
Conception et mise en forme de nouveaux matériaux à partir de macromolécules naturelles.

Lucie Crépy, Patrick Martin, Nicolas Joly

IUT de Béthune – Université d'Artois

Département Chimie

Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, site de l'Artois – UMR CNRS 8181

1230, rue de l'Université-62408 Béthune Cedex

lucie_crepy1@ens.univ-artois.fr ; patrick.martin@univ-artois.fr ; nicolas.joly@univ-artois.fr

Sections de rattachement : 32

Secteur : Secondaire

RÉSUMÉ. L'idée de fabriquer des matériaux plastiques à partir de ressources végétales date des années 1930 mais le développement de ces matériaux a été mis en sommeil car les polymères d'origine fossile (issus de la pétrochimie), moins onéreux, se sont développés. Cependant, ces matériaux de synthèse constituent un problème pour l'environnement puisque leur durée de vie est supérieure à 400 ans. La présente étude concerne l'élaboration et la conception de matériaux biosourcés à partir de macromolécules naturelles d'origine végétale (cellulose, amidon, inuline, chitine, pectine...) et de chaînes grasses que l'on retrouve dans les constituants des huiles végétales. Les matériaux visés sont de nature diverse : plastiques, tensioactifs... Pour chaque nouveau matériau synthétisé, nous déterminons l'ensemble des propriétés à la fois chimiques, physico-chimiques, thermiques et mécaniques.

MOTS-CLÉS : polysaccharides, acides gras, estérification, éthérification, polymères biosourcés, plastiques, tensioactifs.

Introduction

La préservation de l'environnement passe par la conservation des ressources fossiles, la réduction des émissions de gaz à effet de serre et l'amélioration de la biodégradabilité des produits. Ce contexte a pour conséquence directe l'essor de l'utilisation des ressources renouvelables en substitution de celles d'origine fossile (Pasty, 2004 ; Schaub, 2006). De plus, l'utilisation de ressources naturelles est motivée

par leur grande abondance sur notre planète et leur caractère renouvelable ; c'est le cas par exemple de la cellulose, molécule organique naturelle la plus abondante sur terre, qui présente de ce fait un grand intérêt du point de vue industriel. Les macromolécules naturelles peuvent aussi présenter des structures et des originalités que la ressource pétrochimique est incapable de reproduire, comme les doubles liaisons contenues dans certaines huiles végétales (Arvalis, 2005). Par ailleurs, les difficultés à recycler nos déchets et la nécessité de valoriser les sous-produits agricoles sont également un atout pour le marché des polymères biosourcés.

Les plastiques d'esters cellulosiques

Les matières premières

La cellulose

La cellulose se situe dans la paroi des cellules végétales (Figure 1). C'est le principal constituant des végétaux, et en particulier de la paroi cellulaire, avec une teneur variant de 15 % à 99 % selon l'espèce végétale (Saka, 2000). Substance organique la plus abondante dans la nature, elle représente plus de 50 % de la biomasse, soit 90 milliards de tonnes par an synthétisés par les végétaux (Vandamme, 2002).

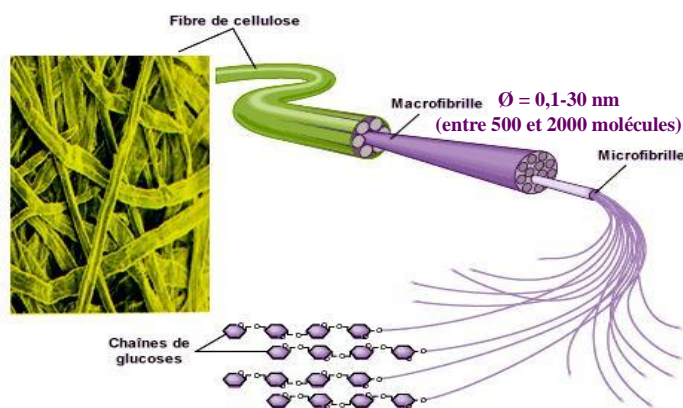


Figure 1 . La cellulose à différentes échelles (Bourdonnais)

La cellulose est un homopolymère d'unités glucose (Figure 2) liées entre elles par des liaisons β (1 \rightarrow 4) (Grignard, 2000). Le nombre d'unités, ou degré de polymérisation (DP), détermine la longueur des chaînes. Il varie avec l'origine végétale (Wilks, 2001).

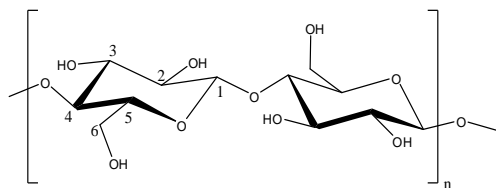


Figure 2. Structure de la cellulose

Les acides gras

Afin de déterminer les acides gras à greffer sur la cellulose, nous nous intéressons aux acides gras majoritaires des triglycérides des huiles végétales (Tableau 1).

Acides gras	Palmiste	Arachide	Olive	Soja	Tournesol	Lin	Ricin
Caprylique: C ₈	4						
Caprique: C ₁₀	3,5						
Laurique: C ₁₂	47,7						
Myristique: C ₁₄	16,1						
Palmitique: C ₁₆	8	10,3	10,7	10,4	6,4	6	1,2
Stéarique: C ₁₈	2,4	3,7	3,7	3,7	3,7	4	0,7
Oléique: C _{18:1}	15,7	56,6	76,2	21,1	23,8	22	3,2
Linoléique: C _{18:2}	2,4	21,1	6,8	57,7	65	16	3,4
Linoléonique: C _{18:3}			0,7	7,6	0,2	52	0,2
Arachidique: C ₂₀		1,7	0,4	0,3	0,2		0,3

Tableau 1. Composition moyenne en acides gras des triglycérides d'huiles végétales

Nous choisissons des acides gras saturés de longueur de chaîne comprise entre 12 et 18 atomes de carbone (de l'acide laurique à l'acide stéarique), ainsi qu'un acide gras monoinsaturé à 18 carbones : l'acide oléique. Lors des synthèses, nous utilisons ces acides gras sous formes de chlorures d'acides car ces derniers sont plus réactifs.

Synthèse d'esters cellulosiques

Les esters de cellulose connaissent un large succès depuis de nombreuses années, puisqu'ils représentent une classe commercialement importante. Récemment, les esters organiques de cellulose ont suscité un grand intérêt, dû en partie à leur base renouvelable et leur faible toxicité.

Lors de ces travaux, nous essayons d'obtenir des films plastiques par greffage d'acides gras sur la cellulose en utilisant une méthode simple d'estérification (Figure 3).

Pour cela, nous utilisons des chlorures d'acides gras saturés avec un nombre de carbone variant de 12 à 18 ou un chlorure d'acide gras monoinsaturé, et de la cellulose en solution (Joly *et coll.*, 2005). Il faut souligner que la cellulose est insoluble en solvants organiques classiques et dans l'eau, de plus elle ne présente pas de phénomène de fusion. Il faut donc utiliser un système de solvant particulier : chlorure de lithium / *N,N*-diméthylacétamide (LiCl / DMAc), afin de dissoudre la cellulose. La synthèse a ainsi lieu en milieu homogène. Cette réaction se déroule également en présence d'un catalyseur basique, le *N,N*-diméthyl-4-aminopyridine (DMAP), qui a pour rôle d'augmenter la vitesse de la réaction.

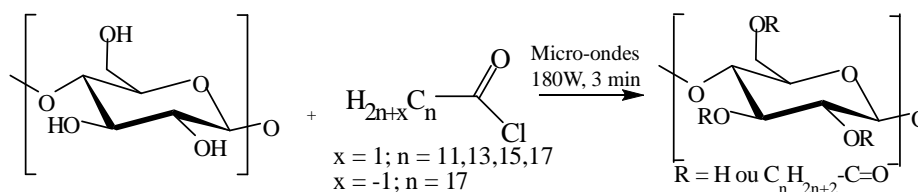


Figure 3. Estérification de la cellulose par un chlorure d'acide

Au cours de ces synthèses, nous utilisons l'irradiation micro-ondes. Le rayonnement micro-ondes est une méthode d'activation des réactions chimiques permettant notamment de diminuer fortement les temps de réaction par rapport à une activation par chauffage classique, tout en obtenant les mêmes résultats de synthèse (Satgé *et coll.*, 2002). Dans notre cas, le temps de réaction est fixé à 3 minutes, contre 3 heures lors d'un chauffage classique (réduction de 60 %). Ces raisons font du rayonnement micro-ondes une méthode prometteuse dans le domaine de la chimie propre. Pour ces synthèses, nous utilisons un four à micro-ondes domestique (four multimode) de puissance moyenne réglée à 180W.

Les produits obtenus en fin de synthèse sont récupérés par précipitation et purifiés par un système de dissolution / précipitation multiple. Enfin, pour convertir nos produits en films plastiques, nous suivons une méthode de mise en forme appelée « casting ». Cette méthode consiste à dissoudre un produit dans un minimum de solvant volatil, verser cette solution dans un récipient, puis laisser le solvant s'évaporer à température ambiante et pression atmosphérique. Nous obtenons alors un film plastique d'ester cellulosique souple et translucide.

Résultats

Les produits synthétisés (Crépy *et coll.*, 2009) sont tous caractérisés comme esters cellulosiques purs grâce aux analyses Infrarouges (IR) (Figure 4). Ces analyses confirment l'estérification de la cellulose par les acides gras quelque soit leur longueur de chaîne ou leur équivalent, et la pureté des produits obtenus. Nous retrouvons les pics

caractéristiques de la cellulose (3400cm^{-1}), de la fonction ester (1740cm^{-1}), de la chaîne grasse (720cm^{-1}), et de l'insaturation pour l'oléate de cellulose (3010cm^{-1}).

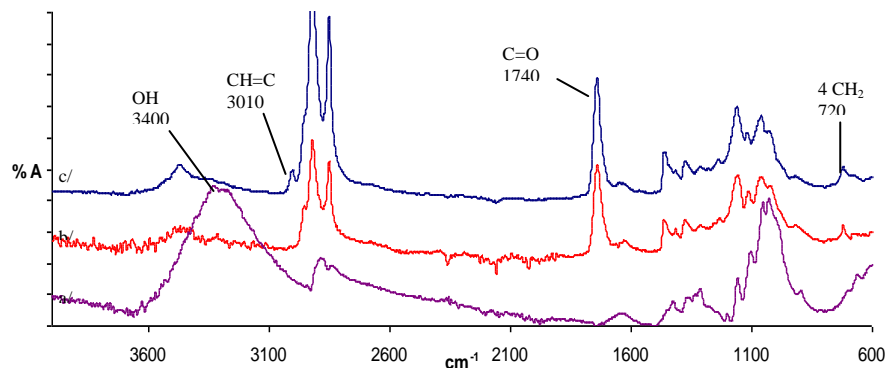


Figure 4. Spectres IR : a/ cellulose, b/ laurate de cellulose, c/ oléate de cellulose

Pour chaque ester cellulosique synthétisé (Tableau 2), nous effectuons des calculs de gain massique (poids du produit final / poids sec de cellulose introduite). Les valeurs de gains massiques augmentent avec le nombre d'équivalents en chlorures d'acide gras, ce qui traduit l'augmentation du taux de greffage de chaînes grasses sur la cellulose.

Des valeurs de degré de substitution (DS) sont également calculées à l'aide de la spectroscopie RMN- ^1H en faisant le rapport des intégrations de certains pics. Le DS correspond au nombre de chaînes grasses greffées par unité glucidiques. Ses valeurs sont comprises entre 1,7 et 3 (valeur maximale). Les esters cellulosiques ayant un DS inférieur à 1,7 n'ont pas pu être convertis en films plastiques par casting, car ils sont insolubles en solvants organiques. Le calcul de DS n'a également pas pu être réalisé.

Chaînes Grasses	Equivalent en chlorures d'acide gras	2	3	4	5	6	7	8	9
Laurate (12:0)	Gain massique (%)	45	55	67	177	230	240	273	277
	DS	-	-	-	1,7	2,2	2,4	2,6	2,7
Myristate (14:0)	Gain massique (%)	0	170	223	164	238	245	226	262
	DS	-	-	-	2,0	2,1	2,7	2,8	2,7
Palmitate (16:0)	Gain massique (%)	667	0	117	156	245	259	289	302
	DS	-	-	-	2,2	2,6	2,8	2,7	2,9
Stéarate (18:0)	Gain massique (%)	218	174	247	239	316	259	301	345
	DS	-	-	1,9	2,4	2,3	2,9	3,0	3,0
Oléate (18:1Δ_9Z)	Gain massique (%)	142	143	288	335	370	380	387	333
	DS	-	-	2,4	2,6	2,9	2,9	3,0	3,0

Tableau 2. Estérification de la cellulose par différents chlorures d'acides

L'obtention de ces films plastiques d'esters cellulosiques avec des greffons de longueur, nature et DS variables permettent d'étudier les propriétés mécaniques et hydrophobiques de toute une gamme de matériaux biosourcés. Pour cela, nous effectuons des tests de traction uniaxiale qui nous renseigneront sur les valeurs de contrainte et d'élongation à la rupture, et du module de Young (Figure 5).

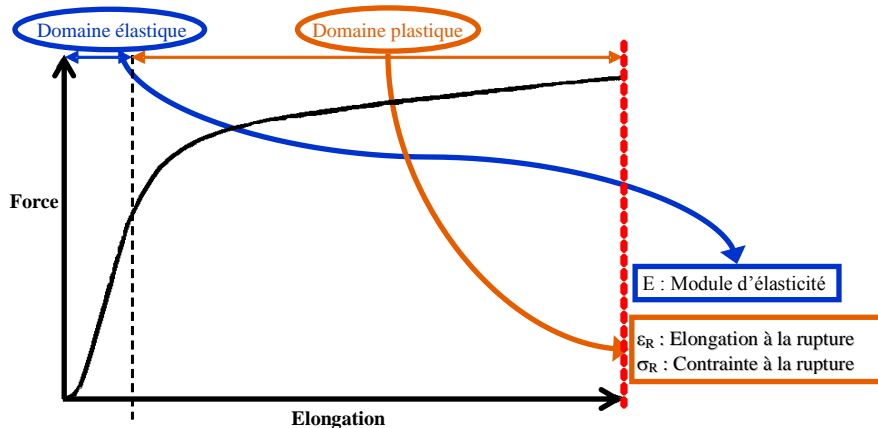


Figure 5. Courbe dynamométrique obtenue par test de traction

Pour l'hydrophobicité, nous mesurons les angles de contact entre une goutte d'eau et la surface d'un film plastique (Figure 6). Un matériau est dit hydrophobe si l'angle de contact entre la goutte d'eau et le substrat mesure au moins 90° (Brevet Saint-Gobain Vitrage, 1999).

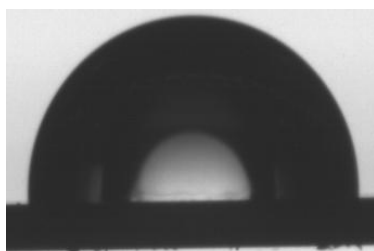


Figure 6. Observation d'une goutte d'eau sur un film plastique de laurate de cellulose

Le tableau 3 regroupe les valeurs des propriétés mécaniques et hydrophobiques des films plastiques synthétisés, et de quelques plastiques pétrochimiques commerciaux. Nous constatons que les films cellulosiques ont des propriétés mécaniques qui rentrent dans la gamme des plastiques pétrochimiques de commodité, même si toutefois les valeurs d'élongation à la rupture restent bien inférieures pour nos matériaux biosourcés. Enfin, les plastiques cellulosiques synthétisés peuvent être qualifiés d'hydrophobes.

	Contrainte à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Module de Young (MPa)	Angle de contact (°)
Esters de cellulose C ₁₂ à C ₁₈ saturés	8 - 20	5 - 65	140 - 340	92 - 106
Oléate de cellulose	3 - 7	5 - 55	50 - 100	89 - 100
Polyéthylène Basse Densité	7 - 16	100 - 800	102 - 240	91
Polyéthylène Haute Densité (linéaire)	25 - 45	50 - 900	900 - 1200	89

Tableau 3. Comparaison des propriétés mécaniques et hydrophobiques de nos polymères cellulosiques avec des polymères pétrochimiques commerciaux

Des analyses thermomécaniques et Rayons X sont actuellement réalisées en collaboration avec Laboratoire de Structure et Propriété de l'Etat du Solide de Lille 1 (UMR CNRS 8008), afin de compléter l'ensemble des propriétés de ces matériaux.

Je tiens à remercier Oséo Innovation pour son soutien financier lors de ces travaux.

Les Tensioactifs

Nous cherchons également à synthétiser des tensioactifs dérivant de polysaccharides d'origine végétale : inuline, amidon, chitine... En effet, ces derniers présentent des structures chimiques et des propriétés physico-chimiques intéressantes, sans oublier des intérêts écologiques importants. A ces polymères d'origine renouvelable, nous greffons des chaînes grasses linéaires contenant 6 à 18 atomes de carbone, que l'on retrouve fréquemment dans les triglycérides des huiles végétales (Figure 7). Des réactions simples d'estérification et d'éthérification sont utilisées pour mener à bien la synthèse de tels composés (Durand, 2006). Ainsi, il est possible de comparer l'efficacité de ces tensioactifs biosourcés selon leur constitution et leur degré de substitution.

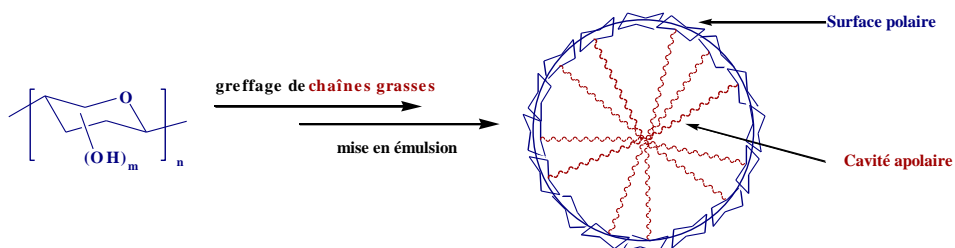


Figure 7. Schéma général pour l'obtention de tensioactifs à partir de polysaccharides

La nature amphiphile de ces polymères leur confère généralement des propriétés particulières en solution comme par exemple une tendance à l'auto-organisation pour former des agrégats et des micelles polymères, ou encore une tendance à accroître l'activité de surface. Ces caractéristiques rendent ces composés particulièrement attractifs dans de nombreux domaines allant de la détergence aux bétons, en passant par les industries des matières plastiques... sans oublier la libération contrôlée de principes actifs, en médecine et agriculture, qui est l'une des applications proposées les plus récentes (Brevet Ehrhardt *et coll.*, 1999 ; Stevens *et coll.*, 2001).

Bibliographie

ARVALIS, « *La révolution agro-industrielle attendue pour la société de demain* », Institut du Végétal, 23 novembre 2005.

Bourdonais G., www.cegep-ste-foy.qc.ca/profs/gbourbonnais/pascal/fya/chimcell/notesmolecules/glucides_3.htm

Crépy L., Chaveriat L., Banoub J., Martin P., Joly N., « *Synthesis of cellulose fatty esters as plastics – Influence of the degree of substitution and the fatty chain length on mechanical properties* », *ChemSusChem*, vol. 2, 2009, p. 165-170.

Durand A., « *Synthesis of amphiphilic polysaccharides by micellar catalysis* », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 256, 2006, p. 284-289.

Ehrhardt S., Alireza H.B., Kunz M., Scheiwe L., Brevet US n° 5,877,144, 1999.

Grignard J.L., *Biochimie végétale*, Paris, Editions Dunod, 2000.

Joly N., Granet R., Branland P., Verneuil B., Krausz P., « *New methods for acylation of pure and sawdust - extracted cellulose by fatty acid derivatives – thermal and mechanical analyses of cellulose-based plastic films* », *Journal of Applied Polymers Science*, vol. 97, 2005, p. 1266-1278.

Pasty J.C., « *Les débouchés non alimentaires des produits agricoles : un enjeu pour la France et l'U.E.* », Rapport du Ministère de l'Environnement français, 2004.

Saint-Gobain Vitrage, Brevet US WO9918168, Azzopardi M.J., Delattre L., Codazzi N., 1999.

Saka S., *Wood and cellulosic chemistry*, 2000, p. 51-81.

Schaub C., « *Chimie végétale: les promesses de l'or vert* », *Enjeux les Echos*, n° 224, mai 2006.

Satgé C., Verneuil B., Branland P., Granet R., Krausz P., Rozier P., Petit C., « *Rapid homogeneous esterification of cellulose induced by microwave irradiation* », *Carbohydrate Polymers*, vol. 49, 2002, p. 373-376.

Stevens C.V., Meriggi A., Booten K., « *Chemical modification of inulin, a valuable renewable resource, and its industrial applications* », *Biomacromolecules*, vol. 2, n° 1, 2001.

Vandamme E.J., De Baets S., *Biopolymer*, Weinheim, Editions Wiley-VCH, vol. 5, 2002.

Wilks E.S., *Industrial Polymers Handbook*, vol. 3, Editions Wiley-VCH, 2001.