
225. Deroiné, M., Le Duigou, A., Corre, Y.-M., Le Gac, P.-Y., Davies, P., César, G., et Bruzaud, S. (2014) Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater. *Polym. Degrad. Stab.*, **108** (Supplement C), 319-329.
226. Rasselet, D., Ruellan, A., Guinault, A., Miquelard-Garnier, G., Sollogoub, C., et Fayolle, B. (2014) Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties. *Eur. Polym. J.*, **50** (Supplement C), 109-116.
227. Tsuji, H., Echizen, Y., et Nishimura, Y. (2006) Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(l-lactide) and poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Polym. Degrad. Stab.*, **91** (5), 1128-1137.
228. Holm, V.K., Ndoni, S., et Risbo, J. (2006) The Stability of Poly(lactic acid) Packaging Films as Influenced by Humidity and Temperature. *J. Food Sci.*, **71**.
229. Tsuji, H., Echizen, Y., et Nishimura, Y. (2006) Enzymatic Degradation of Poly(l-Lactic Acid): Effects of UV Irradiation. *J. Polym. Environ.*, **14** (3), 239-248.
230. Farah, S., G. Anderson, D., et Langer, R. (2016) *PLA ADDR*.
231. Tsuji, H., Shimizu, K., et Sato, Y. (2012) Hydrolytic degradation of poly(L-lactic acid): Combined effects of UV treatment and crystallization. *J. Appl. Polym. Sci.*, **125** (3), 2394-2406.



## **Conclusion générale**

---

L'objectif de la thèse était d'explorer et d'évaluer les possibilités de valorisation et d'applications de monomères aromatiques potentiellement présents dans les déchets produits par l'industrie agro-alimentaire, pour le développement de matériaux plastiques ou comme additifs antioxydants dans la formulation de polymères.

Dans un premier chapitre, une introduction sur les polyphénols a été réalisée. La chimie, les propriétés et les applications de ces molécules y sont détaillées.

Dans un deuxième chapitre, après un état de l'art sur l'utilisation de dérivés polyphénoliques dans la synthèse de polymères, la première partie du travail a été consacrée à la synthèse de l'homopolymère d'acide *p*-coumarique. Les caractérisations FTIR et RMN confirment la formation du poly(acide *p*-coumarique). Les propriétés thermiques montrent une  $T_g$  à 50°C et un pic endothermique à 260°C. La tenue thermique du polymère est élevée puisque la masse résiduelle à 800°C est de l'ordre de 40% en masse et la vitesse de dégradation est maximale à 360°C. Cependant, nous avons mis en évidence que malgré cette stabilité élevée, une décarboxylation des bouts de chaînes se produit à partir de 260°C. Une étude portant sur l'influence des conditions de polymérisation sur les propriétés du poly(acide *p*-coumarique) a permis de conclure que pour une température de polymérisation inférieure à 220°C, la stabilité thermique est légèrement affectée. Malheureusement, l'insolubilité des homopolymères obtenus dans la plupart des solvants organiques usuels ne permet pas d'estimer la masse molaire du polymère obtenu. L'analyse DRX, montre que le poly(acide *p*-coumarique) synthétisé est un polymère possédant une structure semi-cristalline. Cependant, l'insolubilité et la très haute température de fusion du poly(acide *p*-coumarique), visiblement supérieure à la température de dégradation, compromettent sa mise en forme et donc ses applications.

La seconde partie de ce chapitre a été consacrée à la préparation de copolymères à partir de l'acide 4-carboxyméthoxycoumarique, dérivé de l'acide *p*-coumarique. La copolymérisation de l'acide 4-carbométhoxycoumarique avec différents diols aliphatiques a été étudiée. Les caractérisations FTIR et RMN confirment la formation des poly(éther-ester)s. Les analyses thermiques montrent que les copolymères sont également stables avec une masse résiduelle de 40% à 800°C et une vitesse de dégradation maximale 376°C. Les copolymères présentent des températures de transition vitreuse comprises entre 50 et 100°C selon la taille du diol aliphatique. L'absence de température fusion et l'absence de bande de diffraction montrent que les poly(éther-ester)s obtenus sont amorphes.

Cette partie de l'étude consacrée au développement de polymères à partir de polyphénols a donc montré des résultats encourageants. Les poly(éther-ester)s ont des propriétés thermiques qui

laissent penser que leur mise en forme est possible et donc des applications dans le domaine des matériaux.

Le développement de polymères à partir de polyphénols montre donc des résultats encourageants. Afin de compléter leur caractérisation, l'étude des propriétés mécaniques et de la biodégradabilité peuvent être envisagées.

Aussi, une seconde voie de valorisation des dérivés polyphénoliques a été étudiée dans le troisième chapitre de ce manuscrit où nous nous sommes intéressés à l'utilisation de l'acide *p*-coumarique et du poly(acide *p*-coumarique) comme additif stabilisant dans la formulation de polymères. L'impact de ces additifs sur le vieillissement du PLA a été suivi par FTIR, DSC, DRX, et GPC. Pour cette étude, deux conditions de vieillissement ont été sélectionnées : un vieillissement uva/température et un vieillissement uva/humidité/température. Dans une première partie, l'étude du vieillissement du PLA vierge a conduit à des résultats en accord avec ceux de la littérature. En effet, une diminution de la masse molaire ( $M_n$ ), une diminution de la température de cristallisation froide ( $T_c$ ) et une augmentation de la cristallinité ( $\chi_c$ ) ont été observées. Le vieillissement réalisé en condition uva/humidité/température montre une vitesse de dégradation 5 fois supérieure à celle observée pour vieillissement réalisé sous uva/température.

L'ajout de l'acide *p*-coumarique comme additif antioxydant dans le PLA a ensuite été étudié. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de l'acide *p*-coumarique accélère la dégradation du PLA. La photodégradation de l'acide *p*-coumarique seul a également été analysé par spectroscopie UV-vis et RMN. Les résultats montrent que lorsque l'acide *p*-coumarique est exposé aux rayonnements UVA, une modification de sa structure chimique se produit. En présence d'oxygène, l'absorption des rayons UVA par l'acide *p*-coumarique provoque l'oxydation de la double liaison et la transforme en alcool secondaire. De plus la présence d'acides carboxyliques supplémentaires, apportée par l'acide *p*-coumarique, dans le PLA conduit à une accélération de la dégradation. Par conséquent, l'action combinée des rayons UVA et de l'acide *p*-coumarique se traduit par une très forte diminution de la masse molaire, de la température de cristallisation froide et une forte augmentation du taux de cristallinité, ceci se traduisant en une dégradation très rapide du PLA. Durant le vieillissement sous conditions uva/humidité/température, une diminution de la température de fusion est observée. Ce résultat met en évidence l'influence de la masse molaire sur la température de fusion.

L'effet de l'homopolymère préalablement synthétisé (poly(acide *p*-coumarique)) comme additif stabilisant du PLA a également été étudié. Dans ce cas, les résultats obtenus sont

quasiment identiques à ceux du PLA vierge, pour les deux conditions de vieillissement. Les analyses FTIR et DRX montrent une évolution structurale du PLA. Pendant le vieillissement, l'apparition de bandes d'absorption à 921 et 688 $\text{cm}^{-1}$  et de diffraction à  $2\theta = 16^\circ$  et  $18^\circ$  mettent en évidence la croissance de cristaux  $\alpha'$  dans la phase amorphe du PLA. Les analyses DSC, FTIR et DRX montrent que la croissance des cristaux  $\alpha'$  commence à partir de 20 à 30 jours de vieillissement. Cette information suggère que, durant ce temps, le matériau emmagasine une énergie capable d'induire une cristallisation en dehors de la cristallisation froide. La diminution de  $M_n$  contribue également à la rapide cristallisation du PLA pendant le vieillissement.

A partir des résultats obtenus, d'autres voies de recherche s'ouvrent à nous pour la suite de l'étude :

- La mise en forme des copolymères doit être investiguée.
- la synthèse de copolymères avec d'autres segments diols peut être envisagée.
- l'utilisation d'une autre méthode de synthèse, telle que la polymérisation en solution ou la polymérisation radicalaire dans la préparation de matériaux polymères.
- l'incorporation de l'acide *p*-coumarique comme comonomère aromatique dans des polyesters aliphatiques tels que l'acide polylactique ou le poly( $\epsilon$ -caprolactone).
- l'utilisation d'autres polyphénols comme les flavonoïdes dans la synthèse de nouveaux matériaux polymères.

