

# THÈSE Pour obtenir le grade de Docteur

# Délivré par l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques Balard

Et de l'unité de recherche ICGM-IAM (UMR 5253)

Spécialité: Chimie et physicochimie des matériaux

Présentée par Gabriel FOYER

Synthèse de résines phénoliques bio-sourcées sans formaldéhyde pour l'industrie aérospatiale

Soutenue le 4 décembre 2015 devant le jury composé de



M. A. PIZZI, Professeur, ENSTIB
M. S. CARLOTTI, Professeur, Bordeaux INP
M. J-M. CAMPAGNE, Professeur, ENSCM
M. F. BALLION, Ingénieur, SAFRAN-Herakles
M. D. FRANCOIS, Ingénieur, SAFRAN-Herakles
M. S. CAILLOL, Ingénieur de recherche, CNRS
M. G. DAVID, Maître de conférences, ENSCM
Mme. C. NEGRELL, Ingénieur d'études, CNRS

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Invité
Directeur de thèse
Directeur de thèse
Encadrante de thèse

# **Avant-propos**

Ce travail a été réalisé au sein de l'Equipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires (Institut Charles Gerhardt, UMR 5253). Ce projet a été financé par la Direction Générale de l'Armement et encadré par la société SAFRAN-Herakles.

Je souhaite tout d'abord remercier M. Patrick LACROIX-DESMAZES pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens à remercier la société Herakles pour ces trois années de collaboration productives et en particulier mes encadrants M. Dominique FRANÇOIS, Mme. Christine MARRAUD et Mme. Nadia RODRIGUEZ. Egalement, je remercie la Direction Générale de l'Armement pour avoir financé et suivi ce projet doctoral.

Je remercie M. Antonio PIZZI et M. Stéphane CARLOTTI qui ont accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également M. Jean-Marc CAMPAGNE et M. Frédéric BALLION d'avoir accepté de juger ce travail.

Un grand merci à mes directeurs de thèse, M. Ghislain DAVID et M. Sylvain CAILLOL, pour la grande qualité de cette formation scientifique et professionnelle. J'ai beaucoup apprécié ces trois années durant lesquelles nous avons travaillé ensemble et j'espère que nous continuerons à collaborer ensemble les années à venir. Je remercie également Mme. Claire NEGRELL et M. Bernard BOUTEVIN pour toutes les idées et les conseils précieux qu'ils m'ont apporté durant ce projet.

Je remercie sincèrement mes stagiaires, Melle. Bibi-Hadidja CHANFI et Melle. Marina DUBOIS, d'avoir activement participé à ces travaux. Bien sûr, je remercie toute l'équipe IAM pour la super ambiance de travail. Merci en particulier à Raphaël, Maxence, Vincent, Guillaume, Benjamin, Fanny, Fatou, Emilie, Elena, Marine, Adrien, Clément, Abdou et Rémi.

Un grand merci également à l'équipe ABS, en particulier à Philippe et Louis, pour leur bonne humeur et leur sérieux.

Je remercie très affectueusement Giulia pour tous les superbes moments que nous avons passés ensemble ces trois dernières années. Enfin, je remercie très chaleureusement mes parents, mes grands-parents et ma sœur pour leur soutien.

# Table des matières

Chapitre I : Etude des résines formophénoliques de référence	5
Introduction	7
I. Etude bibliographique des résines formophénoliques	7
I.1. Nature et réactivité des précurseurs phénol, formaldéhyde et de leurs dérivés	8
I.2. Synthèse de résines formophénoliques	11
I.3. Applications des résines formophénoliques	22
I.4. Propriétés de stabilité thermique des résines formophénoliques	23
Conclusion de l'étude bibliographique	24
II. Etude de la polymérisation de la résine résole commerciale Ablaphène RS101	24
II.1. Synthèse du résitol	25
II.2. Synthèse du résite	28
III. Caractérisation de la résine Ablaphène RS101 réticulée	30
III.1. Caractérisation par mesures des taux d'insoluble	30
III.2. Caractérisation par analyse thermogravimétrique	31
Conclusion	32
hapitre II : Etude de la substitution du formaldéhyde par les précurseurs Idéhyde bio-sourcés existants	35
Introduction	
I. Etude bibliographique des précurseurs aldéhyde bio-sourcés	32
Introduction	
I.1. Glyoxal et diméthoxyéthanal	
i.1. Diyoxai et ulliletiloxyetilallal	
12 Eurfural	40
I.2. Furfural	<b>/</b> 12
I.3. Les composés aldéhyde aromatiques issus des lignines	
I.3. Les composés aldéhyde aromatiques issus des lignines  Conclusion	47
I.3. Les composés aldéhyde aromatiques issus des lignines	47

II.1. Mise au point de	es conditions de synthèse de résines phénoliques de type réso	ole à partir de
précurseurs aldéhyde	e aromatiques	49
II.2. Etude de la réact	tivité des composés aldéhyde aromatiques	59
II.3. Etude de la réact	tion indésirable de Cannizzaro	64
II.4. Caractérisation d	des résines phénoliques après cuisson	66
Conclusion		73
Conclusion		74
•	èse de précurseurs aldéhyde aromatiques bio-s	
Introduction		
I. Etude bibliograp	hique des méthodes de synthèse de composés dialdéh	yde bio-sourcés
par greffage de group	pements aldéhyde	81
I.1. Synthèse de comp	posés polyaldéhyde aromatiques bio-sourcés par greffage de	groupements
aldéhyde aliphatique	es	81
I.2. Synthèse de comp	posés dialdéhyde aromatiques bio-sourcés par greffage de gr	oupements aldéhyde
aromatiques		87
I.3. Conclusion de l'ét	tude bibliographique	90
II. Synthèse de com	nposés dialdéhyde bio-sourcés par greffage de groupen	nents aldéhyde sur
des composés aldéhy	yde aromatiques bio-sourcés	91
II.1. Synthèse de com	nposés dialdéhyde aromatiques bio-sourcés par greffage de g	roupements
aldéhyde aliphatique	25	91
II.2. Synthèse de com	nposés dialdéhyde aromatiques bio-sourcés par greffage de g	roupements
aldéhyde aromatique	es	115
Conclusion		121
Chapitre IV: Synthè	èses et caractérisations de résines phénoliques	à partir de
précurseurs aldéhy	de innovants	123
Introduction		125
I. Synthèse de rési	ines phénoliques à partir de précurseurs aldéhyde inno	vants126
I.1. Précurseurs aldéh	hyde obtenus grâce à la méthode de greffage de groupement	:s aldéhyde
aliphatiques		126

	I.2. Précurseurs aldéhyde obtenus grâce à la méthode de greffage de groupements aldéhyde aromatiques	128
ı	I. Etude des réactions indésirables lors des synthèses de résines phénoliques sans	
	ormaldéhyde	131
•	II.1. Précurseurs aldéhyde obtenus grâce à la méthode de greffage de groupements aldéhyde	
	aliphatiques	
	II.2. Précurseurs aldéhyde obtenus grâce à la méthode de greffage de groupements aldéhyde	
	aromatiques	
	II. Caractérisations de résines phénoliques obtenues à partir de précurseurs aldéh	vdo
		-
	nnovants	
	aliphatiques	
	III.2. Précurseurs aldéhyde obtenus grâce à la méthode de greffage de groupements aldéhyde	
	aromatiques	
I'	V. Sélection d'un substituant du formaldéhyde	143
V	/. Mise en œuvre de résines résole liquides sans formaldéhyde	144
C	Conclusion	149
Со	nclusion générale et perspectives	152
Pa	•	155
I.	. Composés chimiques	155
II	I. Mode opératoire de synthèse de résines phénoliques	155
ı	II. Méthodes de caractérisation	156
•	III.1. Résonnance magnétique nucléaire	
	III.2. Calorimétrie différentielle à balayage	
	III.3. Rhéologie	
	III.4. Titration des fonctions aldéhyde par RMN <sup>1</sup> H	
	III.5. Mesure de taux d'insoluble	
	III.6. Analyse thermo-gravimétrique	161
	III.7. Mesure d'extrait sec	161
	III.8. Calcul des compositions massiques en matière d'origine renouvelable	161

ľ	IV. Modes opératoires de synthèse de précurseurs aldéhyde	.162
	IV.1. Synthèse de composés dialdéhyde aromatiques bio-sourcés par greffage de groupements	
	aldéhyde aliphatiques	. 162
	IV.2. Synthèse de composés dialdéhyde aromatiques bio-sourcés par greffage de groupements	
	aldéhyde aromatiques	. 167
\	V. Caractérisations RMN des précurseurs aldéhyde synthétisés	.168
	V.1. Synthèse de composés dialdéhyde aromatiques bio-sourcés par greffage de groupements	
	aldéhyde aliphatiques	. 169
	V.2. Synthèse de composés dialdéhyde aromatiques bio-sourcés par greffage de groupements	
	aldéhyde aromatiques	. 185
Ré	éférences	192

# Introduction générale

Les résines phénoliques sont les premiers matériaux synthétiques à avoir été produits industriellement. Leur synthèse par addition et condensation du phénol et du formaldéhyde a été développée par Baekeland¹ en 1909, les résines phénoliques ont été ensuite produites industriellement sous le nom de « bakélite » par la société japonaise Nippon Bakelite². Depuis, de nombreuses études ont été menées sur la synthèse de résines phénoliques et de nouveaux procédés de production et de modification des résines ont été développés². Ces matériaux présentent d'excellentes propriétés de stabilité thermique et chimique, de charbonnement, de résistance au feu et à l'abrasion, de rigidité et d'isolation thermique et électrique³.⁴. De plus les matières premières, principalement le formaldéhyde et le phénol, sont des composés bon marché. Ainsi les résines phénoliques sont utilisées dans de nombreuses applications allant des matériaux à usage domestique jusqu'à des matériaux de pointe pour l'industrie aérospatiale. Nous les retrouvons par exemple sous forme d'isolants électriques, d'adhésifs, de colles à bois, de revêtements anti-corrosion ou de matériaux composites.

La société Herakles est une filiale du groupe SAFRAN née en 2012 de la fusion de Snecma Propulsion Solide (SPS) et de SNPE Matériaux Energétiques (SME) respectivement spécialisées dans l'élaboration de pièces de moteurs de propulsion à propergol et la fabrication de propergol solide. Forte des spécialités de ces deux entreprises, Herakles est un des leaders mondiaux dans la conception, le développement et la production des propulseurs à propergol solide pour missiles et lanceurs spatiaux. Ainsi, Herakles est un acteur majeur de la force de dissuasion militaire française et de l'industrie aérospatiale. En particulier, elle est le maître d'œuvre des propulseurs à propergol solide du lanceur Ariane 5.

Les propulseurs à propergol solide sont notamment constitués de tuyères de propulsion, situées dans la partie inférieure des propulseurs (Figure Int.1-a). Lors d'un lancement de fusée ou de missile, leur principale fonction est d'accélérer l'évacuation des gaz de combustion ce qui génère la force de poussée recherchée. De manière simplifiée, elles sont constituées d'une structure métallique dont l'intérieur est formé de matériaux composites ablatifs (Figure Int.1-b). Ces matériaux composites sont soumis à des conditions extrêmes d'abrasion et de températures lors d'un lancement. Les gaz de combustion sont émis à grande vitesse à l'intérieur de la tuyère et les températures appliquées sur les matériaux peuvent atteindre 3300°C. Ces derniers absorbent l'énergie thermique par charbonnement et se dégradent de manière modérée et progressive<sup>5</sup>. Ainsi lors d'un lancement, ils isolent thermiquement la structure métallique de la tuyère et permettent d'assurer l'intégrité physique du propulseur.

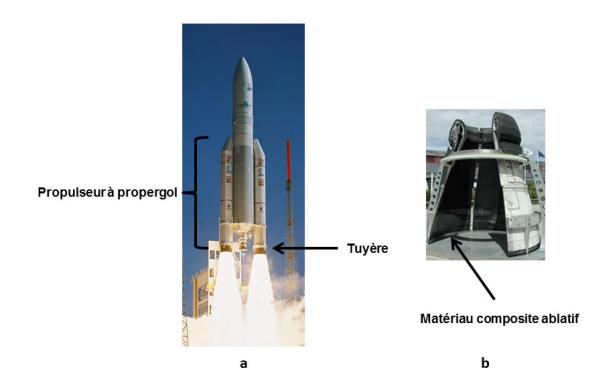


Figure Int.1- Photographies d'un lancement de la fusée Ariane 5 (a) et d'une coupe de tuyère de propulseur (b).

Herakles élabore de tels matériaux composites à partir de la résine phénolique commerciale Ablaphène RS101 et de tissus de carbone ou de silice. La résine Ablaphène RS101 est une résine produite par l'entreprise Solvay. Les propriétés applicatives d'imprégnation sur tissus de carbone ou de silice de cette résine ainsi que les propriétés de stabilité thermique, de charbonnement et de résistance au feu et à l'abrasion sont parfaitement adaptées à l'élaboration de tuyères de propulseurs. Grâce à ces propriétés, le matériau composite devient, lors du lancement du propulseur, un matériau constitué de tissus de carbone ou de silice lié par le résidu carboné issu de la dégradation de la résine phénolique. Ces caractéristiques lui confèrent ses propriétés d'ablation et assurent son rôle d'isolation thermique de la tuyère.

Néanmoins, l'Ablaphène RS101 est synthétisée à partir de phénol et de formaldéhyde. Ces deux précurseurs sont obtenus à partir de ressources fossiles et sont également des composés classés Cancérigène Mutagène et Reprotoxique (CMR) par l'European Chemicals Agency (ECHA). Le phénol est classé CMR de catégorie 2 et le formaldéhyde a été récemment reclassé CMR de catégorie 1B en décembre 2013. Cette classification dépend du niveau de preuve du caractère CMR de ces composés chimiques. Ceux qui sont classés CMR de catégorie 2 sont seulement suspectés d'être CMR pour l'homme. En revanche, les composés de catégorie 1B sont supposés CMR pour l'homme, en général grâce à des preuves de leur caractère CMR sur des animaux mammifères. La règlementation relative à l'utilisation et la commercialisation de produits classés CMR est particulièrement contraignante pour les entreprises comme Solvay ou Herakles. Outre la raréfaction des ressources fossiles, le durcissement de la classification CMR autour de ces deux précurseurs, phénol et formaldéhyde, peut remettre en question la pérennisation de

l'approvisionnement en résine Ablaphène RS101 pour Herakles. Afin de sécuriser son approvisionnement futur en résines phénoliques, Herakles souhaite substituer les précurseurs, phénol et formaldéhyde, par des précurseurs phénoliques et aldéhyde non classés CMR et issus de ressources renouvelables.

Compte tenu de la récente reclassification du formaldéhyde, la substitution du formaldéhyde apparait comme une priorité par rapport à celle du phénol. L'objectif de ce projet est donc de mettre au point de nouvelles méthodes de synthèse de résines phénoliques sans formaldéhyde et, plus largement, sans précurseur aldéhyde classé CMR. De plus, ces précurseurs doivent pouvoir être obtenus sans utilisation de réactifs classés CMR et si possible à partir de ressources renouvelables. De cette manière, Herakles se prémunit de futures problématiques d'obsolescence des substituants du formaldéhyde identifiés lors de ces travaux. Bien sûr, les résines synthétisées doivent présenter des propriétés applicatives et thermiques adaptées à l'élaboration de tuyères de propulseurs et doivent donc répondre à un cahier des charges exigeant.

#### Cahier des charges

L'élaboration des matériaux composites ablatifs a lieu en plusieurs étapes :

- 1. Imprégnation des tissus de carbone ou de silice avec la résine Ablaphène RS101
- 2. Pré-polymérisation de la résine imprégnée sur les tissus
- 3. Mise en forme des matériaux par applications de couches successives des tissus imprégnés
- 4. Réticulation des matériaux par cuisson en autoclave

Ainsi, pour la première étape d'imprégnation de la résine sur les tissus, celle-ci doit présenter des caractéristiques ciblées. Notamment, la résine doit être liquide à température ambiante et sa viscosité newtonienne doit être idéalement comprise entre 400 et 600 mPa.s. Son extrait sec, c'est-à-dire sa proportion massique en matière sèche, doit être supérieur ou égal à 68%. Ces caractéristiques de viscosité et d'extrait sec peuvent être modulées par ajout modéré d'un solvant non toxique. Ce solvant doit également pouvoir être retiré pendant l'étape de pré-polymérisation par évaporation à des températures proches de 100°C. La résine phénolique obtenue doit donc être soluble dans un tel solvant, idéalement dans l'eau ou l'éthanol.

Afin de permettre les étapes d'imprégnation des tissus et de mise en forme des matériaux, la résine phénolique doit également être polymérisable en deux étapes, sans ajout intermédiaire d'agent de réticulation.

Enfin, après cuisson, la résine phénolique réticulée doit présenter d'excellentes propriétés de charbonnement, supérieures ou égales à celles de la résine Ablaphène RS101 réticulée. Elles sont

quantifiées par mesure du taux de coke, c'est-à-dire par mesure du taux de résidus d'un échantillon de résine réticulée après un traitement isotherme d'une heure à 900°C, sous atmosphère inerte. Ainsi, la résine phénolique de substitution doit présenter un taux de coke supérieur ou égal à 59%.

#### **Stratégie**

Afin de synthétiser des résines phénoliques sans formaldéhyde adaptées à notre application et donc conformes au cahier des charges, nous effectuons dans un premier chapitre une étude bibliographique et une étude expérimentale des résines formophénoliques actuelles. Cette étude nous permet d'affiner notre cahier des charges et d'identifier les points clés à observer pour synthétiser des résines phénoliques à la fois sans formaldéhyde et conformes à notre cahier des charges. Ces résines doivent être en priorité polymérisables en deux étapes et présenter des taux de coke élevés. Ces deux critères seront utilisés pour effectuer une première sélection de substituants potentiels du formaldéhyde.

Ensuite, dans un deuxième chapitre, nous effectuons une étude bibliographique des précurseurs aldéhyde bio-sourcés déjà décrits dans la littérature afin d'identifier un ou des candidats potentiels pour substituer le formaldéhyde. Cette étude bibliographique est complétée d'une étude de la réactivité de précurseurs aldéhyde aromatiques bio-sourcés vis-à-vis du phénol.

Ces études nous permettent de construire notre stratégie d'accès à des substituants du formaldéhyde adaptés à notre application. Conformément à cette stratégie, nous décrivons dans un troisième chapitre les réactions de synthèse organique de précurseurs aldéhyde bio-sourcés innovants avec des structures et des réactivités ciblées.

Enfin, nous présentons, dans un quatrième chapitre, les synthèses et les caractérisations de résines phénoliques obtenues à partir des nouveaux précurseurs développés lors de ce projet et du phénol. Les caractérisations des taux de coke de ces résines sans formaldéhyde nous permettent d'identifier un substituant du formaldéhyde adapté à notre application. Une fois ce substituant identifié, nous présentons des premiers travaux de mise en œuvre de résines résole liquides, homogène et sans formaldéhyde avec des propriétés de viscosité et d'extrait sec conformes au cahier des charges.



Etude des résines formophénoliques de référence

# **Introduction**

La résine phénolique actuellement utilisée pour l'élaboration des matériaux composites ablatifs est une résine formophénolique, c'est-à-dire une résine synthétisée à partir de formaldéhyde et de phénol ou de dérivés de ces deux composés. L'objectif de ce projet doctoral est de synthétiser des résines phénoliques sans formaldéhyde qui présentent des propriétés applicatives et thermiques similaires voire supérieures aux résines actuelles.

Avant de présenter nos travaux sur la synthèse de résines phénoliques sans formaldéhyde, il convient de présenter dans un premier temps les résines phénoliques actuellement utilisées qui serviront de référence dans la suite de nos travaux. Nous présentons donc dans une première partie une étude bibliographique décrivant les précurseurs phénoliques et aldéhyde utilisés en synthèse de résines formophénoliques, leur réactivité, les différents types de résines phénoliques qui sont obtenues à partir de ces précurseurs, leurs principales applications industrielles ainsi que leurs propriétés de stabilité thermique et de charbonnement. Ensuite, nous étudions dans une seconde partie la polymérisation de la résine phénolique actuellement utilisée par Herakles, la résine commerciale Ablaphène RS101. Enfin, nous décrivons dans une troisième partie les caractérisations des propriétés de stabilité thermique de cette résine réticulée. Ces propriétés serviront dans la suite de ce manuscrit de référence pour juger des propriétés de stabilité thermique et de charbonnement des résines phénoliques bio-sourcées synthétisées sans formaldéhyde.

# I. <u>Etude bibliographique des résines formophénoliques</u>

Nous présentons, dans une première sous-partie, la nature et la réactivité des précurseurs phénol et aldéhyde habituellement utilisés en synthèse de résines formophénoliques. Ensuite, nous étudions, dans une deuxième sous-partie, les différents types de résines phénoliques qui ont été développés en décrivant les différences de réactivité des précurseurs phénol et aldéhyde en fonction des conditions de synthèse ainsi que les mécanismes de synthèse et de réticulation de ces résines. Nous présentons leurs applications industrielles en fonction de leurs différentes propriétés et enfin leurs propriétés caractéristiques de stabilité thermique et de charbonnement.

# I.1. Nature et réactivité des précurseurs phénol, formaldéhyde et de leurs dérivés

Nous présentons dans cette sous-partie la nature des précurseurs phénoliques et aldéhyde couramment utilisés en synthèse de résines formophénoliques. Nous décrivons ensuite la réactivité de ces deux types de précurseurs en synthèse de résines formophénoliques.

#### I.1.A. Nature des précurseurs phénoliques : le phénol et ses dérivés

Le phénol (Figure I.1-a) est le composé phénolique le plus utilisé. Il est produit industriellement par oxydation du cumène<sup>7</sup> (Figure I.1-b). Le cumène est lui-même obtenu à partir du propylène et du benzène issus des coupes pétrolières. Des composés phénol monométhylés tels que les composés crésol (Figure I.1-c) ou diméthylés tels que les composés xylénol (Figure I.1-d) sont aussi largement utilisés et issus de ressources pétrolières.<sup>8</sup> Ces composés phénoliques sont classés CMR de catégorie 2 (Cancérigène Mutagène Reprotoxique). <sup>6</sup>

Figure I.1- Exemples de structures de composés phénol (a), cumène (b), crésol (c) et xylénol (d).

#### I.1.B. Nature des précurseurs aldéhyde : le formaldéhyde et ses dérivés

Le formaldéhyde (Figure I.2-a) est de loin le composé aldéhyde le plus utilisé pour la synthèse de résines phénoliques. Le formaldéhyde est à l'état gazeux à pression atmosphérique et température ambiante, il est généralement utilisé sous forme de solutions aqueuses concentrées à 37% massique, en présence de concentrations variables de méthanol. Le méthanol est ajouté en solution afin de stabiliser le formaldéhyde et de limiter sa réaction de polymérisation en polyoxyméthylène (Figure I.2-b). Egalement, des dérivés du formaldéhyde sont utilisés en synthèse de résines phénoliques. Le paraformaldéhyde (Figure I.2-b) est un polymère de formaldéhyde de type polyoxyméthylène obtenu par distillation des solutions de formaldéhyde. Il est commercialisé sous forme solide et possède des degrés de polymérisation allant de 10 à 100. Ce composé est moins utilisé que le formaldéhyde en solution aqueuse en raison de son coût supérieur et de l'exothermicité de sa réaction de dépolymérisation en formaldéhyde. Cette exothermicité

peut s'avérer problématique pour contrôler la température de réaction de synthèse de résines phénoliques à l'échelle industrielle. Le trioxane (Figure I.2-c) est un trimère cyclique du formaldéhyde. L'héxaméthylènetétramine (HMTA) (Figure I.2-d) est préparé par condensation de formaldéhyde et d'ammoniac, ce composé est stable sous forme de cristal à température ambiante mais libère des composés aminoalcool réactifs vis-à-vis du phénol lors de la cuisson à des températures comprises entre 150 et 200°C<sup>9</sup>. Ces composés trioxane et HMTA peuvent être utilisés comme sources de formaldéhyde ou de dérivés aminoalcool pour la synthèse de pré-polymères phénoliques comme pour la réticulation des résines<sup>10-13</sup>. Bien que ces composés ne soient pas classés CMR, leur synthèse nécessite tout de même l'utilisation de formaldéhyde. La production de ces précurseurs en Union Européenne est donc également sujette à des problématiques d'obsolescence.

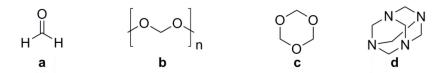


Figure I.2- Structures des composés formaldéhyde (a), paraformaldéhyde (b), trioxane (c) et hexaméthylènetétramine (d).

#### I.1.C. Réactivité des précurseurs phénol et formaldéhyde

Deux types de réaction ont lieu lors de la synthèse de résines phénoliques : des réactions d'addition et des réactions de condensation<sup>8</sup>.

Les atomes de carbone des fonctions aldéhyde et en particulier celui du formaldéhyde présentent une haute réactivité électrophile (Schéma I.1). Les atomes de carbone aromatique du phénol situés en position ortho et para de la fonction hydroxy sont activés par délocalisation électronique du doublet non-liant de la fonction hydroxy du phénol (Schéma I.2). La fonction aldéhyde du formaldéhyde est réactive vis-à-vis de ces atomes de carbone par des réactions d'addition électrophile. Ces réactions sont régiosélectives en positions ortho et para de la fonction hydroxy et donnent lieu à la formation de fonctions alcool primaire dites fonctions méthylol sur le cycle aromatique (Schéma I.3). Elles nécessitent la présence de catalyseurs de type alcalin ou acide.

Ces fonctions méthylol peuvent ensuite subir des réactions de condensation avec d'autres atomes de carbone aromatiques activés ou d'autres fonctions méthylol (Schéma I.3). Ces réactions forment des ponts méthylène entre les cycles aromatiques et donnent lieu à la formation de composés polyphénoliques et de molécules d'eau.

$$\begin{array}{cccc} \overset{\circ}{\downarrow}_{\mathsf{H}} & & \overset{-}{\longleftarrow} & \overset{\circ}{\downarrow}_{\mathsf{H}} & \equiv & \overset{\circ}{\downarrow}_{\mathsf{H}}^{\delta+} \\ & & & & & \\ \end{array}$$

Schéma I.1- Délocalisation électronique sur le formaldéhyde.

Schéma I.2- Délocalisation électronique sur le cycle aromatique du phénol induite par sa fonction hydroxy.

Schéma I.3- Réactions d'addition et de condensation entre le formaldéhyde, le phénol et les composés méthylol (exemples de structures).

La réactivité de ces composés et les mécanismes de réaction dépendent du type de catalyseur utilisé: acide ou alcalin<sup>3</sup>. En fonction de ces différences de réactivité, deux types de résines formophénoliques ont été développées : les résines novolaque et les résines résole. Nous décrivons ces deux types de résines formophénoliques dans la partie suivante.

# I.2. Synthèse de résines formophénoliques

Deux types de résines phénoliques ont été développées: les résines novolaque et les résines résole (Schéma I.4). Les résines novolaque sont synthétisées en présence de catalyseurs acide avec un défaut initial de formaldéhyde par rapport au phénol. Leur réticulation nécessite donc un ajout supplémentaire d'agent de réticulation. A l'inverse, les résines résole sont synthétisées en présence de catalyseurs alcalins avec un excès initial de formaldéhyde par rapport au phénol. La réticulation de ces résines peut donc avoir lieu sans ajout supplémentaire d'agent de réticulation. La résine formophénolique actuellement utilisée par Herakles, Ablaphène RS101, est une résine formophénolique de type résole. Dans cette partie, nous décrivons en détail les différences entre ces deux types de résines afin d'expliquer pourquoi les résines de types résole sont idéales pour les procédés d'élaboration de tuyères de propulseurs de la société Herakles. Nous décrivons dans une première sous-partie les résines de type novolaque et dans une seconde sous-partie les résines de type résole. Dans chacune de ces sous-parties, nous étudions les réactions en jeu entre le phénol et le formaldéhyde en fonction du type de catalyseur utilisé et ensuite la synthèse et la réticulation des résines phénoliques.

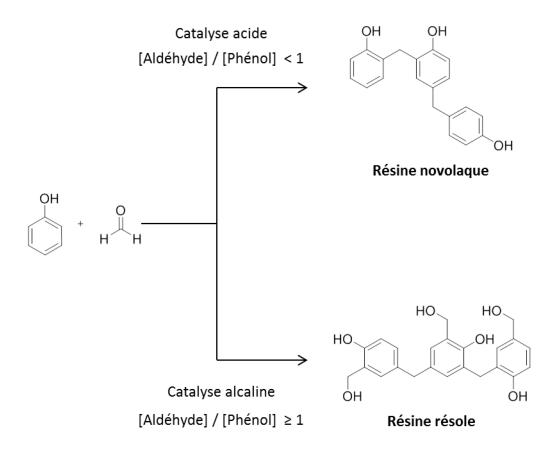


Schéma I.4- Synthèse de résines phénoliques de type novolaque ou résole (exemples de structures).

#### I.2.A. Les résines novolaque

#### I.2.A.a. Réactions entre le formaldéhyde et le phénol en catalyse acide :

En milieu acide, la fonction hydroxy du phénol peut être sous forme oxonium, son effet mésomère électrodonneur est ainsi diminué et la réactivité nucléophile du phénol chute (Schéma I.5-a). Cependant, lorsque
la fonction carbonyle du formaldéhyde est protonée (Schéma I.5-b), sa réactivité est augmentée. La
présence d'acides améliore donc la réactivité du formaldéhyde, ce qui compense la baisse de réactivité du
phénol. Le formaldéhyde peut ainsi effectuer la réaction d'addition électrophile sur le phénol (Schéma I.5-c)
pour former des fonctions méthylol. En milieu acide, ces fonctions méthylol se protonent (Schéma I.5-d) et
deviennent instables. Elles réagissent alors par condensation avec des molécules de phénol pour former
des liaisons méthylène et des molécules d'eau (Schéma I.5-d, Voie I). Elles peuvent aussi réagir avec
d'autres fonctions méthylol (Schéma I.5-d, Voie II) pour former des liaisons diméthyléther<sup>8</sup> et des molécules
d'eau. Lors de la cuisson, ces liaisons diméthyléther se transforment en liaisons méthylène avec libération
de formaldéhyde. En milieu acide, les réactions de condensation sont plus rapides que les réactions
d'addition. Avec l'utilisation de catalyseurs acide, les composés polyphénoliques obtenus ne disposent donc
pas de fonctions méthylol.

Schéma I.5- Mécanismes de réactions entre le phénol et le formaldéhyde en catalyse acide (exemples de structures).

#### I.2.A.b. Synthèse de résines novolaque formaldéhyde-phénol

Les résines novolaque sont synthétisées avec un défaut de formaldéhyde par rapport au phénol et en conditions acides. Nous avons vu dans la sous-partie précédente qu'en conditions acides les réactions de condensation sont favorisées par rapport aux réactions d'addition du formaldéhyde sur le phénol. Ainsi, les résines novolaque sont des composés polyphénoliques ne disposant pas de fonctions méthylol. La structure chimique de ces résines novolaque dépend des conditions de réactions utilisées telles que la nature du catalyseur acide ou la stœchiométrie de formaldéhyde par rapport au phénol. L'acide oxalique est le catalyseur le plus couramment utilisé mais la synthèse de résines novolaque peut être également catalysée avec l'acide para-toluène sulfonique (APTS), l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique par exemple<sup>14</sup>. Notamment, la nature du catalyseur a une influence sur la régiosélectivité des réactions d'addition et de condensation. Les pourcentages de liaisons ortho-ortho, ortho-para et para-para dans les résines novolaque dépendent de la nature du catalyseur acide utilisé. La stœchiométrie formaldéhyde : phénol a une grande influence sur la masse molaire moyenne des résines novolaque. Par exemple, elle diminue de manière hyperbolique<sup>3</sup> de 1000 g/mol à 200 g/mol lorsque la stœchiométrie formaldéhyde : phénol varie

de 0.8 : 1 à 0.1 : 1. Ainsi lors des réactions de synthèse de résines novolaque, les milieux réactionnels ont tendance à gélifier lorsque cette stœchiométrie excède 0.9 :1. Si cette stœchiométrie est supérieure à 1 :1, les résines réticulent pendant l'étape de synthèse de la résine avant même les étapes de mise en forme de la résine et de cuisson.

#### I.2.A.c. Réticulation des résines novolaque

Etant donné que les résines novolaque sont synthétisées avec un défaut de formaldéhyde par rapport au phénol et ne disposent donc pas de fonctions méthylol réactives, leur réaction de réticulation nécessite un ajout supplémentaire d'agent de réticulation. Les agents de réticulation couramment utilisés sont des composés qui dégagent du formaldéhyde lors de la cuisson. Par exemple, l'héxaméthylènetétramine (HMTA) est de loin l'agent de réticulation le plus couramment employé industriellement. Usuellement, environ 10% massique d'HMTA est ajouté au pré-polymère novolaque. La réaction de réticulation a lieu en trois étapes à des températures comprises entre 150 et 180°C et en seulement quelques minutes. Dans une première étape, l'hydrolyse de l'HMTA génère des composés aminoalcool, condensats d'ammoniac et de formaldéhyde (Schéma I.6). Ces composés aminoalcool réagissent ensuite sur les sites réactifs des composés phénoliques pour former des composés benzoxazine ou benzylamine (Schéma I.7). Dans une troisième étape, ces composés forment des liaisons méthylène entre les composés phénoliques, les réseaux sont ainsi fortement réticulés (Schéma I.7).

Des méthodes de réticulation ont été développées mettant en jeu d'autres composés : des résines résole solides, des composés bisméthylol crésol (Figure I.3-a), des composés bisoxazoline (Figure I.3-b) et des composés bisbenzoxazine (Figure I.3-c). Ces méthodes sont plus coûteuses que celle avec HMTA et donc réservées à des applications spécifiques<sup>8</sup>.

Schéma I.6- Réaction d'hydrolyse de l'HMTA en composés aminoalcool.

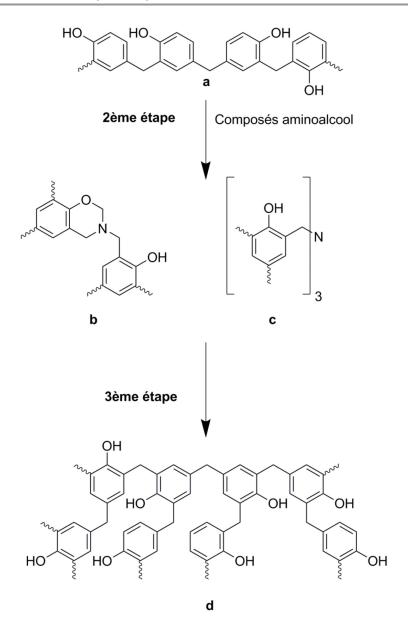


Schéma I.7- Etapes de réticulation de résines novolaque en présence de composés aminoalcool issus de l'hydrolyse de l'HMTA. Exemples de structures de composés benzoxazine (b), benzylamine (c), de résines novolaque (a) et de résines phénoliques réticulées (d).

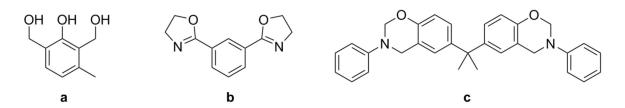


Figure I.3- Exemples de structures de composés bisméthylol crésol (a), bisoxazoline (b) et bisbenzoxazine (c).

#### I.2.B. Les résines résole

#### I.2.B.a. Réactions entre le formaldéhyde et le phénol en catalyse alcaline

Contrairement à la catalyse acide, la catalyse alcaline active la nucléophilie du phénol. En milieu alcalin, la fonction hydroxy du phénol est déprotonée en fonction hydroxylate. Ces fonctions hydroxylate présentent un effet mésomère électro-donneur plus prononcé que les fonctions hydroxy protonées et activent donc fortement la nucléophilie des atomes de carbone situés en position ortho et para (Schéma I.8-a). Ces atomes nucléophiles réagissent ensuite avec le formaldéhyde par addition et forment des fonctions méthylol. Les fonctions méthylol sont également activatrices, les composés phénoliques fonctionnalisés sont donc davantage réactifs vis-à-vis du formaldéhyde que ceux non fonctionnalisés<sup>15</sup>. De plus, la présence de catalyseurs alcalins stabilise les fonctions méthylol synthétisées<sup>15</sup>, ceci favorise donc la formation de composés phénoliques porteurs de plusieurs fonctions méthylol. Ces composés se transforment ensuite en intermédiaire méthide<sup>13</sup> pour réagir par condensation avec du phénol (Schéma I.8-c Voie I) ou d'autres fonctions méthylol (Schéma I.8-c Voie II). Ces réactions donnent lieu à la formation de liaisons méthylène ou de liaisons diméthyléther<sup>16</sup>. Ces liaisons éther se transforment en liaisons méthylène avec émission de formaldéhyde pendant la cuisson<sup>17</sup>. Les liaisons obtenues sont donc identiques à celles obtenues en milieu acide. Cependant, en milieu alcalin, les réactions d'addition sont plus rapides que les réactions de condensation. L'utilisation de catalyseurs alcalins favorise donc la synthèse de composés polyphénoliques porteurs de groupements méthylol réactifs.

Schéma I.8- Mécanismes de réactions entre le phénol et le formaldéhyde en catalyse alcaline (exemples de structures).

#### I.2.B.b. Synthèse de résines résole formaldéhyde-phénol

Les résines résole sont synthétisées avec un excès de formaldéhyde par rapport au phénol et en conditions alcalines<sup>8</sup>. Les catalyseurs les plus couramment utilisés sont NaOH et les solutions aqueuses d'ammoniac<sup>3</sup> mais des catalyseurs tels que Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, les composés hydroxyde alcalino-terreux tels que Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub> ou Ba(OH)<sub>2</sub> ou des composés amines tertiaires peuvent également être utilisés<sup>8</sup>. Les résines obtenues sont principalement constituées de mélanges de composés monophénoliques ou polyphénoliques disposant de fonctions méthylol réactives et de phénol et de formaldéhyde libres. Nous avons vu dans la sous-partie précédente que la présence de catalyseurs alcalins favorise la réaction d'addition du formaldéhyde sur le phénol et stabilise les groupements méthylol synthétisés<sup>15</sup>. De plus, en conditions alcalines, les réactions d'addition sont plus rapides que les réactions de condensation. Ainsi, l'utilisation de catalyseurs alcalins favorise la synthèse de composés phénoliques ou polyphénoliques porteurs de plusieurs fonctions méthylol réactives. Ceci explique pourquoi la catalyse alcaline donne accès

à des résines phénoliques qui sont, après cuisson, plus réticulées que celles synthétisées par catalyse acide<sup>18</sup>.

La structure chimique des résines résole dépend fortement des stœchiométries formaldéhyde : phénol, des conditions opératoires, de la nature du catalyseur ou de l'ajout ou non de solvant alcool<sup>8</sup>.

La stœchiométrie formaldéhyde : phénol est usuellement comprise entre 1: 1 et 3: 1.8 Cette stœchiométrie influence les cinétiques de réaction; plus l'excès de formaldéhyde est grand et plus les cinétiques de formation de fonctions méthylol sont élevées<sup>19</sup>. Néanmoins, Gabilondo et al. 19 ont montré que lorsque le formaldéhyde est utilisé en grand excès, c'est-à-dire en stœchiométries formaldéhyde: phénol comprises entre 1.8: 1 et 2.2: 1, tous les sites phénoliques réactifs sont substitués par des fonctions méthylol. La condensation de ces fonctions méthylol devient alors la réaction prépondérante lors de la synthèse de résines résole et ces réactions forment une grande quantité de liaisons diméthyléther. En effet, chaque molécule de phénol dispose de trois sites réactifs tandis que chaque molécule de formaldéhyde peut réagir avec deux de ces sites pour former des liaisons méthylène. Ainsi, au-delà d'une stœchiométrie de 1.5: 1, l'excédent de formaldéhyde est donc sous forme de liaisons diméthyléther, d'oligomères de formaldéhyde ou reste sous forme de formaldéhyde libre.

Les températures de réaction ont également une grande influence sur la structure chimique des résines. En effet, à des températures inférieures à 60°C, seules les réactions d'addition du formaldéhyde sur le phénol ont lieu. Lorsque ces températures de réaction sont supérieures à 60°C, les réactions de condensation ont également lieu. Ces réactions sont hautement exothermiques, il est donc important de contrôler la température du milieu réactionnel afin de contrôler la structure chimique de la résine mais également pour des raisons de sécurité à l'échelle industrielle<sup>20</sup>. Les temps de réaction ont une grande influence sur la masse molaire moyenne des résines résole. Plus ces temps sont longs et plus la réaction de condensation des fonctions méthylol est avancée et plus la masse molaire moyenne des résines est élevée<sup>17</sup>.

La régiosélectivité des réactions d'addition, notamment le ratio fonctions méthylol fonctionnalisées en position ortho par rapport à celles en position para, dépend de la nature du catalyseur alcalin utilisé<sup>8</sup>. Par exemple, en utilisant Mg(OH)<sub>2</sub> ce ratio est de 4.39 alors qu'il est de 1.56 avec NaOH. Egalement, les mécanismes de réaction dépendent aussi du catalyseur utilisé. Par exemple, le mécanisme de condensation par formation de liaisons diméthyléther (Schéma I.8- Voie II) est prépondérant lorsque le catalyseur utilisé est la triéthylamine. Au contraire lorsque l'hydroxyde de sodium est utilisé, le mécanisme prépondérant est celui de la formation directe de liaisons méthylène (Schéma I.8- Voie I)<sup>19</sup>. La structure des résines résole dépend donc fortement des conditions opératoires, de la stœchiométrie de formaldéhyde par rapport au phénol et du type de catalyseur employé. Afin de réduire l'hydrophilie des résines, de favoriser leur

compatibilité avec d'autres matériaux ou alors d'éviter le noircissement pendant la cuisson, les catalyseurs peuvent être retirés en fin de réaction par lavage.

Ces réactions peuvent être contrôlées en utilisant des solvants alcool tels que le méthanol ou l'éthanol<sup>3</sup>. Ces solvants stabilisent le formaldéhyde en formant des composés acétal et ralentissent donc les réactions de polymérisation des résines. Le méthanol est le composé alcool le plus efficace pour contrôler ces réactions. Cette efficacité diminue par contre lorsque la taille du composé alcool augmente<sup>3</sup>. L'utilisation de solvants alcool est donc bénéfique pour contrôler la masse molaire de la résine résole synthétisée et également pour augmenter la durée de vie en pot des résines.

Egalement, d'autres réactions indésirables telles que la réaction de Cannizzaro peuvent avoir lieu lors de la synthèse de résines résole formaldéhyde-phénol<sup>21</sup>. La réaction de Cannizzaro est une réaction d'oxydoréduction d'un composé aldéhyde sur lui-même, cette réaction donne donc lieu à un composé acide carboxylique et un composé alcool primaire. Cette réaction est favorisée par la présence de bases fortes telles que l'hydroxyde de sodium. Cette base déprotonne le formaldéhyde dans une première étape (Schéma I.9-1). Le formaldéhyde sous forme déprotonée réagit ensuite sur lui-même pour former de l'acide formique et du méthanol sous formes déprotonées ou non (Schéma I.9-2).

Cette réaction a lieu seulement avec les composés aldéhyde non énolisables, c'est-à-dire les composés aldéhyde ne disposant pas d'atomes d'hydrogène labiles en position alpha de leur fonction aldéhyde. Par ailleurs, les composés aldéhyde énolisables ne subissent pas cette réaction de Cannizzaro car ils subissent des réactions d'aldolisation qui sont cinétiquement favorisées. La quantité de formaldéhyde consommé par la réaction de Cannizzaro dépend des stœchiométries formaldéhyde: phénol et des concentrations en catalyseurs alcalins; plus elles sont élevées et plus cette réaction indésirable a lieu. En industrie, cette réaction est problématique car elle entraîne une consommation du formaldéhyde réactif qui ne participera pas à la polymérisation des résines résole. Cette réaction entraîne aussi une consommation du catalyseur alcalin et donc une augmentation des temps de gel des résines résole<sup>22</sup>. Enfin, la formation d'acide formique dans la résine peut être également problématique pour les propriétés de résistance à l'humidité des résines réticulées. En industrie, les quantités de formaldéhyde et de catalyseurs alcalins sont donc contrôlées afin de limiter cette réaction indésirable.

Schéma I.9- Mécanismes durant la réaction de Cannizzaro du formaldéhyde en milieu alcalin<sup>21</sup>.

La structure des résines phénoliques et donc les propriétés des résines dépendent de nombreux paramètres. Nous avons très peu d'informations sur les conditions opératoires de synthèse de la résine résole de référence Ablaphène RS101, celles-ci sont gardées confidentielles par l'entreprise Solvay. Nous savons seulement qu'elle est synthétisée à partir de phénol et de formaldéhyde en présence d'hydroxyde de sodium et stabilisée avec du méthanol.

#### I.2.B.c. Réticulation des résines résole

La réticulation des résines résole a lieu par ajout d'acides ou par cuisson à des températures comprises entre 100 et 180 °C et sans besoin d'ajout supplémentaire d'agent réticulant. Les réactions en jeu sont des réactions de condensation des fonctions méthylol réactives sur des composés phénoliques (Schéma I.10-a) mais aussi de condensation des fonctions méthylol entre elles pour former des liaisons diméthylène éther (Schéma I.10-b). Ces liaisons peuvent être converties lors de la cuisson en liaisons méthylène par élimination d'une molécule de formaldéhyde (Schéma I.10-b). Enfin d'autres réactions de condensation peuvent avoir lieu à ces températures<sup>8</sup> (Schéma I.10-c, d, e). La structure chimique des résines résole devient alors très complexe.

Ces réactions de condensation donnent lieu à la formation de molécules d'eau. Aux températures utilisées, cette eau se vaporise au sein du matériau durant la réaction alors que la viscosité du polymère croit. L'eau vapeur peut alors être piégée et créer des cavités dans le matériau<sup>23,24</sup>. Ce phénomène peut être problématique car la création de cavités fragilise le matériau réticulé.

L'avancement de la réaction de réticulation peut être déterminé par mesure de la viscosité de la résine dissoute ou non dans un solvant<sup>25</sup>. D'autres méthodes mettent en jeu des mesures de solubilité<sup>19</sup>, d'enthalpie de réaction<sup>26</sup> ou de température d'ébullition des résines<sup>4</sup>.

#### Différents stades de réticulation ont été définis :

- Le stade A, la résine est sous forme de résole. Elle est liquide, soluble dans l'eau et les solvants organiques usuels : acétone, éthanol, tétrahydrofurane.
- Le stade B, la résine est sous forme de résitol. Elle est solide, élastique et malléable. De plus, elle n'est plus soluble dans l'eau mais reste partiellement soluble dans les solvants organiques usuels. Néanmoins, le résitol peut gonfler dans ces solvants.
- Le stade C, la résine est sous forme de résite. Elle est totalement réticulée, solide, rigide et insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels. Etant donné son haut degré de réticulation, le résite ne gonfle pas dans ces solvants.

Schéma I.10- Exemples de réactions ayant lieu lors de l'étape de réticulation d'une résine résole.

# I.3. Applications des résines formophénoliques

Les résines novolaque et résole sont utilisées industriellement dans un grand nombre d'applications. Nous présentons dans les deux sous-parties suivantes les applications de ces deux types de résines ainsi que leurs principales différences applicatives.

### I.3.A. Applications des résines novolaque

Les résines novolaque sont très utilisées dans la production de matériaux moulés thermodurcissables. Les résines novolaque sont réticulées en présence d'HMTA et de charge afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques des matériaux réticulés. Ces mélanges, avant cuisson, présentent de bonnes caractéristiques d'écoulement ce qui est important pour les procédés d'injection et de moulage. Egalement, un de leurs principaux avantages par rapport aux résines résole réside dans leur faible contraction lors de l'étape de cuisson. Les temps de cuisson des résines novolaque sont également courts<sup>4</sup>. En effet, la réticulation est rapide suite à l'émission de formaldéhyde par l'HMTA lors de la cuisson. Il est donc difficile de réticuler ces résines en plusieurs étapes. Les matériaux réticulés sont rigides et résistants à l'hydrolyse, aux composés chimiques ainsi qu'aux hautes températures. Ils sont très utilisés pour des applications domestiques comme l'élaboration de matériaux moulés. Egalement, leur rigidité et leur haute stabilité thermique rendent ces matériaux adaptés à la production de meule de broyage et de garniture de freinage pour l'industrie automobile.

Les pré-polymères novolaque peuvent être également utilisés pour la synthèse de composés époxy, benzoxazine ou cyanate ester<sup>4</sup>. Ils sont donc couramment utilisés dans des applications en revêtements, adhésifs ou comme additifs pour l'industrie du caoutchouc<sup>4</sup>. Enfin, étant donné que les résines novolaque ne disposent pas de fonctions réactives, ces résines sont très stables à température ambiante et présentent donc d'excellentes durées de vie en pot contrairement aux résines résole.

# I.3.B. Applications des résines résole

Les résines résole sont très utilisées pour la production de panneaux de bois aggloméré. En effet, les panneaux produits avec ces résines présentent d'excellentes propriétés de résistance à l'humidité. Ces résines sont également très utilisées comme résines liantes entre fibres organiques ou inorganiques dans des matériaux composites<sup>4</sup>. La principale caractéristique des résines résole est de pouvoir réticuler en plusieurs étapes par cuisson. Ainsi, contrairement aux résines novolaque, il est possible, en contrôlant les conditions opératoires, de réticuler partiellement la résine. Lorsque ces résines sont à l'état de résitol, elles

sont adaptées à l'imprégnation de tissus de fibres de carbone ou de silice par exemple. En revanche, elles disposent de fonctions méthylol réactives. Elles doivent donc être conservées à basses températures afin d'éviter des réactions d'auto-polymérisation pendant le stockage. Par exemple, à -4°C, les résines résole se conservent entre 6 mois et 1 an. Une fois la résine résitol complètement réticulée en résite, les matériaux composites synthétisés présentent d'excellentes propriétés de rigidité, de résistance aux produits chimiques, de stabilité thermique et de charbonnement. Ces hautes performances rendent ces matériaux adaptés à des applications dans l'industrie aérospatiale telles que l'élaboration de tuyères de propulseurs pour lanceurs spatiaux.

# I.4. Propriétés de stabilité thermique des résines formophénoliques

Une des principales caractéristiques des résines formophénoliques concerne leurs excellentes propriétés de stabilité thermique. Jiang et al.<sup>27</sup> ont effectué une étude approfondie des mécanismes de pyrolyse et de charbonnement des résines formophénoliques par pyrolyse analytique (Py-GC-MS) sous flux d'hélium, un gaz inerte. Ils ont identifié les différents mécanismes de dégradation en jeu lors de la pyrolyse des résines formophénoliques.

Un premier mécanisme correspond aux réactions de condensation des fonctions méthylol résiduelles (Schéma I.11-a). Ces réactions donnent lieu à la formation d'eau, qui s'évapore et induit donc une première perte de masse du matériau. Le deuxième mécanisme correspond à la dégradation de liaisons méthylène (Schéma I.11-b) entraînant la libération de méthane, d'hydrogène et de monoxyde de carbone mais aussi de phénol, de benzène et de leurs dérivés méthylés. Ces réactions de scission des liaisons méthylène ont lieu par oxydation. Bien que l'étude soit effectuée sous atmosphère inerte, à hautes températures les fonctions hydroxy de la résine se transforment en radicaux hydroxyle. Ces radicaux sont des oxydants puissants. Enfin, aux températures supérieures à 500°C, les composés aromatiques se réarrangent en carbone amorphe, aussi appelé coke (Schéma I.11-c).

Ce mécanisme de formation de coke est particulièrement important dans le cadre de notre application. Wang et al. <sup>28</sup> ont étudié le charbonnement de résines phénoliques modifiées. Ils ont observé que les taux de charbonnement des résines phénoliques étaient meilleurs lorsque la distance entre les différents cycles aromatiques d'une résine phénolique est courte. Ainsi, les résines phénoliques qui présentent de hautes densités aromatiques et de hauts degrés de réticulation présentent également d'excellentes propriétés de charbonnement. Notamment, la résine résole Ablaphène RS101 présente, après cuisson, des taux de de coke, c'est-à-dire des taux de charbonnement à 900°C sous atmosphère d'azote, compris entre 59 et 65%.

Schéma I.11- Exemples de réactions en jeu lors de la pyrolyse d'une résine formophénolique sous atmosphère inerte.

## Conclusion de l'étude bibliographique

Nous avons décrit dans cette partie les réactions en jeu lors de la synthèse de résines formophénoliques. Grâce à la haute réactivité du formaldéhyde et des fonctions méthylol vis-à-vis du phénol, ces réactions donnent lieu à la formation de matériaux à hautes densités de réticulation et hautes densités aromatiques. Les résines résole ont la principale particularité de pouvoir être réticulées en plusieurs étapes et sans besoin d'ajouter des agents de réticulation supplémentaires. Après cuisson, ces résines sont hautement réticulées et présentent d'excellentes propriétés de charbonnement, de stabilité thermique et chimique. Ces résines présentent donc des propriétés thermiques et applicatives idéales pour l'élaboration de matériaux composites ablatifs.

# II. <u>Etude de la polymérisation de la résine résole</u> <u>commerciale Ablaphène RS101</u>

Après l'étude bibliographique, nous nous concentrons dans cette partie sur l'étude de la polymérisation de la résine Ablaphène RS101.

Pour rappel, l'Ablaphène RS101 est une résine formophénolique de type résole commercialisée par la société Solvay. La société Herakles l'utilise dans ses procédés d'élaboration de tuyères de propulseurs car elle présente, entre autres, la possibilité d'être réticulée en plusieurs étapes. En effet, la société Herakles a besoin que la réticulation de cette résine ait lieu en deux étapes. Dans un premier temps, la résine résole

est imprégnée sur des tissus tels que des tissus de carbone et de silice. Elle est ensuite pré-polymérisée aux environs de 100°C pour atteindre un stade nommé résitol. Le résitol est une résine malléable à température ambiante ce qui permet au tissu imprégné d'être appliqué en couches successives selon la forme souhaitée du propulseur. Après la mise en forme de ces tissus imprégnés, l'ensemble peut être cuit à l'autoclave à des températures de l'ordre de 160°C. La résine phénolique est alors sous forme de résite et le matériau composite obtenu présente d'excellentes propriétés de charbonnement, conformes aux exigences du cahier des charges Herakles.

Nous avons besoin de mettre au point nos conditions de réactions à l'échelle du laboratoire pour polymériser en deux étapes la résine Ablaphène RS101. Ainsi, dans la sous-partie suivante, nous avons étudié les deux étapes de pré-polymérisation et de cuisson de l'Ablaphène RS101. Les informations obtenues seront ensuite utilisées pour synthétiser des résines résole similaires sans formaldéhyde.

# II.1. Synthèse du résitol

Dans un premier temps, nous avons effectué la pré-polymérisation du résole en résitol dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique (Figure I.4). Cette méthode permet de s'assurer que la répartition de la température de la résine est homogène dans le ballon réactionnel. Nous avons effectué cette étape de pré-polymérisation à reflux de l'eau, contenue dans la résine et formée par condensation des fonctions méthylol, et nous avons prélevé toutes les heures de t=0 jusqu'à t=3h, des échantillons de résine.

Différentes méthodes ont été développées pour effectuer le suivi de l'avancement des réactions de polymérisation des résines résole par calorimétrie différentielle à balayage<sup>29-31</sup>, par rhéologie<sup>17,32-34</sup> ou par mesures de solubilité des résines<sup>19</sup>. Parmi celles-ci, la méthode de suivi par calorimétrie différentielle à balayage est particulièrement intéressante puisqu'elle permet de quantifier l'avancement de la réaction de polymérisation par mesure de l'enthalpie de réaction. De plus cette méthode permet d'analyser des échantillons quel que soit leur état physique (liquide, solide malléable, solide rigide), l'avancement de la réaction peut donc être suivi à chaque stade de polymérisation.

Nous avons donc effectué nos mesures d'avancement de la réaction par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les échantillons sont analysés en capsules scellées afin d'éviter que l'eau formée ne s'évapore du milieu, conformément aux méthodes décrites dans la littérature<sup>9</sup>. Chaque thermogramme présente un signal exothermique situé entre 100°C et 200°C (Figure I.5). Ces signaux correspondent à l'énergie dégagée lors des réactions de condensation des fonctions méthylol (Schéma I.10). L'aire sous la courbe de ces signaux est égale à l'enthalpie de réaction. En Figure I.6, nous traçons la variation de cette

enthalpie de réaction en fonction du temps de réaction. Lors de l'étape de pré-polymérisation, c'est à dire entre 0 et 3h de réaction, cette enthalpie de réaction diminue de 343 J/g à 185 J/g. Cela signifie que les fonctions réactives, les fonctions méthylol, sont consommées. La réaction de polymérisation a donc bien lieu dans ces conditions de réaction. Après 3 h de réaction, le barreau aimanté présente des difficultés à agiter le milieu (Figure I.4). La viscosité du milieu réactionnel devient élevée : la résine a atteint le stade de résitol. La résine obtenue est malléable à température ambiante et partiellement soluble dans l'acétone. Cependant elle gonfle dans l'acétone. Chez Herakles, le résitol correspond à l'état de la résine imprégnée dans les tissus de carbone ou de silice juste avant l'étape de mise en forme de la tuyère.

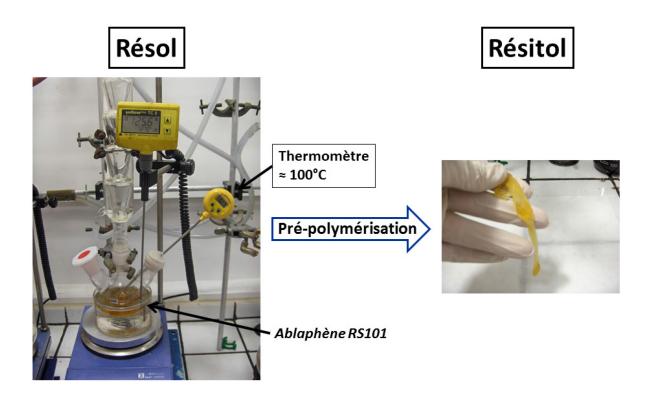


Figure I.4- Etape de pré-polymérisation de la résine résole Ablaphène RS101 en résitol.

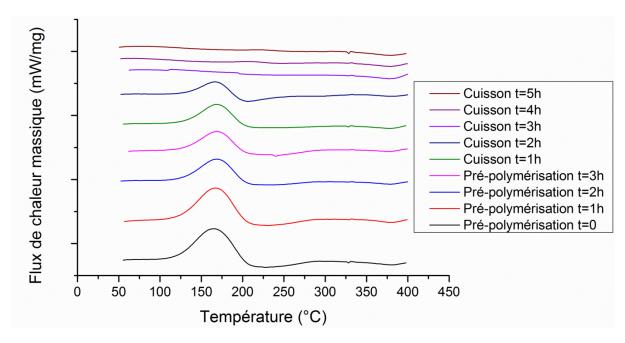


Figure I.5- Thermogrammes DSC de la résine Ablaphène RS101 pendant les étapes de pré-polymérisation et de cuisson (programme de cuisson n°1).

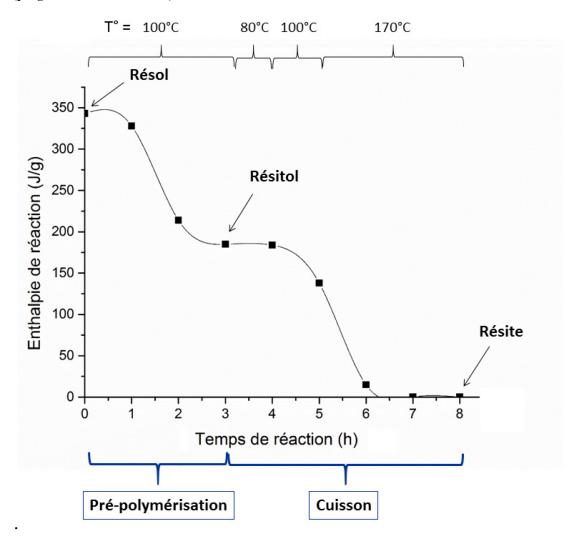


Figure I.6- Variation de l'enthalpie de réaction de la résine Ablaphène RS101 mesurée par DSC en fonction du temps de réaction.

# II.2. Synthèse du résite

Pour effectuer la deuxième étape de cuisson du résitol en résite, nous avons dû déterminer la température nécessaire à la cuisson de ce matériau. Lors des analyses DSC des résines, les signaux exothermes présentent un pic à 170°C. Nous avons donc choisi d'effectuer notre étape de cuisson à l'étuve sous pression atmosphérique à 170°C. Seulement, lorsque le résite est directement mis à l'étuve à 170°C, nous obtenons un résite sous forme de mousse à l'issue de la cuisson (Figure I.7). En effet, le résitol contient de l'eau avant la cuisson et de l'eau est également formée lors des réactions de condensation des fonctions méthylol. Lorsque la viscosité du matériau augmente, cette eau est piégée dans le réseau polymère, elle est ensuite vaporisée et crée ainsi des cavités dans le résite. Afin de limiter ce phénomène, nous choisissons d'effectuer une montée progressive en température du résitol (Schéma I.12). Avant d'effectuer la cuisson à 170°C, le résitol est placé une heure à l'étuve sous pression atmosphérique à 80°C et une heure à 100°C (programme de cuisson n°1). Ces deux premières heures de cuisson permettent d'effectuer l'évaporation progressive de l'eau contenue dans le résitol. Ensuite l'échantillon de résitol est placé à 170°C pendant 3h. L'enthalpie de réaction de la résine à ces différents temps de réaction, c'est-à-dire entre t=4h et t=8h, a été également mesurée par DSC (Figure I.6). Entre t=3h et t=4h, l'enthalpie de réaction est stable. Le milieu réactionnel est à 80°C, cette température est trop faible pour que la réaction ait lieu. En revanche, entre t=4h et t=5h, l'enthalpie de réaction diminue de 184 J/g à 138 J/g. La réaction a donc lieu à 100°C, pendant l'étape de retrait de l'eau. Ensuite entre t=5h et t=8h, l'étuve est programmée à 170°C et l'enthalpie de réaction chute de 138 J/g jusqu'à 0 J/g. A t =7h, l'enthalpie de réaction est nulle ce qui signifie que les fonctions réactives ont été consommées. Le matériau résite obtenu avec ce programme de cuisson est de couleur brune, dense, rigide et présente quelques cavités (Schéma I.12). Nous avons donc étudié la polymérisation en deux étapes de la résine de référence Ablaphène RS101. Les résines de substitution devront présenter ces mêmes caractéristiques applicatives.



Figure I.7- Exemple de résite sous forme de mousse obtenu après une mise directe du résitol à l'étuve à 170°C.

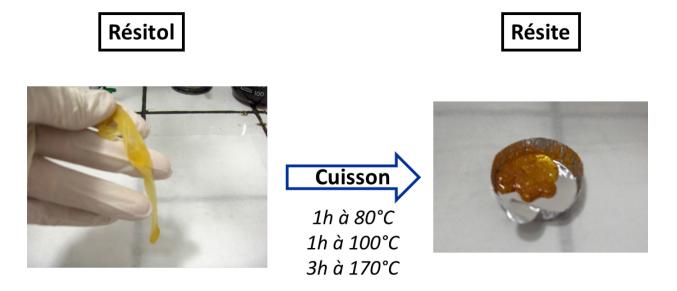


Schéma I.12- Etape de cuisson du résitol en résite avec le programme de cuisson n°1.

Nous avons vu que le précédent programme de cuisson permet de faire réagir quantitativement les fonctions réactives de l'Ablaphène RS101. Néanmoins, nous travaillerons dans la suite de ce projet avec des précurseurs aldéhyde potentiellement moins réactifs que le formaldéhyde. Nous avons donc mis au point un autre programme de cuisson à l'étuve sous pression atmosphérique (programme de cuisson n°2) plus progressif et plus long que le précédent programme afin de pouvoir être utilisé sur toutes nos réactions de synthèse de résite à venir, de limiter la formation de cavités dans le résite et de réticuler de manière optimale les résines quelle que soit la réactivité des précurseurs aldéhyde utilisés. La cuisson a lieu en deux étapes : une première étape de montée en température de 40°C à 180°C à la vitesse de 3°C/h et une seconde étape de traitement isotherme de 24h à 180°C. Dans la suite de ce projet, toutes les résines résole synthétisées sont directement cuites en résite avec ce programme de cuisson n°2 et sont ensuite caractérisées. L'Ablaphène RS101 a été cuite avec ce programme de cuisson n°2, le résite obtenu est de couleur brune, dense et rigide. Egalement, il présente encore moins de cavités (Schéma I.13).que celui obtenu avec le programme de cuisson n°1.

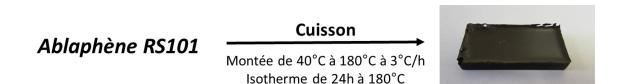


Schéma I.13- Etape de cuisson de l'Ablaphène RS101 avec le programme de cuisson n°2.

# III. Caractérisation de la résine Ablaphène RS101 réticulée

Nous décrivons dans cette partie les caractérisations de la résine Ablaphène RS101 réticulée c'est-à-dire le résite présenté dans la partie précédente et obtenu grâce au programme de cuisson n°2 (Schéma I.13). Les résines phénoliques présentent en général de hautes densités de réticulation, la mesure de leur température de transition vitreuse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) n'est donc pas adaptée. Cette mesure peut être effectuée par analyse mécanique dynamique (DMA) mais les échantillons à analyser ne doivent pas présenter de cavités. Etant donné que les résites sont insolubles dans les solvants organiques, les méthodes usuelles de caractérisation de polymères telles que la chromatographie d'exclusion stérique (CES) ou la résonnance magnétique nucléaire (RMN) ne sont pas non plus adaptées à la caractérisation de ce matériau réticulé. Nous avons caractérisé l'échantillon de résite Ablaphène RS101 par mesures des taux d'insoluble et par analyses thermogravimétriques. Nous décrivons ces caractérisations dans les deux sous-parties suivantes.

# III.1. Caractérisation par mesures des taux d'insoluble

Les mesures de taux d'insoluble consistent à mesurer la quantité d'espèces chimiques solubles contenues dans un matériau polymère. Ce résultat permet donc d'estimer si le matériau est effectivement réticulé ou non. Le solvant utilisé doit permettre de solubiliser effectivement les espèces non réticulées telles que les composés mono ou polyphénoliques dans le cas de notre application. Les mesures de taux d'insoluble sont effectuées chez Herakles dans l'acétone, nous avons donc utilisé ce même solvant.

Le résite Ablaphène RS101 est totalement insoluble dans l'acétone. Les mesures ont été effectuées cinq fois sur le même échantillon pour étudier la reproductibilité de la méthode de mesure et la moyenne de ces résultats est de 99±1% (Tableau I.1). L'incertitude sur la moyenne du résultat est de 1%, cette méthode de mesure est donc reproductible. De plus, le résultat confirme que le résite obtenu à partir de l'Ablaphène RS101 est totalement réticulé après cuisson à l'étuve avec le programme de cuisson n°2.

Résite	Ablaphène RS101		
Taux d'insoluble	99 ± 1%		
Td10%	394±1°C		
Taux de coke	59±0.2%		

Tableau I.1- Résultats de taux d'insoluble dans l'acétone à température ambiante, de la température de dégradation à 10% massique (Td10%) et du taux de coke du résite Ablaphène RS101.

# III.2. Caractérisation par analyse thermogravimétrique

Cet échantillon a ensuite été caractérisé par analyse thermogravimétrique selon la méthode développée par l'entreprise. Avec cette méthode, un échantillon de résine résole Ablaphène RS101 subit quatre traitements thermiques sous atmosphère d'azote :

- 1. Montée en température jusqu'à 160°C
- 2. Traitement isotherme d'une heure à 160°C
- 3. Montée en température jusqu'à 900°C
- 4. Traitement isotherme d'une heure à 900°C.

Les deux premières étapes permettent de réticuler la résine résole et de mesurer l'extrait sec, c'est-à-dire la quantité massique de matière sèche dans la résine résole. En outre, les deux étapes suivantes permettent de mesurer le taux de coke de la résine réticulée lors des deux premières étapes. Le taux de coke correspond au rapport Mf/Mi où Mf et Mi sont les masses de l'échantillon à la fin des traitements isothermes à 900°C et 160°C respectivement. Ce résultat permet de quantifier les propriétés de charbonnement des résines. Les deux premières étapes sont adaptées à la polymérisation de l'Ablaphène RS101 mais ne sont pas optimisées pour la polymérisation de résines phénoliques synthétisées sans formaldéhyde. Nous avons donc fait le choix d'analyser directement des échantillons de résite obtenus après cuisson avec le programme de cuisson n°2 pour s'assurer que la réticulation des résites analysés est bien optimale. Dans notre cas, les deux premières étapes ne servent donc pas à polymériser la résine mais permettent de s'assurer que l'échantillon est bien exempt de traces d'humidité. Par ailleurs, l'étape n°3 nous permet de déterminer la température de dégradation à 10% massique (Td10%) de l'échantillon et ainsi de mesurer ses propriétés de stabilité thermique. Un même échantillon de résite d'Ablaphène RS101 a été analysé cinq fois afin d'étudier la reproductibilité des mesures de Td10% et de taux de coke avec cette méthode de caractérisation (Figure I.8).

La moyenne des résultats de Td10% est de 393±1°C (Tableau I.1). Pour un polymère organique, le résite synthétisé présente donc une excellente stabilité thermique. Les thermogrammes obtenus présentent deux pertes significatives de pourcentage massique aux alentours de 350-400°C et de 500-600°C. Ces résultats sont cohérents avec les informations décrites lors de l'étude bibliographique des propriétés de stabilité thermique et de charbonnement des résines formophénoliques (page 23). La première perte peut être attribuée à la rupture des fonctions méthylène du polymère et la seconde perte à la formation de coke. A la fin du troisième traitement thermique, la moyenne des résultats de résidus à 900°C sous atmosphère d'azote est de 60±0.2%. A la fin du quatrième traitement thermique d'isotherme à 900°C, la moyenne des résultats de taux de coke est de 59±0.2% (Tableau I.1). Une faible perte de masse de 1% a donc lieu lors de ce traitement isotherme.

Pour rappel, le cahier des charges de l'entreprise impose un minimum de taux de coke de 59%. Le résite synthétisé grâce à notre programme de cuisson est donc bien conforme au cahier des charges. Pour finir, cette méthode de caractérisation par ATG est reproductible puisque les incertitudes sur les moyennes des résultats de Td10% et de taux de coke sont de 1°C et de 0.2% respectivement. Cette méthode sera donc utilisée dans la suite de ces travaux pour caractériser les résines phénoliques synthétisées sans formaldéhyde.

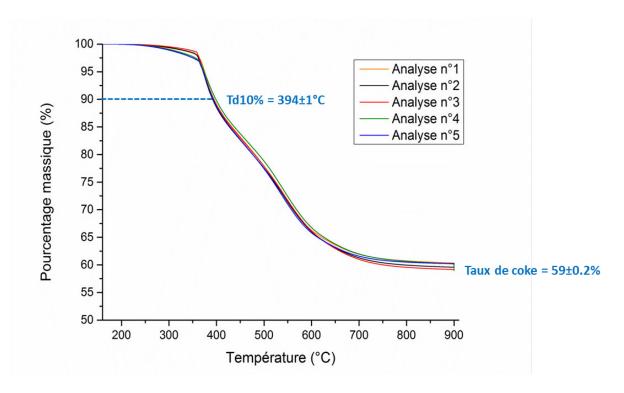


Figure I.8- Thermogrammes des analyses thermogravimétriques sous atmosphère d'azote du résite synthétisé par cuisson de la résine Ablaphène RS101 avec le programme de cuisson n°2.

# **Conclusion**

Nous avons présenté dans ce chapitre les principales caractéristiques et les différences des résines résole par rapport aux résines novolaque. Ainsi nous avons montré que les résines résole présentent des propriétés applicatives adaptées à notre application grâce à la réactivité des précurseurs phénol et aldéhyde en présence de catalyseurs alcalins. Nous avons ensuite étudié la **polymérisation en deux étapes** de la résine résole actuellement utilisée par l'entreprise, Ablaphène RS101, et mis au point les conditions opératoires pour réticuler cette résine. Enfin, nous avons caractérisé la résine réticulée et confirmé que cette résine de référence présente d'excellentes propriétés de stabilité thermique et de charbonnement. Toutes ces informations montrent qu'il est nécessaire pour notre application de synthétiser des résines phénoliques de type résole et donc d'utiliser des précurseurs phénol et aldéhyde bio-sourcés, non classés

CMR et réactifs en milieux alcalins. Ainsi les résines phénoliques de substitution pourront être polymérisables en plusieurs étapes conformément aux procédés d'élaboration de matériaux composites ablatifs. Egalement, ces résines phénoliques devront, au même titre que les résines formophénoliques, présenter de hautes densités aromatiques et de hautes densités de réticulation. Ainsi ces résines biosourcées présenteront des propriétés de stabilité thermique et de charbonnement élevées qui seront enfin comparées avec celles de la résine formophénolique de référence Ablaphène RS101.

# Chapitre II:

Etude de la substitution du formaldéhyde par les précurseurs aldéhyde bio-sourcés existants

# **Introduction**

Nous avons présenté dans le chapitre I les propriétés de stabilité thermique et de charbonnement de la résine de référence Ablaphène RS101. Ces propriétés sont élevées et conformes au cahier des charges de l'entreprise. Notre objectif est de synthétiser des résines phénoliques sans formaldéhyde avec des propriétés applicatives et thermiques similaires voire supérieures à celles de la résine de référence. Les propriétés de charbonnement des résines constituent un point essentiel du cahier des charges. Nous savons que les résines phénoliques présentent d'excellentes propriétés de charbonnement grâce à leur structure chimique caractéristique, c'est-à-dire grâce à leur haute densité de réticulation et leur haute densité aromatique.

Nous souhaitons donc synthétiser des résines phénoliques avec de telles structures chimiques et donc de telles propriétés sans formaldéhyde et à partir de précurseur aldéhyde bio-sourcé non classé CMR. Afin de synthétiser des résines phénoliques avec de hautes densités de réticulation et de hautes densités aromatiques, il est nécessaire d'utiliser des précurseurs aldéhyde réactifs et avec des faibles compositions en carbone aliphatique. Les précurseurs aldéhyde aliphatiques bio-sourcés tels que l'éthanal et le butanal ne sont donc pas adaptés à notre application. En revanche, d'autres précurseurs aldéhyde bio-sourcés tels que le glyoxal, le furfural ou les composés aldéhyde aromatiques issus des lignines présentent quant à eux une faible composition en carbones aliphatiques et peuvent donc être adaptés à notre application.

Nous présentons donc dans un premier temps une étude bibliographique sur ces précurseurs aldéhyde ainsi que leur application en synthèse de résines phénoliques sans formaldéhyde. Ensuite nous présentons, dans une seconde partie, une étude de la réactivité de précurseurs aldéhyde aromatiques et des propriétés de résines phénoliques sans formaldéhyde synthétisées à partir de ces précurseurs.

# I. <u>Etude bibliographique des précurseurs aldéhyde bio-</u> sourcés

## Introduction

Nous devons sélectionner un précurseur aldéhyde bio-sourcé qui sera ensuite utilisé comme substituant du formaldéhyde pour la synthèse de résines phénoliques. Ce substituant doit présenter une faible composition en carbone aliphatique, être disponible industriellement et issu de ressources renouvelables, être réactif vis-à-vis des composés phénoliques et non classé CMR. Nous présentons dans cette partie une étude bibliographique des composés aldéhyde bio-sourcés suivants : le glyoxal, le diméthoxyéthanal, le furfural et les composés aldéhyde aromatiques tels que le 4-hydroxybenzaldéhyde, la vanilline et le syringaldéhyde. Dans chaque cas, nous décrivons leur production industrielle, leur réactivité vis-à-vis de composés phénoliques et leur toxicité. Ces informations nous permettront d'identifier les précurseurs aldéhyde bio-sourcés que nous utiliserons dans la suite de ce projet comme substituants du formaldéhyde.

# I.1. Glyoxal et diméthoxyéthanal

#### I.1.A. Production

Le glyoxal est un composé dialdéhyde aliphatique bio-sourcé<sup>35</sup> (Figure II.1-a). Ce composé peut être synthétisé par oxydation ménagée de l'éthylène glycol ou de l'acétaldéhyde, ces deux composés étant potentiellement bio-sourcés. Ce composé est instable sous forme pure et anhydre<sup>36</sup>, il est principalement commercialisé sous forme de solution aqueuse concentrée à 40% massique. En solution aqueuse, ce composé est majoritairement disponible sous forme diol géminal (Figure II.1-b) et s'auto-condense en composés dimère et trimère (Figure II.1-c, d, e). La production mondiale de glyoxal est estimée entre 120 000 et 170 000 tonnes par an<sup>36</sup>. Le glyoxal est principalement utilisé pour ses propriétés biocides, en substitution du formaldéhyde, ou comme précurseur pour la synthèse d'agents de réticulation dans les industries du cuir, du textile et du papier.

Le diméthoxyéthanal (Figure II.1-f) est obtenu par réaction du glyoxal avec du méthanol en présence d'une résine échangeuse d'ions<sup>37</sup>. Ce composé, commercialisé par la société Clariant sous forme de solution aqueuse concentrée à 60% massique, présente une fonction aldéhyde réactive et une seconde fonction

aldéhyde protégée par des groupements méthoxy. Cette fonction acétal se déprotège en milieu acide et oxydant.

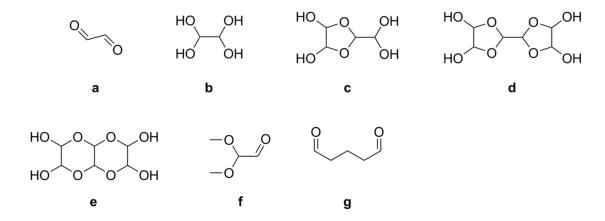


Figure II.1- Structures chimiques des composés glyoxal commerciaux sous forme monomère (a,b,f), dimère (c) et trimère (d,e), du diméthoxyéthanal (f) et du glutaraldéhyde (g).

## I.1.B. Réactivité avec les composés phénoliques

Les fonctions aldéhyde du glyoxal sont très réactives vis-à-vis des composés phénoliques. En effet, les fonctions aldéhyde sont adjacentes et activent mutuellement leur réactivité électrophile par effet électro-attracteur<sup>35</sup>. Lacoste et al.<sup>38</sup> ont synthétisé des résines furaniques à partir d'extraits de tanins condensés de pin, d'alcool furfurylique et des composés aldéhyde suivants : glyoxal, formaldéhyde et glutaraldéhyde (Figure II.1-g). Le glutaraldéhyde est un composé dialdéhyde également utilisé en synthèse de matériaux mais ce composé est plus toxique que le glyoxal<sup>38</sup>. Ils comparent les réactivités de ces trois composés aldéhyde en mesurant les temps de gel nécessaires à la synthèse des mousses furaniques. Ils ont montré que les temps de gel à 100°C des formulations avec du glyoxal sont environ 7 fois supérieurs à ceux des formulations avec du glutaraldéhyde à pH=2,5. Le glyoxal est donc moins réactif que le formaldéhyde ou le glutaraldéhyde vis-à-vis des composés phénoliques.

Le diméthoxyéthanal est beaucoup moins réactif que le glyoxal et donc bien moins réactif que le formaldéhyde vis-à-vis des composés phénoliques<sup>39,40</sup>. A ce titre, il n'a jamais été décrit dans la littérature comme précurseur de résines phénoliques.

#### I.1.C. Toxicité

A température ambiante, le glyoxal pur est à l'état liquide alors que le formaldéhyde est à l'état gazeux<sup>41</sup>. Le glyoxal est donc beaucoup moins volatile que le formaldéhyde. De plus, la toxicité aigue du glyoxal est très réduite comparée à celle du formaldéhyde. La toxicité aigue orale est estimée grâce à la dose létale médiane (DL50). La DL50 du glyoxal chez le rat est supérieure à 2960 mg/kg de masse corporelle et supérieure à 1280 mg/kg de masse corporelle chez la souris<sup>42</sup>. La DL50 du formaldéhyde est d'environ 100mg/kg de masse corporelle chez le rat et de 42 mg/kg de masse corporelle chez la souris<sup>42</sup>. La toxicité orale aigue du glyoxal chez le rat et la souris est donc au moins 30 fois inférieure à celle du formaldéhyde. Le glyoxal présente également une faible toxicité aigue cutanée<sup>43</sup>. Ainsi, de nombreux auteurs<sup>74,75,80,81</sup> présentent le glyoxal comme une alternative non toxique au formaldéhyde pour la synthèse de résines phénoliques. Néanmoins, du fait de son caractère mutagène suspecté, le glyoxal est classé CMR de catégorie 2 par l'agence sanitaire européenne European Chemicals Agency (ECHA)<sup>44</sup>. **Du fait de la toxicité du glyoxal et de la faible réactivité du diméthoxyéthanal, ces deux composés ne peuvent pas être utilisés dans le cadre de notre projet.** 

### I.2. Furfural

#### I.2.A. Production

Le furfural (Figure II.2-a) est un composé aldéhyde furanique obtenu à partir de nombreux sous-produits agricoles ou forestiers abondants tels que la bagasse de canne à sucre <sup>45,46</sup>. Ces déchets lignocellulosiques subissent des traitements afin d'extraire et de dépolymériser la cellulose en composés saccharide. Le xylose est un des principaux composés saccharide obtenus par ces méthodes (Figure II.2-b). Le furfural est synthétisé par hydrolyse acide du xylose en présence d'acide sulfurique en solution aqueuse. Ces réactions d'hydrolyse ont lieu à des températures comprises entre 120 et 180°C<sup>46,47</sup>. Le principal inconvénient de cette méthode réside dans le traitement des déchets acides produits. De nouvelles méthodes de production du furfural plus respectueuses de l'environnement par pyrolyse par micro-ondes de la biomasse lignocellulosique ont également été récemment développées<sup>48,49</sup>. La production mondiale de furfural est d'environ 250 000 tonnes par an<sup>48</sup>. 75% de ce volume est dédié à la production de dérivés furaniques, notamment du furane (Figure II.2-c) et de l'alcool furfurylique (Figure II.2-d)<sup>50</sup>. Le furfural est également utilisé en tant que solvant d'extraction, additif alimentaire et additif dans les formulations cosmétiques<sup>50</sup>.

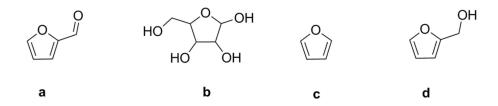


Figure II.2- Structures chimiques des composés furfural (a), xylose (b), furane (c) et alcool furfurylique (d).

#### I.2.B. Réactivité avec les composés phénoliques

La réactivité du furfural vis-à-vis des composés phénoliques, principalement vis-à-vis du phénol, a été étudiée par Brown dès 1952<sup>51,52</sup>. Il montre que les résines furfural-phénol réticulent plus lentement que les résines formaldéhyde-phénol. Le furfural est donc un aldéhyde moins réactif que le formaldéhyde vis-à-vis du phénol. Par la suite Oliveira et al.<sup>53</sup> ont étudié le mécanisme de formation des résines phénol-furfural par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C et spectroscopie MALDI-TOF (Schéma II.1). Ils montrent que les réactions mises en jeu sont, comme dans le cas du formaldéhyde, des réactions d'addition électrophile aromatique et de condensation. Seulement, la réaction d'addition ne forme pas de fonctions méthylol mais des fonctions alcool secondaires qui peuvent condenser avec d'autres composés phénoliques pour former des liaisons méthylène fonctionnalisées par un groupement furane. Selon la règle de Hückel, le furane est un cycle hétéroatomique aromatique puisqu'il possède 6 électrons délocalisables sur le cycle soit 4xn+2 avec n égal à 1. Le furfural est donc un composé aldéhyde aromatique : sa fonction aldéhyde est directement liée à un cycle aromatique. Ce mécanisme sera intéressant pour construire des hypothèses de mécanismes de réaction avec d'autres précurseurs aldéhyde aromatiques tels que le benzaldéhyde par exemple.

Schéma II.1- Mécanismes de réactions d'addition et de condensation entre le furfural et le phénol<sup>53</sup>.

#### I.2.C. Toxicité

La toxicité aigue orale est estimée grâce à la dose létale médiane (DL50). La DL50 du furfural chez le rat est égale à 65 mg/kg de masse corporelle<sup>50</sup> alors que celle du formaldéhyde est d'environ 100mg/kg.<sup>42</sup> Les résultats de toxicité aigue chez le rat indiquent que la toxicité orale aigue du furfural est proche de celle du formaldéhyde. De plus, le furfural est un composé suspecté cancérigène pour l'homme et donc classé CMR de catégorie 2 par l'ECHA<sup>6</sup>. Ce précurseur aldéhyde ne peut donc pas être utilisé dans le cadre de notre projet.

# I.3. Les composés aldéhyde aromatiques issus des lignines

#### I.3.A. Production

#### I.3.A.a. Les lignines

#### I.3.A.a.i. Production

Les lignines sont synthétisées dans les végétaux par voie enzymatique à partir du glucose. Associées avec la cellulose, elles forment la lignocellulose. Ce biopolymère est l'élément constitutif des végétaux qui leur confère de la rigidité. Les lignines peuvent donc être extraites à partir de très nombreux végétaux. Selon

l'espèce végétale, la partie de la plante extraite, les conditions de culture et son âge, les lignines sont normalement présentes à hauteur de 15% à 30% massique dans les végétaux<sup>54</sup>.

Ainsi les lignines représentent la ressource naturelle la plus abondante en composés phénoliques. Elles sont principalement obtenues comme sous-produits de l'industrie papetière mais peuvent être également obtenues comme sous-produit de l'industrie du bioéthanol. Dans les procédés de production du papier, les lignines sont séparées de la cellulose par des extractions liquides. Différents procédés d'extraction sont employés selon la ressource utilisée et les critères de qualité du papier attendus. Le type d'extraction va définir la structure des lignines. Ainsi il existe différents types de lignines : organosolve, acétosolve, Kraft, lignosulfonate, soda et ethanol process.

La production mondiale d'extraits de lignines est estimée à 70.10<sup>6</sup> tonnes par an<sup>54</sup>. Seulement 2% de cette production mondiale annuelle est destinée à la synthèse de matériaux, notamment des matériaux pour l'élaboration de freins dans l'industrie automobile et des résines adhésives pour l'élaboration de panneaux de bois aggloméré<sup>3</sup>. Plus de 95% de cette ressource est valorisée comme combustible.

#### I.3.A.a.ii. Composition

Les lignines sont des polymères constitués d'unités 4-hydroxyphénylpropane (H), guaiacyle (G) et syringyle (S) (Figure II.3). La structure tridimensionnelle de ces polymères est complexe car ces unités peuvent être liées entre elles par différents types de liaisons inter-unités : des liaisons entre leurs carbones  $\alpha,\beta$  et  $\gamma$ , leurs carbones aromatiques ou leurs fonctions hydroxy. La nature de ces liaisons inter-unités varie d'ailleurs d'une espèce végétale à une autre et du procédé d'extraction utilisé. Les proportions de ces trois unités constitutives dans les lignines varient également en fonction de l'espèce végétale (Tableau II.1). Par exemple, les lignines issues d'arbres résineux aussi nommées lignines softwood sont majoritairement constituées d'unités guaiacyle (G) alors que les lignines issues d'arbres feuillus aussi nommées lignines hardwood sont constituées d'unités guaiacyle (G) et syringyle (S). Les lignines issues de plantes annuelles présentent quant à elles des quantités supérieures d'unités 4-hydroxyphénylpropane (H). La structure chimique de ce polymère est donc complexe et variable.

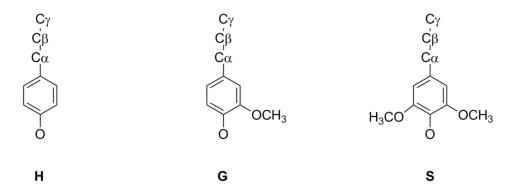


Figure II.3- Différentes unités constitutives des lignines : unité 4-hydroxyphénylpropane (H), unité guaiacyle (G) et unité syringyle (S). Les fonctions hydroxy aromatiques ainsi que les carbones  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont substitués par des atomes d'hydrogène ou impliqués dans des liaisons inter-unités.

	Unité H (%)	Unité G (%)	Unité S (%)
Arbres résineux (épinette)	5	94	1
Arbres feuillus (hêtre)	4	56	40
Plantes annuelles (bambou)	25	35	40

Tableau II.1- Proportions massiques en unités constitutives de lignines issus de différents végétaux : unités 4-hydroxyphénylpropane (H), guaiacyle (G) et syringyle (S)<sup>54</sup>.

#### I.3.A.a.iii.. Toxicité

Ce biopolymère ne présente pas de danger pour la santé humaine. Au contraire, il présente des propriétés anti-oxydantes et anti-mutagènes<sup>55</sup>.

#### I.3.A.b. Dépolymérisation des lignines en composés aldéhyde aromatiques

Le 4-hydroxybenzaldéhyde, la vanilline et le syringaldéhyde (Figure II.4) peuvent être obtenus par dépolymérisation des lignines. Cette voie est particulièrement intéressante car les lignines, en tant que déchets de l'industrie papetière, représentent une **ressource en composés aldéhyde aromatiques abondante et bon marché**. Cette voie de synthèse a tout d'abord été mentionnée par Grafe en  $1904^{56}$ . Ils sont produits par pyrolyse en milieu oxydant des lignines<sup>57</sup>. Ces traitements ont lieu en milieu alcalin et mettent en jeu la rupture oxydative des liaisons entre les carbone  $C\alpha$  et  $C\beta$  des composés phénylpropanoïdes contenus dans les lignines<sup>58</sup> (Figure II.3). La composition des produits de pyrolyse dépend alors de la composition des lignines pyrolysées. Pour rappel, ces lignines sont constituées d'unités 4-hydroxyphénylpropane, guaiacyle, et syringyle (Figure II.3). Comme nous l'avons vu dans la description

des lignines, la composition des lignines en ces différentes unités est variable en fonction des espèces végétales étudiées. De plus, la composition en unité 4-hydroxyphénylpropane est généralement faible, particulièrement chez les arbres feuillus<sup>54</sup>. L'industrie papetière utilise principalement ce type d'arbres pour la production de papier, les extraits de lignines les plus disponibles présentent donc des compositions en unité 4-hydroxyphénylpropane faibles mais des compositions élevées en unité guaiacyle et syringyle (Tableau II.1). Ainsi les lignines d'arbres feuillus représentent une ressource abondante en vanilline et en syringaldéhyde mais relativement faible en 4-hydroxybenzaldéhyde. Les rendements de synthèse de syringaldéhyde et de vanilline à partir de lignines sont en général compris entre 4 et 9% tandis que ceux de 4-hydroxybenzaldéhyde sont inférieurs à 1%.<sup>58</sup> En fonction des conditions opératoires utilisées, cette méthode forme aussi quelques produits secondaires tels que des composés cétone aromatiques ou acides benzoïques dérivés du 4-hydroxybenzaldéhyde, de la vanilline et du syringaldéhyde.

La vanilline est le composé présent dans les gousses de vanille responsable de l'arôme caractéristique de la vanille. Elle est alors particulièrement demandée par l'industrie du parfum et l'industrie agro-alimentaire. Les composés 4-hydroxybenzaldéhyde et syringaldéhyde présentent des arômes différents qui sont quant à eux beaucoup moins recherchés. En 2004, la demande mondiale en vanilline atteint 16000 tonnes par an<sup>59</sup>. Historiquement, la production de vanilline était effectuée par extraction des gousses de vanille<sup>60</sup> mais, étant donné le prix élevé de la gousse de vanille et la demande croissante en arôme de vanille, d'autres voies de production de vanilline ont été développées. Aujourd'hui, 85% de la demande mondiale est produite à partir du phénol pétro-sourcé et seulement 15% par voie bio-sourcée à partir de lignines lignosulfonate. 58 En particulier la société norvégienne Borregaard est un producteur important de vanilline bio-sourcée. 59 La production bio-sourcée s'élève à seulement 15% de la production mondiale. Bien que cette méthode utilise une ressource renouvelable, bon marché et très abondante, elle a été progressivement abandonnée par les producteurs de vanilline en raison de la quantité importante de déchets qu'elle produit. En effet pour produire 1kg de vanilline, il est nécessaire de traiter environ 160 kg d'effluents liquides alcalins. Cependant, de nombreux travaux ont lieu sur les procédés de production de vanilline et de syringaldéhyde à partir de lignines. Ils visent à réduire cette production massive d'effluents alcalins. 59,61,62 Ainsi, nous pouvons supposer que la voie de production bio-sourcée de vanilline et de syringaldéhyde deviendra à l'avenir de plus en plus compétitive par rapport à la voie pétro-sourcée.

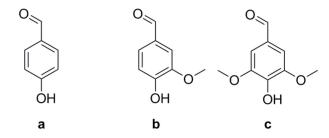


Figure II.4- Structures des composés 4-hydroxybenzaldéhyde (a), vanilline (b) et syringaldéhyde (c).

#### I.3.B. Réactivité avec les composés phénoliques

Plusieurs études montrent que la vanilline est réactive avec les composés phénoliques en conditions acides. Shimasaki et al<sup>63</sup> ont synthétisé une résine novolaque sous forme d'un composé calixarène à partir du pyrogallol et de la vanilline (Schéma II.2) pour ensuite l'utiliser en tant que durcisseur de résines époxy. Les fonctions aldéhyde de la vanilline réagissent avec le pyrogallol en présence de 10% de catalyseur acide para-toluène sulfonique (APTS). Ils obtiennent le composé calixarène avec 51% de rendement après 3h de réaction à reflux dans l'éthanol. Egalement, Jain et al.<sup>64</sup> ont synthétisé un composé calixarène à partir de syringaldéhyde et de guaiacol. La réaction a lieu en solvant éthanol et en catalyse acide chlorhydrique. Enfin, Luo et al.<sup>65</sup> ont synthétisé un composé triphénolique par dimérisation du phénol avec le 4-hydroxybenzaldéhyde (Schéma II.3). Il est synthétisé en excès de phénol par rapport au 4-hydroxybenzaldéhyde en présence d'APTS et de ZnCl<sub>2</sub> afin de favoriser la formation de dimère par rapport aux polymères de tailles supérieures. Ces informations confirment que le 4-hydroxybenzaldéhyde, la vanilline et le syringaldéhyde sont réactifs vis-à-vis des composés phénoliques en présence de catalyseurs acides. Néanmoins, nous n'avons aucune information sur la réactivité de ces composés aldéhyde en milieux alcalins.

Schéma II.2- Synthèse d'un composé calixarène à partir de vanilline et de pyrogallol en milieu acide.

Schéma II.3- Réaction entre le phénol et le 4-hydroxybenzaldéhyde en catalyse acide (APTS) et métal de transition (ZnCl<sub>2</sub>).

#### I.3.C. Toxicité

La vanilline et le syringaldéhyde ne sont pas toxiques et pas classés CMR, ils sont d'ailleurs utilisés comme arômes alimentaires. De même, le 4-hydroxybenzaldéhyde n'est pas non plus classé CMR. **Ces composés aldéhyde aromatiques ne présentent pas de danger pour la santé humaine.** 

#### I.3.D. Exemples de résines phénoliques

Du fait de leur ressource abondante et de leur non-toxicité, ces composés, et en particulier la vanilline, connaissent en ce moment un grand engouement pour la synthèse de matériaux thermoplastiques<sup>66-69</sup> et thermodurcissables<sup>63-65,70-72</sup> bio-sourcés tels que des matériaux polyester ou des résines époxy. Egalement, nous venons de présenter quelques travaux sur leur utilisation en synthèse de résines de type novolaque. Cependant, à notre connaissance, ces composés n'ont jamais été utilisés en synthèse de résines résole. Ils sont aldéhyde aromatiques, cette aromaticité est potentiellement bénéfique pour la synthèse de résines phénoliques avec de hautes densités aromatiques et donc d'excellentes propriétés de charbonnement. Malgré ce manque d'information, ces composés aldéhyde aromatiques, non toxiques et issus d'une ressource très abondante sont des composés intéressants à étudier dans le cadre de notre projet.

### **Conclusion**

Parmi les précurseurs aldéhyde décrits dans cette étude bibliographique, le glyoxal et le furfural seraient, grâce à leur disponibilité industrielle et leur réactivité, des composés intéressants pour notre application. Seulement, ces deux composés sont classés CMR de catégorie 2 et ne sont donc pas conformes à notre cahier des charges. Le diméthoxyéthanal est un précurseur aldéhyde bio-sourcé non classé CMR mais il est

également peu réactif vis-à-vis des composés phénoliques. Ce précurseur n'est donc pas adapté à la synthèse de résines phénoliques avec de hautes densités de réticulation.

En revanche, les précurseurs aldéhyde aromatiques tels que le 4-hydroxybenzaldéhyde, la vanilline et le syringaldéhyde sont des précurseurs intéressants pour notre application. Ils peuvent être obtenus par dépolymérisation d'une ressource abondante et bon marché, les lignines, et ne sont pas toxiques. De plus, ils disposent d'un cycle aromatique ce qui est potentiellement bénéfique pour la synthèse de résines phénoliques avec de hautes densités aromatiques et donc des résines phénoliques avec d'excellentes propriétés de charbonnement. Cependant, à notre connaissance, il n'y a aucune information dans la littérature sur leur réactivité en synthèse de résines résole, c'est-à-dire en milieux alcalins avec un excès de précurseurs aldéhyde par rapport au phénol. Avec cette étude bibliographique seule, nous ne pouvons donc pas conclure si ces composés représentent des substituants potentiels du formaldéhyde pour notre application.

Etant donné que ces informations de réactivité ne sont pas disponibles dans la littérature, nous avons donc étudié nous-même la réactivité de ces précurseurs aldéhyde aromatiques en conditions alcalines. Nous présentons cette étude dans la partie suivante.

# II. <u>Etude de la réactivité de précurseurs aldéhyde</u> <u>aromatiques commerciaux</u>

#### Introduction

Nous avons vu dans la partie précédente que les composés aldéhyde aromatiques bio-sourcés tels que le 4-hydroxybenzaldéhyde, la vanilline et le syringaldéhyde sont des précurseurs intéressants pour notre application. Néanmoins, à notre connaissance, leur réactivité en conditions alcalines n'est pas décrite dans la littérature. De ce fait, nous avons étudié leur réactivité vis-à-vis du phénol en conditions alcalines.

Dans un premier temps, nous avons mis au point les conditions de synthèse et de suivi de réaction de résines phénoliques de type résole en deux étapes, sans formaldéhyde, à partir d'un composé aldéhyde aromatique modèle. Les méthodes mises au point ont ensuite été utilisées pour étudier la réactivité en synthèse de résines résole de précurseurs aldéhyde aromatiques tels que les composés bio-sourcés 4-hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde mais aussi d'autres composés aldéhyde aromatiques commerciaux. Ces derniers ne sont pas bio-sourcés, néanmoins ils sont tous non classés CMR. Ces

différents précurseurs présentent des substituants sur leur cycle aromatique qui diffèrent par leur nature et leur position sur le cycle aromatique par rapport à la fonction aldéhyde. L'étude de la réactivité de ces différents précurseurs permet d'établir un lien entre structure et réactivité des précurseurs aldéhyde aromatiques. Enfin dans une troisième partie, les propriétés de stabilité thermique des résines synthétisées sont caractérisées et discutées au regard de la structure chimique et de la réactivité des précurseurs aldéhyde aromatiques utilisés.

# II.1. Mise au point des conditions de synthèse de résines phénoliques de type résole à partir de précurseurs aldéhyde aromatiques

Nous décrivons dans cette partie la mise au point des conditions de synthèse de résines phénoliques sans formaldéhyde et de la méthode de suivi de ces réactions de synthèse en deux sous-parties respectives.

# II.1.A. Mise au point des conditions de synthèse de résines résole sans formaldéhyde

Nous souhaitons étudier la réactivité des précurseurs aldéhyde aromatiques bio-sourcés issus de la dépolymérisation des lignines i.e. le 4-hydroxybenzaldéhyde, la vanilline et le syringaldéhyde en milieu alcalin. Dans un premier temps, nous devons mettre au point les conditions de synthèse de résines résole sans formaldéhyde à partir de tels composés. Pour cela, nous mettons au point ces conditions de réaction à partir de benzaldéhyde. Ce précurseur monoaldéhyde aromatique est utilisé comme précurseur modèle du fait de la simplicité de sa structure chimique. En effet son cycle aromatique ne présente aucun substituant autre que sa fonction aldéhyde. Ce composé présente des caractéristiques de réactivité vis-à-vis du phénol, de solubilité et de volatilité complètement différentes par rapport au formaldéhyde. Les conditions de synthèse de résines résole à partir de ce type de précurseur aldéhyde doivent donc être adaptées à ces caractéristiques. Le benzaldéhyde a été largement décrit comme précurseur de résines novolaque<sup>73-75</sup>. Néanmoins, son utilisation en synthèses de résines résole est relativement peu décrite dans la littérature. En revanche, les synthèses de résines résole sans formaldéhyde à partir de furfural sont détaillées dans la littérature. Le furfural est un précurseur aldéhyde furanique. Du fait de l'aromaticité du cycle furanique, nous pouvons supposer que la réactivité du furfural est proche de celle du benzaldéhyde et donc utiliser les informations relatives aux synthèses de résines furaniques pour mettre au point nos conditions de synthèse de résines.

Nous cherchons à synthétiser des résines phénoliques de type résole polymérisables en plusieurs étapes. Pour cela, notre réaction doit avoir lieu en milieu alcalin. Jambusaria et al. 76 ont étudié différents catalyseurs alcalins pour catalyser leurs réactions de synthèse de résine résole furfural-bisphénol-A : le carbonate de sodium, l'hydroxyde de sodium et la triéthylamine. Parmi ces composés, ils montrent que l'hydroxyde de sodium est le catalyseur le plus performant. Bien que l'hydroxyde de sodium soit un catalyseur performant, cette réaction nécessite des quantités importantes d'hydroxyde de sodium. Ils mettent en évidence que le rendement de synthèse des résines augmente avec la quantité d'hydroxyde de sodium et que les quantités optimales d'hydroxyde de sodium sont de 5 à 10% massique par rapport à la quantité de bisphénol-A soit de 0.31 à 0.62 éq pour 1 éq. de bisphénol-A. Le bisphénol-A dispose de deux fonctions hydroxy, ils utilisent donc une quantité de 0.16 à 0.31 éq. d'hydroxyde de sodium pour 1 éq. de fonction hydroxy. Nous devons éviter d'utiliser des quantités supérieures d'hydroxyde de sodium afin de limiter des éventuelles réactions indésirables telles que la réaction de Cannizzaro (Schéma II.4). Comme dans le cas du formaldéhyde, elle est favorisée par la présence de composés alcalins ; plus la concentration de ces composés est élevée et plus la réaction de Cannizzaro a lieu. Nous choisissons donc d'utiliser l'hydroxyde de sodium afin de catalyser notre réaction de synthèse entre le benzaldéhyde et le phénol et nous limitons son utilisation à 0.3 éq. pour 1 éq. de phénol. Nous étudierons par la suite si cette réaction de Cannizzaro est problématique dans ces conditions de réaction. Etant donné les quantités que nous utilisons, l'hydroxyde de sodium sera qualifié de co-réactif dans la suite de ces travaux.

Schéma II.4- Réaction de Cannizzaro du benzaldéhyde.

Le phénol dispose de trois carbones réactifs vis-à-vis des fonctions aldéhyde et chaque fonction aldéhyde peut réagir avec deux carbones réactifs de différents composés phénoliques. Si toutes les fonctions aldéhyde réagissent, la quantité optimale de fonctions aldéhyde par rapport au phénol est de 1.5 : 1. Nous utilisons donc ces quantités dans la suite de nos travaux. Par la suite, cette quantité devra néanmoins être optimisée en fonction du composé aldéhyde sélectionné pour substituer le formaldéhyde.

Le formaldéhyde est un composé soluble dans l'eau, les résines résole commerciales sont d'ailleurs faiblement diluées dans l'eau. Néanmoins le benzaldéhyde est très peu soluble dans l'eau, l'eau ne peut donc pas être utilisée avec les résines composées de benzaldéhyde. Le benzaldéhyde est par contre soluble

dans de nombreux solvants organiques tels que l'éthanol, l'acétone ou la butan-2-one. Afin d'éviter tout effet secondaire lié à l'ajout d'un solvant organique dans le milieu réactionnel, nous choisissons d'effectuer, dans un premier temps, nos réactions de synthèse sans solvant. Le benzaldéhyde est liquide et miscible avec le phénol, il est possible de synthétiser des résines résole liquides à partir de benzaldéhyde et de phénol sans utiliser de solvant.

Dans la littérature, les réactions de synthèse de résines résole à partir de furfural sont effectuées à 100°C<sup>76</sup> et 135°C<sup>77,78</sup>; nous choisissons d'effectuer nos réactions de pré-polymérisation du benzaldéhyde avec le phénol à 130°C.

Nous utilisons donc ces conditions de réaction pour effectuer la polymérisation du benzaldéhyde et du phénol en deux étapes. La première étape de réaction consiste en la pré-polymérisation du benzaldéhyde et du phénol (Schéma II.5). Nous effectuons cette réaction, sous agitation, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, à 130°C. Cette méthode nous permet d'obtenir un pré-polymère homogène. Le mélange réactionnel est initialement liquide et soluble dans les solvants organiques tels que l'acétone, il présente les caractéristiques d'une résine résole. Après 30 minutes de réaction, le milieu réactionnel prend en masse. Le pré-polymère obtenu est sous forme de résitol (Figure II.5-a); il est solide et élastique, partiellement soluble dans l'acétone et gonfle dans l'acétone.

Ce pré-polymère est ensuite directement réticulé, sans étape de purification, avec le programme de cuisson n°1 décrit dans le chapitre I. Pour rappel, ce programme de cuisson est constitué de trois rampes isothermes: 1h à 80°C, 1h à 100°C et 3h à 170°C à pression atmosphérique. Avec ce programme, la résine phénolique mousse excessivement durant la cuisson. Le résite obtenu est une mousse fragile (Figure II.5-b). Cette résine obtenue à partir de benzaldéhyde a davantage tendance à mousser que les résines à base de formaldéhyde telle que l'Ablaphène RS101. Du fait de sa composition en benzaldéhyde, la structure chimique du polymère est davantage hydrophobe; l'eau produite lors de la condensation des fonctions alcool est donc piégée au sein d'une structure hydrophobe, se vaporise et crée une grande quantité de cavités dans le matériau. Ce type de résine a donc besoin d'un programme de cuisson avec des montées en température plus lentes afin de ralentir la formation de l'eau. Ainsi, l'eau a davantage de temps pour s'évacuer pendant la réticulation du matériau et le matériau mousse moins. Le résite obtenu avec le programme de cuisson n°1 a été caractérisé par mesures des taux d'insoluble dans l'acétone, de Td10% et de taux de coke (Tableau II.2). Le taux d'insoluble du résite est de 88 ± 2%, ce matériau n'est donc pas parfaitement réticulé. Il présente des résultats de Td10% et de taux de coke de 320°C et 54% respectivement. Le benzaldéhyde est un composé aldéhyde moins réactif que le formaldéhyde. Le programme de cuisson doit donc être adapté à la réactivité du benzaldéhyde mais également à la réactivité de ses dérivés aldéhyde aromatiques que nous étudierons par la suite.

Par ailleurs, nous avons cuit le pré-polymère benzaldéhyde-phénol avec le programme de cuisson n°2 décrit dans le chapitre I. Pour rappel, ce programme est constitué de deux étapes : une première étape de montée en température de 40°C à 180°C à la vitesse de 3°C/h et une seconde étape de traitement isotherme de 24h à 180°C. Ce programme de cuisson progressif et très prolongé permet de réticuler le polymère de manière optimale et d'éviter la formation de cavités; le résite obtenu est dense et rigide (Figure II.5-c). Enfin, le matériau obtenu est effectivement réticulé ; il est totalement insoluble dans l'acétone. Ses propriétés de stabilité thermique sont alors significativement améliorées ; ses résultats de Td10% augmentent de 320°C à 500°C. Ses propriétés de charbonnement sont également légèrement améliorées ; ses résultats de taux de coke augmentent de 54% à 58%. Ce programme de cuisson n°2 est donc bien adapté à la réactivité de ce composé aldéhyde aromatique modèle.

Nous avons donc mis au point les conditions de synthèse de résines phénoliques polymérisables en deux étapes à partir d'un précurseur aldéhyde aromatique modèle, le benzaldéhyde. Nous décrivons dans la partie suivante les méthodes disponibles pour étudier l'avancement de la polymérisation des résines synthétisées à partir de précurseurs aldéhyde aromatiques. Ces méthodes nous serviront par la suite pour étudier la réactivité des précurseurs aldéhyde bio-sourcés en synthèse de résines résole.

Schéma II.5- Réaction de synthèse du pré-polymère phénolique (résitol) et de la résine phénolique réticulée (résite) à partir de benzaldéhyde et de phénol (exemples de structures chimiques de polymères).

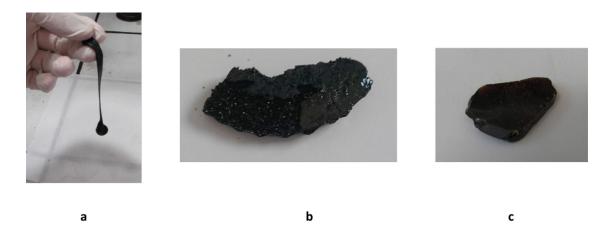


Figure II.5- Aspects du résitol (a) et des résites obtenus avec le programme de cuisson n°1 (b) et n°2 (c) à partir de benzaldéhyde et de phénol.

Résite	Benzaldéhyde-phénol			
Programme de cuisson	n°1	n°2		
Taux d'insoluble	88 ± 2%	100 ± 1%		
Td10%	320°C	500°C		
Taux de coke	54%	58%		

Tableau II.2- Caractérisations des résites benzaldéhyde-phénol obtenus avec les programmes de cuisson n°1 et n°2 par mesures des taux d'insoluble dans l'acétone, des températures de dégradation à 10% massique (Td10%) et des taux de coke à 900°C sous atmosphère inerte (azote).

# II.1.B. Mise au point de la méthode de suivi de l'avancement de la réaction aldéhyde-phénol

Nous souhaitons étudier la réactivité en milieu alcalin des précurseurs aldéhyde aromatiques bio-sourcés i.e. le 4-hydroxybenzaldéhyde, la vanilline et le syringaldéhyde. Pour cela, nous allons utiliser les conditions opératoires de synthèse de résines résole mises au point dans la partie précédente et suivre l'avancement des réactions de polymérisation. En comparant les réactivités d'un panel de précurseurs aldéhyde, nous cherchons à définir un lien entre la structure chimique des précurseurs aldéhyde aromatiques et leur réactivité en synthèse de résines résole. Dans ce but, nous devons mettre au point des méthodes pour comparer la réactivité de ces composés. Nous détaillons les méthodes disponibles dans les sous parties suivantes.

#### II.1.B.a. Suivi de la polymérisation par calorimétrie différentielle à balayage

La polymérisation des résines résole est couramment suivie par calorimétrie différentielle à balayage en mesurant l'évolution de l'enthalpie de réaction 29-31. Nous avons étudié dans le chapitre I l'avancement de la réaction de réticulation de la résine résole commerciale Ablaphène RS101 par calorimétrie différentielle à balayage. La même méthode de caractérisation a été utilisée sur la résine résole benzaldéhyde-phénol décrite dans la partie précédente. Malgré de nombreux essais avec différents échantillons de résines prépolymérisées ou non, les résultats obtenus ne sont pas reproductibles et ne permettent pas de quantifier rigoureusement l'avancement de la réaction de polymérisation.

Nous supposons que la résine synthétisée à partir de benzaldéhyde a tendance à mousser dans la capsule et donc que la surface de contact entre l'échantillon de résine et le fond de la capsule n'est pas constante. La mesure d'enthalpie de réaction ne peut donc pas être fiable et cette méthode n'est pas adaptée à l'étude des résines résole aldéhyde aromatique-phénol.

#### II.1.B.b. Mesures des temps de gel par rhéologie

Il serait également possible de comparer la réactivité de ces précurseurs aldéhyde aromatiques par rhéologie 17,32-34 en mesurant et comparant les temps de gel des résines résole synthétisées avec ces précurseurs. Les temps de gel sont couramment mesurés avec un appareil tel que le Trombomat de la société Prodemat. Cette méthode met en jeu une tige métallique qui oscille dans la résine à la température de 125°C. La viscosité de la résine augmente et, lorsque celle-ci prend en masse, la tige reste figée. Le temps de réaction nécessaire à cette prise en masse correspond au temps de gel. Cette méthode est robuste et simple d'utilisation mais nécessite de grandes quantités de résines de 50 à 100 g. Nous recherchons une méthode qui puisse être utilisée avec différents précurseurs aldéhyde qu'ils soient commerciaux ou de synthèse. La synthèse de 50 à 100 g de résines à partir de précurseurs de synthèse est difficilement réalisable à l'échelle du laboratoire, nous avons donc choisi de mettre au point une autre méthode de mesure.

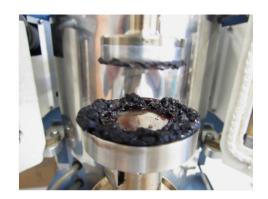
Pizzi et al.<sup>33</sup> ont mesuré les temps de gel de résines formophénoliques de type résole grâce à un rhéomètre à cisaillement dynamique. Cette méthode nécessite de faibles quantités de résines résole de 1 à 2 g, elle est donc adaptée à l'étude de résines phénoliques synthétisées à l'échelle du laboratoire. Par rhéologie, ils mesurent les modules de conservation et de perte, G' et G'', d'un échantillon de résine placé sur un plateau à des températures comprises entre 120 et 140°C. A t=0, la résine est liquide sous forme de résole ; G'' est donc supérieur à G'. Lorsque la résine polymérise et atteint l'état de gel, G' devient supérieur à G''.

L'instant où le module de perte G" devient égal au module de conservation G' marque donc cette transition de l'état liquide à l'état de gel ; le temps de réaction nécessaire pour atteindre cette transition représente le temps de gel.

Nous avons utilisé cette méthode avec notre résine résole benzaldéhyde-phénol obtenue après 5 minutes de réaction sous agitation. La résine est alors sous forme liquide et homogène. Nous l'avons appliquée sur le plateau d'un rhéomètre à cisaillement dynamique (Figure II.6-a) et effectué les mesures de temps de gel en utilisant la méthode décrite par Pizzi et al.<sup>33</sup>; la mesure a lieu avec des cisaillements inférieurs à 5% et des vitesses de rotation comprises entre 2 rad/s entre 10 rad/s, à 130°C. Malgré de nombreux essais pour adapter ces conditions à notre résine modèle benzaldéhyde-phénol, les résultats obtenus n'étaient pas reproductibles. En effet, cette résine a davantage tendance à mousser en comparaison avec les résines formophénoliques étudiées par l'équipe de Pizzi. Sur le plateau du rhéomètre, la résine mousse pendant la polymérisation (Figure II.6-b) et la mesure des modules G' et G'' devient erronée. Nous ne pouvons donc pas utiliser cette méthode de mesure de temps de gel avec nos résines synthétisées sans formaldéhyde.



a



b

Figure II.6- Aspects de la résine benzaldéhyde-phénol avant (a) et après cuisson à 130°C (b) sur le plateau du rhéomètre à cisaillement dynamique.

#### II.1.B.c. Titration des fonctions aldéhyde par résonnance magnétique nucléaire du proton

Etant donné que les méthodes usuelles ne sont pas adaptées au suivi de l'avancement des réactions de polymérisation de nos résines résole sans formaldéhyde, nous avons mis au point une autre méthode de suivi par titration des fonctions aldéhyde à différents temps de réaction. Cette titration est effectuée par résonnance magnétique nucléaire du proton (RMN <sup>1</sup>H) en présence d'un étalon, le 2, 4, 6-triméthylphénol, à t0, t0+15 min et t0+30 min. Cet étalon est soluble dans le DMSO-d<sub>6</sub> et n'est pas sujet à des réactions secondaires avec les précurseurs aldéhyde telles que des réactions d'addition aldéhyde-phénol. Enfin, les

signaux de ses protons méthyliques ont un déplacement chimique dans le DMSO-d<sub>6</sub> de 2.1 ppm, ces signaux sont donc dans une zone exemptée d'autres signaux (Figure II.7). En ajoutant des quantités précisément pesées de cet étalon à un échantillon RMN <sup>1</sup>H de résine phénolique, nous pouvons quantifier les espèces présentes dans cet échantillon. En connaissant la masse de l'échantillon de résine phénolique, nous pouvons donc quantifier les espèces présentes dans la résine phénolique par gramme de résine. Cette méthode nous permet de calculer la conversion des précurseurs aldéhyde durant la synthèse de résines phénoliques et donc d'étudier leur réactivité.

Cette méthode n'est pas utilisée sur les résines formophénoliques conventionnelles car, en milieu aqueux, le formaldéhyde est principalement sous forme hydratée (méthylène glycol) et sous forme d'oligomères polyacétal (polyoxymethylène). La mesure de la quantité totale de formaldéhyde est donc très complexe par RMN <sup>1</sup>H. De même, les composés aldéhyde aliphatiques ont aussi tendance à oligomériser sous forme de polyacétal. En revanche les composés aldéhyde aromatiques n'oligomérisent pas spontanément<sup>73</sup>, nous pouvons donc utiliser cette méthode avec les précurseurs aldéhyde aromatiques.

Lors des analyses des échantillons de résines à t0+15min et t0+30min, nous avons noté la disparition des signaux caractéristiques des fonctions aldéhyde et noté l'apparition de signaux caractéristiques de l'alcool benzylique (Figure II.7). En effet, dans les conditions de synthèse de résines phénoliques les composés aldéhyde aromatiques peuvent subir la réaction de Cannizzaro (Figure II.3) et forment des composés acide benzoïque et alcool benzylique. Lors de la synthèse de résines phénoliques, les fonctions aldéhyde sont donc consommées par deux types de réaction : des réactions d'addition aldéhyde-phénol et la réaction indésirable de Cannizzaro. Ainsi, nous pouvons poser l'équation suivante : Ctot =Cr + Ccan où Ctot est la conversion totale des fonctions aldéhyde, Cr la conversion des fonctions aldéhyde par réaction d'addition aldéhyde-phénol et Ccan la conversion des fonctions aldéhyde par la réaction de Cannizzaro.

Par titration RMN $^1$ H des fonctions aldéhyde dans les échantillons de résines à t0+15 min et t0+30 min, nous mesurons la conversion totale des fonctions aldéhyde à t0+15 min et t0+30 min c'est à dire Ctot $_{15\text{min}}$  et Ctot $_{30\text{min}}$ . Aussi par titration RMN $^1$ H de l'alcool benzylique dans les échantillons de résines à t0+15 min et t0+30 min, nous mesurons la conversion des fonctions aldéhyde aromatiques par la réaction de Cannizzaro à t0+15 min et t0+30 min c'est à dire Ccan $_{15\text{min}}$  et Ccan $_{30\text{min}}$ . Enfin, puisque Cr =Ctot - Ccan, nous pouvons déduire de ces résultats les conversions des fonctions aldéhyde par réaction d'addition aldéhyde-phénol à t0+15 min et t0+30 min c'est à dire Cr $_{15\text{min}}$  et Cr $_{30\text{min}}$ .

Chaque mesure est effectuée à cinq reprises afin d'étudier leur reproductibilité. Les résultats de conversion indiqués sont la moyenne de ces cinq mesures à l'incertitude près de cette moyenne. Nous disposons donc d'une méthode expérimentale pour suivre l'avancement de la réaction d'addition aldéhyde aromatique-phénol et mesurer la consommation des fonctions aldéhyde par la réaction indésirable de Cannizzaro.

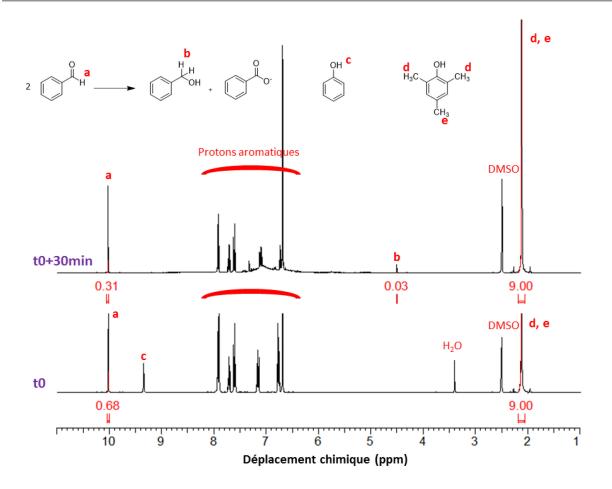


Figure II.7- Analyses RMN <sup>1</sup>H dans le DMSO-d<sub>6</sub> d'échantillons de résines résole benzaldéhyde-phénol à t0 et t0+30 min avec l'étalon 2,4,6-triméthylphénol (H<sub>2</sub>O initialement présent dans le DMSO-d<sub>6</sub>).

# <u>II.1.B.d. Etude semi-empirique de la réactivité des composés aldéhyde aromatiques avec les constantes de Hammett</u>

L'équation de Hammett (Equation II.1) a été définie en premier lieu pour estimer les constantes d'équilibre ou les constantes cinétiques de réactions de dissociation de composés acide benzoïque en fonction de la nature et de la position de leurs substituants (Schéma II.6).

$$\log\frac{k}{k_0} = \Sigma\sigma \times \rho$$

**Equation II.1- Equation de Hammett.** 

Schéma II.6- Réaction de dissociation d'un composé acide benzoïque dans l'eau à 25°C (R : substituant).

Dans l'Equation II.1, les constantes k et  $k_0$  sont les constantes cinétiques ou les constantes d'équilibre des réactions de dissociation, respectivement, d'un composé acide benzoïque substitué par une ou plusieurs fonctions chimiques et de l'acide benzoïque non substitué. La constante  $\rho$  est une constante caractéristique de la réaction étudiée. Par défaut, la constante  $\rho$  de la réaction de dissociation d'un composé acide benzoïque dans l'eau pure à 25°C (Schéma II.6) est égale à 1. Chaque substituant du cycle aromatique présente une constante de Hammett ( $\sigma$ ) qui dépend de sa nature chimique, notamment de son effet électro-donneur ou électro-attracteur, et de sa position sur le cycle par rapport à la fonction acide carboxylique, méta ou para. Cette équation n'est pas adaptée pour étudier l'effet d'un substituant situé en position ortho de la fonction acide car des effets de gêne stérique du substituant autour de la fonction acide sont également à prendre en compte. La somme des constantes de Hammett des substituants du cycle aromatique ( $\Sigma \sigma$ ) peut être positive ou négative. Aussi, plus  $\Sigma \sigma$  est élevée et plus l'ensemble des substituants exerce un effet électro-attracteur sur la fonction acide carboxylique. Inversement, plus  $\Sigma \sigma$  est basse et plus l'ensemble des substituants exerce un effet électro-donneur sur la fonction acide carboxylique.

En pratique, les constantes d'équilibre de réaction de dissociation (k) d'une variété de composés acide benzoïque substitués ont été déterminées de manière empirique afin de calculer les constantes  $\sigma$  de leurs substituants. Les constantes  $\sigma$  d'un grand nombre de fonctions chimiques usuelles ont alors été répertoriées dans la littérature<sup>79</sup>. Ensuite, de nombreux travaux ont montré que l'équation de Hammett peut être également utilisée sur d'autres types de fonctions chimiques greffées sur des cycles aromatiques et sur un grand nombre de réactions chimiques telles que les réactions décrites en Schéma II.7<sup>79-82</sup>:

a) 
$$ArCOOMe + OH^ ArCOO^- + MeOH$$
b)  $ArCH_2CI + I^ ArCH_2I + CI^-$ 
c)  $ArNH_2 + ArCOCI$   $ArNH_2COAr + CI^-$ 
d)  $ArH + NO_2^+$   $ArNO_2 + H^+$ 
e)  $ArCHO + HCN$   $ArCH(CN)OH$ 

Schéma II.7- Exemples de réactions chimiques pouvant être étudiées grâce à l'équation de Hammett.<sup>21,79</sup>

A notre connaissance, les constantes de Hammett n'ont jamais été utilisées pour étudier la réactivité de précurseurs aldéhyde aromatiques vis-à-vis de composés phénoliques. Cependant, elles ont déjà été utilisées pour étudier la réactivité électrophile de fonctions aldéhyde aromatiques lors des réactions d'addition de cyanure d'hydrogène sur ces fonctions aldéhyde<sup>83</sup> (Schéma II.7-e). Ainsi, les réactivités électrophiles des fonctions aldéhyde aromatiques peuvent être comparées entre elles de manière semi-empirique grâce à l'étude des sommes  $\Sigma \sigma$ . 79,84

Nos réactions de synthèse de résines phénoliques sont effectuées sans solvant, l'effet de gêne stérique des substituants des précurseurs aldéhyde aromatiques doit donc jouer un rôle sur la réactivité de leur fonction aldéhyde car ils peuvent nuire à la mobilité de ces précurseurs au sein du milieu réactionnel. Les effets électroniques des substituants ne sont donc pas les seuls à influencer la réactivité des fonctions aldéhyde et, dans ce cas, les cinétiques de réaction ne doivent pas obéir uniquement à l'équation de Hammett. De plus, la détermination des constantes cinétiques k nécessite de nombreuses mesures de conversion des fonctions aldéhyde à des temps proches de t0.

Nous choisissons donc de ne pas déterminer la constante  $\rho$  de l'équation de Hammett caractéristique des réactions de synthèse de résines phénoliques. Néanmoins, nous utilisons ces constantes de Hammett pour expliquer les différences de réactivité que nous observons grâce aux mesures de conversion  $Cr_{15min}$  and  $Cr_{30min}$ .

# II.2. Etude de la réactivité des composés aldéhyde aromatiques

Dans la partie précédente, nous avons mis au point les conditions de synthèse de résines phénoliques à partir de précurseurs aldéhyde aromatiques (Schéma II.8) ainsi qu'une méthode de suivi de ces réactions par titration RMN <sup>1</sup>H des fonctions aldéhyde. Dans cette partie, nous utilisons ces méthodes pour étudier les synthèses de résines résole sans formaldéhyde à partir d'un panel de précurseurs aldéhyde aromatiques : les précurseurs monoaldéhyde modèles benzaldéhyde (2) et 3-méthoxybenzaldéhyde (7), les précurseurs bio-sourcés 4-hydroxybenzaldéhyde (3), vanilline (4) et syringaldéhyde (5), leurs dérivés méthylés 4-méthoxybenzaldéhyde (6), 3,4-diméthoxybenzaldéhyde (8) et 3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde (9) et enfin le précurseur dialdéhyde modèle téréphthalaldéhyde (10) (Tableau II.3). Cette étude vise à obtenir des informations sur la réactivité des précurseurs aldéhyde aromatiques en synthèse de résines résole en fonction de leur structure chimique.

Schéma II.8- Synthèse de résines phénoliques réticulées en deux étapes sans formaldéhyde à partir de précurseurs aldéhyde aromatiques ( $R_1$  et  $R_3$ = H ou OMe,  $R_2$ = H, OH, OMe ou CHO).

Le benzaldéhyde (2) est un composé aldéhyde réactif dans ces conditions de réaction de synthèse. Après 15 et 30 minutes de réaction, la conversion des fonctions aldéhyde par la réaction d'addition aldéhyde-phénol est de 36±2% et 57±2% respectivement (Tableau II.3). Au bout de 30 minutes de réaction, le mélange réactionnel prend en masse et nous obtenons un pré-polymère sous forme de résitol solide et élastique.

Nous avons utilisé les mêmes conditions opératoires avec les précurseurs aldéhyde aromatiques biosourcés i.e. 4-hydroxybenzaldéhyde (3), vanilline (4) et syringaldéhyde (5), et nous observons que la conversion des fonctions aldéhyde reste nulle après 30 min de réaction. Ces précurseurs bio-sourcés ne sont donc pas réactifs dans ces conditions de réaction et la polymérisation n'a pas lieu. Nous n'obtenons pas de pré-polymère élastique à l'issue de cette réaction mais seulement des mélanges des réactifs de départ. Cet aspect est particulièrement problématique pour l'élaboration de matériaux composites, nous n'obtenons pas de pré-polymère avec des propriétés de viscosité modulables en fonction du temps de réaction.

Ces trois composés présentent tous les trois une fonction hydroxy en position para de leur fonction aldéhyde. Ces fonctions hydroxy sont acides et présentent des pKa dans l'eau à 25°C de 7.6<sup>85</sup>, 7.4<sup>86</sup> et 7.3<sup>86</sup> respectivement alors que la fonction hydroxy du phénol présente un pKa de 10<sup>85</sup>.

Ald	déhyde	Temps <sup>a</sup>	Cr <sub>15 min</sub> b (Ccan <sub>15min</sub> ) <sup>c</sup>	Cr <sub>30 min</sub> b (Ccan <sub>15min</sub> ) <sup>c</sup>	$\Sigma\sigma^{d}$	Taux d'insoluble <sup>e</sup>	Td10% <sup>f</sup>	Taux de coke <sup>g</sup>
1	ОНН					99±1%	390°C	59%
2		30 min	36±2% (3±1%)	57±2% (4±1%)	0	100±1%	500°C	58%
3	ОН	30 min	0±3% (≤1%)	0±3% (≤1%)	-0.81*	100±1%	418°C	67%
4	OH	30 min	0±1% (≤1%)	0±1% (≤1%)	-0.69*	ND	193°C	19%
5	O <sub>OH</sub>	30 min	0±2% (≤1%)	0±2% (≤1%)	-0.57*	ND	309°C	39%
6		30 min	10±1% (≤1%)	15±1% (≤1%)	-0.27	97±1%	387°C	55%
7		30 min	31±1% (5±1%)	40±1% (9±1%)	0.12	100±1%	419°C	62%
8		30 min	7±1% (≤1%)	11±1% (2±1%)	-0.15	17±1%	276°C	47%
9		30 min	13±2% (3±1%)	24±3% (4±1%)	-0.03	37±3%	285°C	45%
10		15 min	59±3% (6±1%)		0.42	99±1%	500°C	69%

Tableau II.3- Tableau récapitulatif des résultats obtenus avec la résine Ablaphène RS101 et les résines synthétisées à partir de précurseurs aldéhyde aromatiques: (a) temps de réaction de synthèse du pré-polymère phénolique, conversions des fonctions aldéhyde après 15 et 30 min de réaction (b) par la réaction d'addition aldéhyde-phénol et (c) par la réaction indésirable de Cannizzaro, (d) somme des constantes de Hammett<sup>84</sup>, (e) taux d'insoluble dans l'acétone à température ambiante, (f) température de dégradation à 10% massique sous atmosphère d'azote, (g) taux de résidus après un isotherme d'une heure à 900°C sous atmosphère d'azote, (\*)  $\Sigma \sigma$  est calculé pour le précurseur aldéhyde sous sa forme déprotonée .

Nous avons montré dans l'étude bibliographique du chapitre I que l'hydroxyde de sodium catalyse la synthèse de résines résole en déprotonnant la fonction hydroxy du phénol. Au regard des valeurs de pKa, l'hydroxyde de sodium déprotonne préférentiellement les fonctions hydroxy des précurseurs aldéhyde plutôt que celle du phénol lors de la pré-polymérisation. Son activité catalytique est donc réduite.

De plus les fonctions hydroxylate sont des fonctions qui exercent un fort effet mésomère donneur. Par délocalisation électronique, ces fonctions enrichissent en électrons les fonctions aldéhyde situées en position para et désactivent donc leur réactivité électrophile (Schéma II.9). Cette désactivation est également mise en évidence grâce à l'étude des constantes de Hammett. Sous formes protonées, ces trois précurseurs aldéhyde bio-sourcés présentent des valeurs de  $\Sigma\sigma$  de -0.37, -0.25 et -0.13 respectivement. Sous forme déprotonées, ces valeurs de  $\Sigma\sigma$  diminuent pour atteindre des valeurs de -0.81, -0.69 et -0.57 respectivement (Tableau II.3). La réactivité de ces fonctions aldéhyde est donc bien réduite en milieu alcalin.

Schéma II.9- Réaction de déprotonation de la fonction hydroxy et délocalisation électronique du doublet non liant de la fonction hydroxylate sur le cycle aromatique (R : substituant H ou OMe).

Lorsque ces fonctions hydroxy sont protégées par exemple avec des groupements méthyle, cette réaction de déprotonation ne peut pas avoir lieu dans ces conditions. Les fonctions méthoxy présentent des effets mésomères électro-donneurs plus faibles que les fonctions hydroxy et les fonctions hydroxylate. Par exemple, les dérivés méthylés 4-méthoxybenzaldéhyde (6), 3,4-diméthoxybenzaldéhyde (8) et 3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde (9) présentent, respectivement, des valeurs de  $\Sigma\sigma$  de -0.27, -0.15 et -0.03 au lieu de -0.81, -0.69 et -0.57 pour leurs dérivés hydroxylate. De plus, ces précurseurs ne présentent pas de fonctions acides et ne consomment donc pas le co-réactif hydroxyde de sodium. Par conséquent, **nous observons que la réactivité de ces précurseurs protégés 6, 8 et 9 est nettement supérieure à celle des précurseurs non protégés 3, 4 et 5.** En effet, la réaction phénol-aldéhyde a bien lieu dans ces conditions avec les précurseurs **6, 8 et 9.** Après 30min de réaction les pré-polymères obtenus sont sous forme de solides élastiques et malléables. Les valeurs de  $Cr_{30min}$  sont respectivement de  $15\pm1\%$ ,  $11\pm1\%$  et  $24\pm3\%$ . Ces résultats montrent que le précurseur **6** est plus réactif que le **8,** or les valeurs de  $\Sigma\sigma$  indiquent l'inverse. Si nous prenons seulement en compte les effets électroniques des substituants méthoxy du précurseur **8,** le précurseur **8** doit être plus réactif que le **6.** Les substituants méthoxy présentent deux effets électroniques antagonistes : un effet mésomère électro-donneur et un effet inductif électro-attracteur  $^{83}$ .

Son influence sur la réactivité de la fonction aldéhyde dépend donc de sa position sur le cycle aromatique par rapport à cette fonction. En position para, l'effet mésomère électro-donneur prédomine ( $\sigma(OMe)_{para}$ =-0.27) alors qu'en position méta l'effet inductif électro-attracteur prédomine ( $\sigma(OMe)_{méta}$ =0.12). En effet, la délocalisation électronique par mésomérie enrichit en électron les carbones situés en positions ortho et para mais les carbones situés en position méta ne subissent pas directement cet effet mésomère électro-donneur (Schéma II.10); ils subissent donc principalement l'effet inductif électro-attracteur.

Schéma II.10- Mise en évidence de l'effet mésomère électro-donneur du groupement méthoxy en position ortho et para.

En résumé, la présence d'une fonction méthoxy en position méta doit augmenter l'électrophilie de la fonction aldéhyde et donc augmenter sa réactivité vis-à-vis du phénol. Cette différence de réactivité est bien confirmée par l'étude de la réactivité des composés 4-méthoxybenzaldéhyde (6) et 3-méthoxybenzaldéhyde (7). Les résultats de  $Cr_{30min}$  sont de  $15\pm1\%$  et  $40\pm1\%$  respectivement ; le précurseur 7 est donc significativement plus réactif que le 6. Par contre, au regard des valeurs de  $\Sigma\sigma$ , le précurseur 7 devrait être plus réactif que le précurseur non substitué 2. Nous voyons que le précurseur 7 est au contraire moins réactif que le 2 ; les résultats de  $Cr_{15min}$  et  $Cr_{30min}$  avec 7 sont respectivement de  $31\pm1\%$  et  $40\pm1\%$  au lieu de  $36\pm2\%$  et  $57\pm2\%$  avec 2. Les effets électroniques des substituants du cycle aromatiques ne sont donc pas les seuls effets à prendre en compte dans ces conditions de réaction. Nous posons comme hypothèse que ces substituants imposent de la gêne stérique qui limite la mobilité de l'aldéhyde dans le milieu réactionnel sans solvant et limite donc leur réactivité.

La prise en compte de ces effets électroniques et stériques antagonistes permet donc d'expliquer les différences de réactivité entre les précurseurs **6**, **8** et **9**. La fonction méthoxy du précurseur **8** située en position méta induit un effet de gêne stérique nuisible sur la réactivité de l'aldéhyde. Cet effet prédomine sur l'effet électronique qui doit être au contraire bénéfique sur cette réactivité. Le précurseur **8** est donc en somme moins réactif que le **6**. Par contre, les effets électroniques des deux fonctions méthoxy du précurseur **9** situées en position méta sont prédominants par rapport à leurs effets stériques : le précurseur **9** est donc plus réactif que les **6** et **8**.

Le précurseur modèle téréphthalaldéhyde (10) dispose de deux fonctions aldéhyde aromatiques situées en position para l'une par rapport à l'autre. Les fonctions aldéhyde présentent un effet mésomère électro-attracteur, ces deux fonctions situées en position para s'activent donc mutuellement. Effectivement, le précurseur 10 est plus réactif que le 2. Le milieu réactionnel prend en masse au bout de 15 min au lieu de

30 min avec **2**, le pré-polymère obtenu est alors sous forme de solide élastique et malléable. De plus, le résultat de  $Cr_{15min}$  est de  $59\pm3\%$  au lieu de  $36\pm2\%$  avec **2**. Ces résultats sont bien en accord avec l'étude des constantes de Hammett. La valeur de  $\Sigma\sigma$  de **10** est de 0.42, elle est donc nettement supérieure à celle du précurseur **2** i.e. 0. La présence de groupements électro-attracteurs en position para permet donc d'augmenter significativement la réactivité de ces précurseurs aldéhyde aromatiques modèles.

Pour résumer, nous avons classé, par ordre d'importance, les principaux effets influençant la réactivité des précurseurs aldéhyde aromatiques vis-à-vis du phénol :

- 1- L'effet mésomère électro-donneur ou électro-attracteur du substituant situé en position para de la fonction aldéhyde
- 2- La gêne stérique imposée par les substituants du cycle aromatique, principalement ceux situés en position méta de la fonction aldéhyde
- 3- L'effet inductif électro-attracteur de substituants en position méta de la fonction aldéhyde tels que des fonctions méthoxy

Ces principaux effets seront à prendre en compte lors du choix d'un substituant bio-sourcé et non classé CMR du formaldéhyde.

Nous avons étudié dans cette partie les réactions d'addition aldéhyde-phénol. Nous étudions dans la partie suivante la réaction indésirable de Cannizzaro qui a lieu en parallèle des réactions d'addition lors de la synthèse de résines phénoliques.

#### II.3. Etude de la réaction indésirable de Cannizzaro

En parallèle des mesures de conversion des fonctions aldéhyde par la réaction d'addition aldéhyde-phénol (Cr), nous avons également mesuré les conversions des fonctions aldéhyde par la réaction de Cannizzaro (Ccan) lors des réactions de synthèse de pré-polymères (Schéma II.8) avec les précurseurs aldéhyde 2 à 10 (Tableau II.3).

Cette réaction de Cannizzaro a tout d'abord été étudiée avec le précurseur modèle **2**, le benzaldéhyde. Après 15 et 30 minutes de réaction en synthèse de résines phénoliques, les résultats de conversion Ccan<sub>15min</sub> et Ccan<sub>30min</sub> sont respectivement de 3±1% et 4±1% (Tableau II.3). Comparativement, les résultats de conversion des fonctions aldéhyde par réaction d'addition aldéhyde-phénol, Cr<sub>15min</sub> et Cr<sub>30min</sub>, sont de 36±2% et de 57±2% respectivement (Tableau II.3). Les conversions des fonctions aldéhyde par réaction de Cannizzaro (Ccan) sont faibles par rapport aux conversions des fonctions aldéhyde par réaction d'addition

aldéhyde-phénol (Cr). La réaction d'addition aldéhyde-phénol est donc prédominante sur la réaction indésirable de Cannizzaro.

Le précurseur **2** a ensuite été placé dans les mêmes conditions opératoires mais cette fois sans utilisation de phénol dans le milieu réactionnel afin de seulement effectuer la réaction de Cannizzaro (Schéma II.11). Après 30 min de réaction, le résultat de Ccan<sub>30min</sub> est de 36±1% au lieu de 4±1% lorsqu'il y a du phénol dans le milieu réactionnel. Nous supposons que la présence de phénol limite cette réaction indésirable grâce à sa fonction hydroxy. En effet, la fonction hydroxy du phénol présente un pKa égal à 10 alors que l'hydroxyde de sodium présente un pKa égal à 14, ce dernier déprotonne donc le phénol dans ces conditions de réaction. Cette réaction acide-base est rapide, la fonction hydroxy du phénol consommerait donc une grande partie des ions hydroxyde et limiterait la réaction de Cannizzaro.

Enfin nous remarquons que cette réaction de Cannizzaro est particulièrement rapide lorsqu'il n'y a pas de phénol. Les quantités de fonctions aldéhyde et d'hydroxyde de sodium sont respectivement de 1.5 et 0.3 équivalent (Schéma II.11), la conversion maximale des fonctions aldéhyde lors de cette réaction est donc de  $\frac{1.5-2\times0.3}{1.5}$  soit 40%. La conversion des fonctions aldéhyde  $\frac{1.5-2\times0.3}{1.5}$  soit 40%. La conversion des fonctions aldéhyde  $\frac{1.5-2\times0.3}{1.5}$  est donc proche de cette conversion maximale après seulement 30 minutes de réaction. En effet, dans ces conditions opératoires, cette réaction de Cannizzaro est rapide pour plusieurs raisons :

- Le benzaldéhyde est un aldéhyde aromatique réactif.
- L'hydroxyde de sodium est un composé alcalin performant pour effectuer ce type de réaction<sup>21</sup>.
- La réaction a lieu à haute température c'est-à-dire à 130 °C.
- La réaction a lieu sans solvant, les concentrations des réactifs dans le milieu réactionnel sont donc élevées.

Schéma II.11- Réaction de Cannizzaro du benzaldéhyde en présence d'hydroxyde de sodium et sans phénol dans le milieu réactionnel.

Nous avons observé que les précurseurs **3**, **4** et **5** sont très peu réactifs en synthèses de résines phénoliques. Ils sont également très peu réactifs pour effectuer la réaction de Cannizzaro. En effet, la réaction d'addition aldéhyde-phénol et la réaction de Cannizzaro mettent toutes les deux en jeu la réactivité électrophile des fonctions aldéhyde<sup>21</sup>. Ces deux réactions sont donc défavorisées lorsque ces fonctions présentent une faible réactivité électrophile. Les composés alcool benzylique dérivés de ces trois

précurseurs n'ont pas pu être identifiés dans les milieux réactionnels après 15 et 30 minutes de réaction. Nous supposons donc que les résultats de conversion par réaction de Cannizzaro sont inférieurs ou égaux à 1%.

De même, bien que les précurseurs **6** et **8** soient plus réactifs vis-à-vis des composés phénoliques, leur résultats de Ccan<sub>15min</sub> et Ccan<sub>30min</sub> sont faibles et restent inférieurs à 2±1% après 30 min de réaction. Nous savons que le précurseur **9** est plus réactif vis-à-vis des composés phénoliques que les précurseurs **6** et **8**, les résultats de Ccan<sub>15min</sub> et Ccan<sub>30min</sub> sont de 3±1% et 4±1% respectivement. Ces résultats sont également relativement faibles et comparables à ceux du précurseur **2**.

En revanche, le précurseur **7** est plus réactif vis-à-vis des composés phénoliques que les précurseurs **6**, **8** et **9**, il est également plus réactif lors de la réaction de Cannizzaro. Ses résultats de Ccan<sub>15min</sub> et Ccan<sub>30min</sub> sont de 5±1% et 9±1%. Enfin, le précurseur **10** est plus réactif vis-à-vis des composés phénoliques que tous les précurseurs **2** à **9**, sa réactivité lors de la réaction de Cannizzaro est également la plus élevée avec un résultat de Ccan<sub>15min</sub>de 6±1% au lieu de 3±1% avec le précurseur **2** par exemple.

Nous pouvons conclure que dans ces conditions de synthèse, la réaction d'addition aldéhyde-phénol reste prédominante par rapport à la réaction de Cannizzaro. Nous avons seulement étudié cette réaction indésirable pendant l'étape de synthèse du pré-polymère, cette réaction doit se poursuivre lors de l'étape de cuisson. Néanmoins, même avec les précurseurs aldéhyde les plus réactifs i.e 7 et 10, les conversions des fonctions aldéhyde par la réaction de Cannizzaro restent faibles comparativement à celles par la réaction d'addition aldéhyde-phénol. Sur toute la durée de la polymérisation, la consommation des fonctions aldéhyde par cette réaction indésirable doit donc rester relativement faible.

Nous étudions dans la partie suivante les caractérisations des résines phénoliques obtenues après l'étape de cuisson. Ces caractérisations nous permettront de juger si les propriétés de charbonnement des résines obtenues sont conformes au cahier des charges de l'entreprise malgré ces réactions indésirables de Cannizzaro.

#### II.4. Caractérisation des résines phénoliques après cuisson

Dans la partie II.2, nous avons étudié la réactivité de composés aldéhyde aromatiques bio-sourcés ou modèles. Lors de cette étude, nous avons synthétisé des pré-polymères phénoliques en 15 ou 30 minutes de réaction. Ces pré-polymères sont ensuite cuits grâce au programme de cuisson n°2 présenté en première partie pour réticuler la résine modèle benzaldéhyde-phénol (2) (Schéma II.8). Nous étudions dans cette partie si les résines obtenues après cuisson sont effectivement réticulées et nous comparons leurs

propriétés de stabilité thermique et de charbonnement entre elles et avec celles de la résine de référence réticulée Ablaphène RS101 (1). A titre de simplification, dans la suite de ces travaux, nous nommons résine x la résine obtenue après cuisson du pré-polymère synthétisé avec le précurseur aldéhyde x.

Nous avons présenté dans le chapitre I, les résultats de caractérisation de la résine **1** par mesures de taux d'insoluble dans l'acétone, de la température de dégradation à 10% massique (Td10%) et du taux de coke. Pour rappel, la résine de référence **1** est totalement insoluble dans l'acétone et ses résultats de Td10% et de taux de coke sont respectivement de 390°C et de 59% (Tableau II.3).

Comme nous l'avons vu dans la partie I, la résine 2 est également totalement insoluble dans l'acétone. Le précurseur 2 est réactif dans ces conditions de réaction et la résine phénolique obtenue est bien réticulée. Grâce à la réactivité et la structure chimique hautement aromatique du précurseur 2, la résine modèle 2 présente également d'excellentes propriétés de stabilité thermique et des propriétés de charbonnement comparables à celles de la résine de référence 1 (Figure II.9). Sa Td10% est de 500°C au lieu de 390°C pour la résine 1. La dégradation thermique de la résine 2 sans formaldéhyde survient donc à des températures plus élevées que celle de la résine de référence 1. Son taux de coke est de 58%, ce résultat est proche de celui de la résine 1 i.e. 59%. Ces résultats confirment que l'utilisation de composés aldéhyde aromatiques est une stratégie intéressante pour substituer le formaldéhyde dans le cadre de notre application.

Nous avons vu dans la partie précédente que les précurseurs **3**, **4** et **5** ne sont pas réactifs lors de la synthèse des pré-polymères phénoliques. Du fait de cette faible réactivité, les résines **4** et **5** ne sont pas réticulées. Ces résines n'ont pas l'aspect des résines réticulées telles que les résines **1** et **2**; elles sont sous forme de poudres agglomérées et par conséquent s'effritent très facilement (Figure II.8). A cause de cet aspect, nous n'avons pas pu quantifier de manière reproductible les taux d'insoluble de ces deux résines. Néanmoins, nous observons qualitativement qu'elles sont partiellement solubles dans l'acétone et dans l'eau ce qui confirme que ces résines ne sont effectivement pas réticulées.



Figure II.8- Aspect de la résine 4 (similaire à celui de la résine 5).

Par conséquent, ces deux résines présentent de faibles propriétés de stabilité thermique et de charbonnement (Figure II.9). La dégradation de la résine **4** débute autour de 160°C, le mode opératoire utilisé pour son analyse thermogravimétrique a donc été légèrement modifié. Dans ce cas précis, nous n'effectuons pas la troisième étape d'isotherme à 160°C qui sert à s'assurer du retrait total de toutes traces

d'humidité dans le matériau. Nous choisissons plutôt de retirer ces traces en plaçant l'échantillon pendant 1h dans une étuve à 100°C. Dans le cas de la résine 4, l'analyse thermogravimétrique est seulement constituée de deux rampes : une rampe croissante de 20°C à 900°C à la vitesse de 10°C/min et une rampe isotherme d'une heure à 900°C sous atmosphère d'azote. De cette manière, l'échantillon ne subit pas de perte de masse avant 160°C et le résultat de Td10% mesuré peut être comparé avec ceux des autres résines étudiées.

Les résultats de Td10% et de taux de coke des résines 4 et 5 sont respectivement de 193°C et 309°C et de 19% et 39% (Tableau II.3). Nous voyons que les résultats de Td10% et de taux de coke de la résine 4 sont inférieurs à ceux de la résine 5. Nous avons vu, dans la partie précédente, que le précurseur 5 présente une fonction méthoxy additionnelle en position méta qui doit augmenter la réactivité électrophile de sa fonction aldéhyde. Nous supposons donc que la résine 5 est plus réticulée que la résine 4 grâce à la réactivité supérieure de 5 aux températures élevées de l'étape de cuisson c'est à dire jusqu'à 180°C. Cette densité de réticulation plus élevée permet alors d'expliquer ces différences de propriétés thermiques.

Outre la difficulté pour mettre en œuvre des pré-polymères phénoliques, les propriétés de charbonnement de ces résines sont significativement inférieures à celles de la résine de référence 1. Ces résines ne sont donc pas adaptées à notre application.

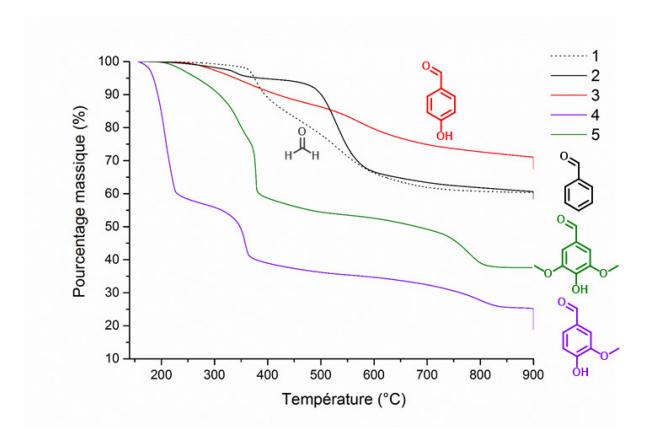


Figure II.9- Analyses thermogravimétriques sous atmosphère d'azote des résines 1, 2, 3, 4 et 5 obtenues après cuisson.

Le précurseur **3** est également non réactif pendant la première étape de synthèse du pré-polymère phénolique. En revanche, la résine **3** ne présente pas le même aspect que les résines **4** et **5**. Cette résine est sous forme d'une mousse rigide noire et non sous forme de poudre agglomérée. Egalement, cette résine **3** est totalement insoluble dans l'acétone ce qui prouve que la résine est effectivement réticulée. Bien que le précurseur **3** ne soit pas réactif à 130°C pendant l'étape de pré-polymérisation, la résine a toutefois réticulé pendant l'étape de cuisson qui a lieu à des hautes températures allant jusqu'à 180°C et avec des temps de cuisson supérieurs à 24h.



Figure II.10- Aspect de la résine 3 après cuisson.

Cette résine **3** présente également d'excellentes propriétés de stabilité thermique et de charbonnement supérieures à celles de la résine **1** de référence; ses résultats de Td10% et de taux de coke sont de 418°C et de 67% respectivement.

Ces résultats sont particulièrement élevés pour des résines phénoliques synthétisées sans formaldéhyde. Pourtant, nous avons vu que le précurseur 3 n'est pas réactif pendant l'étape de pré-polymérisation. Aussi, le précurseur 3 présente un Σσ inférieur à ceux des précurseurs 4 et 5 (Tableau II.3). Le précurseur 3 doit donc en théorie présenter une fonction aldéhyde moins réactive que celle des précurseurs 4 et 5. Ainsi, la résine 3 devrait présenter une densité de réticulation et des propriétés de charbonnement inférieures à celles des résines 4 et 5. Les propriétés de la résine 3 sont donc en désaccord avec la théorie. Le précurseur 3 est un aldéhyde aromatique substitué uniquement par une fonction hydroxy, ce précurseur présente donc une fonction aldéhyde mais probablement aussi deux carbones aromatiques nucléophiles (Figure II.11). Nous supposons que cette double réactivité permet d'obtenir des résines avec des densités de réticulation plus élevées et, par conséquent, des résines avec d'excellentes propriétés thermiques. Les précurseurs 4 et 5 sont substitués par, respectivement, une et deux fonctions méthoxy situées en position ortho de leur fonction hydroxy. Nous pouvons supposer que ces deux précurseurs présentent peu ou pas de réactivité de type carbone nucléophile comparativement au précurseur 3, ceci pourrait expliquer pourquoi les résines 4 et 5 présentent des propriétés inférieures.

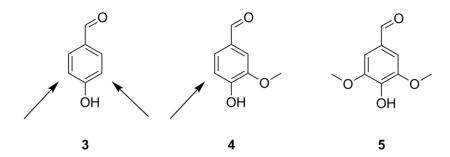


Figure II.11- Mise en évidence des carbones supposés nucléophiles des précurseurs 3, 4 et 5.

Le 4-hydroxybenzaldéhyde (3) est potentiellement bio-sourcé. Néanmoins, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, il peut être obtenu seulement en petites quantités à partir des lignines; ses rendements de production à partir des lignines n'excèdent généralement pas 1%<sup>58</sup>. Egalement, nous avons vu que sa faible réactivité lors de l'étape de synthèse de pré-polymère phénolique est problématique pour notre application. Malgré les excellentes propriétés de la résine réticulée 3, ce précurseur n'est donc pas un composé intéressant pour substituer le formaldéhyde dans le cadre de ce projet.

Nous avons vu que les précurseurs **6**, **7**, **8** et **9** sont réactifs lors de l'étape de synthèse de pré-polymères. Après cuisson, ces matériaux sont sous forme de solides rigides (Figure II.12).



Figure II.12- Aspect de la résine 8 après cuisson (similaire à ceux des résines 6, 7 et 9).

Les résines 8 et 9 présentent des taux d'insoluble de 17±1% et 37±3% respectivement. Ces deux taux d'insoluble sont relativement faibles, les résines ne sont pas totalement réticulées. Néanmoins, ces résultats nous indiquent que la résine 9 est plus réticulée que la 8. En effet, nous avons vu dans la partie précédente que le précurseur 9 est plus réactif que le 8 grâce à sa fonction méthoxy supplémentaire. Il permet donc de réticuler davantage la résine pendant l'étape de cuisson. Du fait de leurs faibles densités de réticulation, les résines 8 et 9 présentent de faibles propriétés de stabilité thermique et de charbonnement (Figure II.13). Leurs résultats de Td10% sont respectivement de 276°C et 285°C et leurs résultats de taux de coke sont respectivement de 47% et 45%. Les propriétés thermiques de ces deux résines sont donc similaires et restent significativement inférieures à celles de la résine de référence 1.

En revanche, la résine 6 est mieux réticulée que les résines 8 et 9; elle présente un taux d'insoluble de 97±1%. Pourtant, nous avons vu que le précurseur 6 est moins réactif lors de l'étape de pré-polymérisation que le précurseur 9. De la même manière que le précurseur 3, nous supposons que le précurseur 6 présente une double réactivité de type aldéhyde aromatique et carbone nucléophile. Nous supposons que cette double réactivité permet d'obtenir des résines phénoliques mieux réticulées après cuisson. Les précurseurs 8 et 9 sont quant à eux substitués par une et deux fonctions méthoxy supplémentaires, leurs carbones aromatiques substitués ne sont pas réactifs vis-à-vis des fonctions aldéhyde, ceci peut expliquer pourquoi les résines 8 et 9 sont moins réticulées que la résines 6.

La résine **7** est également réticulée ; elle présente un taux d'insoluble de 100±1%. Nous supposons par contre que les carbones aromatiques du précurseur **7** présentent une réactivité nucléophile relativement faible par rapport au **6** car les carbones situés en position ortho et para de son groupement électrodonneur méthoxy sont également placés en position ortho et para de sa fonction aldéhyde. Cette fonction exerce un effet électro-attracteur sur ces mêmes carbones et peut donc désactiver leur réactivité nucléophile. Néanmoins, nous avons vu que le précurseur **7** est particulièrement réactif vis-à-vis du phénol, il permet donc de synthétiser des résines phénoliques réticulées.

En tant que résines réticulées, ces deux résines 6 et 7 présentent de bonnes propriétés de stabilité thermiques et de charbonnement (Figure II.13). La résine 6 présente des résultats de Td10% et de taux de coke de 387°C et de 55%. Ces résultats sont inférieurs à ceux de la résine 3 i.e. 418°C et 66%

respectivement. En effet, le précurseur **6** présente une fonction méthoxy et donc un carbone aliphatique supplémentaire par rapport au précurseur **3**; la résine **6** peut donc présenter une densité aromatique inférieure à celle de la résine **3**. De plus, la résine **6** présente un taux d'insoluble de 97±1% et non de 100%; la résine **6** présente donc une densité de réticulation plus faible que celle de la résine **3**. Une densité aromatique ainsi qu'une densité de réticulation plus faible de la résine **6** peut expliquer ces différences de résultats de Td10% et de taux de coke.

La résine **7** présente quant à elle des résultats de Td10% et de taux de coke de 419°C et 62%. Ces résultats sont légèrement supérieurs à ceux de la résine de référence **1**, ils confirment que le formaldéhyde peut être substitué par des précurseurs aldéhyde aromatiques réactifs.

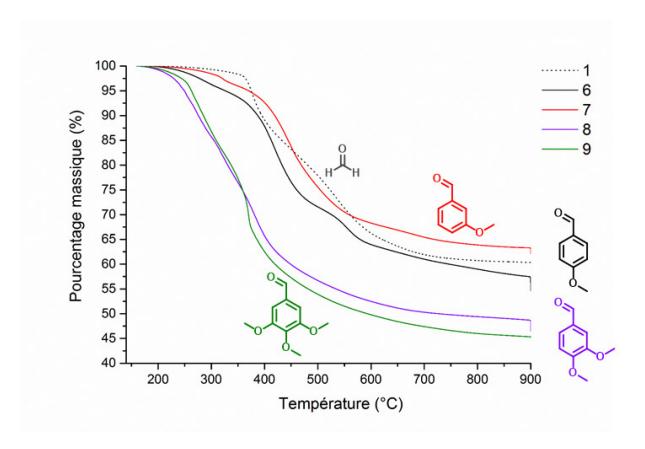


Figure II.13- Analyses thermogravimétriques sous atmosphère d'azote des résines 1, 6, 7, 8 et 9 obtenues après cuisson.

La résine 10 présente après cuisson le même aspect que la résine 2 (Figure II.5-c), celle-ci est également totalement insoluble dans l'acétone (Tableau II.3). Nous avons vu lors de l'étude de réactivité que le précurseur modèle difonctionnel 10 est très réactif vis-à-vis du phénol. La haute réactivité et la difonctionnalité du précurseur aldéhyde aromatique 10 permet donc de réticuler efficacement ce polymère. La résine 10 présente donc une haute densité aromatique ainsi qu'une haute densité de réticulation. Ces deux caractéristiques confèrent à ce polymère d'excellentes propriétés de stabilité thermique et de charbonnement, significativement supérieures à celles des résines 1 et 2 (Figure II.14). Ses

résultats de Td10% et de taux de coke sont de 500°C et de 69% respectivement. Le taux de coke de cette résine pétro-sourcée et modèle est donc 10% supérieur à celui de la résine de référence 1 et ceci sans aucune utilisation de formaldéhyde ou d'autre composé aldéhyde classé CMR.

Ces résultats sont excellents pour des résines synthétisées sans formaldéhyde et ceci malgré la réaction indésirable de Cannizzaro que nous avons décrite en partie II.3. Cette réaction indésirable consomme les fonctions aldéhyde et peut donc nuire aux propriétés des résines phénoliques réticulées. Dans la suite de ce projet, il sera intéressant d'optimiser les conditions de réaction de synthèse de résines phénoliques afin de limiter cette réaction indésirable et donc d'optimiser les propriétés de ces résines.

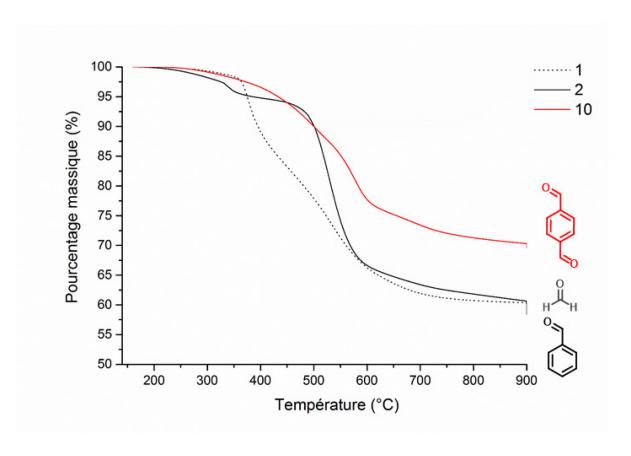


Figure II.14- Analyses thermogravimétriques sous atmosphère d'azote des résines 1, 2 et 10 obtenues après cuisson.

#### **Conclusion**

Nous avons donc mis au point une méthode de synthèse de résines phénoliques sans formaldéhyde à partir de précurseurs aldéhyde aromatiques en deux étapes. Egalement, nous avons mis au point une méthode par titration RMN <sup>1</sup>H pour étudier la réactivité de différents précurseurs aldéhyde aromatiques non classés CMR, pétro-sourcés ou bio-sourcés. Cette méthode est spécifiquement adaptée à l'étude des précurseurs aldéhyde aromatiques et nous a permis de démontrer que **les précurseurs bio-sourcés 4-**

hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde ne sont pas réactifs en milieu alcalin, c'est à dire dans les conditions de synthèse de résines résole.

Egalement, grâce à l'étude de la réactivité de composés modèles dérivés de ces trois précurseurs, nous avons présenté les principaux effets influençant la réactivité des précurseurs aldéhyde aromatiques et montré qu'il est nécessaire de protéger les fonctions hydroxy de ces précurseurs bio-sourcés afin d'améliorer la réactivité de leurs fonctions aldéhyde. De plus, nous avons montré que le formaldéhyde doit être substitué par des précurseurs aldéhyde aromatiques réactifs et difonctionnels. Cette méthode donne accès à des résines phénoliques sans formaldéhyde, polymérisables en plusieurs étapes, avec des propriétés de charbonnement supérieures à celles de la résine de référence Ablaphène RS101.

Enfin, nous avons étudié la réaction indésirable de Cannizzaro qui a lieu en parallèle de la réaction d'addition aldéhyde-phénol c'est-à-dire en parallèle de la réaction de polymérisation. Nous avons montré que cette réaction de polymérisation est prédominante sur cette réaction indésirable. Dans ces conditions, la réaction de Cannizzaro n'est pas problématique pour obtenir des résines phénoliques conformes au cahier des charges. Néanmoins, nous pourrons dans la suite de ce projet optimiser les quantités d'hydroxyde de sodium et d'aldéhyde par exemple afin de limiter cette réaction et optimiser les propriétés de charbonnement des résines.

#### **Conclusion**

Les précurseurs aldéhyde aromatiques issus des lignines, 4-hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde, sont des précurseurs aldéhyde intéressants pour notre application du fait de leur ressource abondante et bon marché, de leur non toxicité et de leur aromaticité. Cependant, la réactivité de ces précurseurs en synthèse de résines résole n'a jamais été décrite dans la littérature. Nous avons donc effectué cette étude et montré que ces composés ne sont pas réactifs vis-à-vis du phénol lors de la synthèse de résines résole. Ces précurseurs ne peuvent donc pas être utilisés tels quels pour substituer le formaldéhyde.

Nous avons également étudié d'autres précurseurs aldéhyde aromatiques commerciaux et montré que la fonctionnalisation des fonctions hydroxy des précurseurs 4-hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde améliore significativement leur réactivité lors de la synthèse de résines résole.

De plus, nous avons montré que les précurseurs aldéhyde aromatiques difonctionnels et réactifs donnent accès à des résines résole avec d'excellentes propriétés de charbonnement. Ces propriétés sont même

supérieures à celles de la résine de référence, Ablaphène RS101, et donc conformes au cahier des charges de l'entreprise. Cependant, les précurseurs dialdéhyde aromatiques réactifs étudiés sont issus de ressources fossiles et notre objectif est de substituer le formaldéhyde par des précurseurs aldéhyde issus de ressources renouvelables.

Etant donné qu'il n'existe pas actuellement de précurseur aldéhyde qui soit à la fois aromatique, réactif, difonctionnel et bio-sourcé, nous avons choisi de synthétiser de tels précurseurs à partir de ressources renouvelables et notamment à partir des composés 4-hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde. Nous décrivons ces réactions de synthèse dans le chapitre suivant.

### **Chapitre III:**

Synthèse de précurseurs aldéhyde aromatiques bio-sourcés innovants

#### **Introduction**

Nous avons présenté dans le chapitre précédent les composés aldéhyde bio-sourcés qui sont actuellement disponibles. Plusieurs composés aldéhyde tels que le furfural ou le glyoxal ont été étudiés en synthèse de résines phénoliques, ils sont très réactifs vis-à-vis du phénol et permettent de substituer le formaldéhyde pour la synthèse de résines phénoliques. Même si ces composés sont moins toxiques que le formaldéhyde, ils sont néanmoins classés CMR de catégorie 2. D'autres composés aldéhyde tels que le diméthoxyéthanal ou les composés aldéhyde aromatiques issus des lignines tels que le 4-hydroxybenzaldéhyde, la vanilline et le syringaldéhyde (Figure III.1) ne sont pas classés CMR mais nous avons montré que ces composés sont très peu réactifs vis-à-vis du phénol en conditions alcalines. Ainsi ces précurseurs non classés CMR ne sont pas des substituants du formaldéhyde intéressants pour la synthèse de résines phénoliques réticulées.

Etant donné que les composés aldéhyde bio-sourcés actuellement disponibles ne répondent pas au cahier des charges de notre projet, il est nécessaire d'en synthétiser de nouveaux à partir de ressources non toxiques et d'origine renouvelable. Nous avons montré dans le chapitre précédent que les précurseurs aldéhyde aromatiques difonctionnels et réactifs donnent accès à des résines résole avec d'excellentes propriétés de charbonnement. Notre objectif est donc de synthétiser de tels précurseurs aldéhyde à partir de ressources renouvelables.

Les méthodes de synthèses de composés aldéhyde couramment utilisées en synthèse organique sont l'oxydation sélective des fonctions alcool primaires<sup>87-91</sup> et l'ozonolyse des insaturations C=C suivie d'un traîtement réducteur. <sup>92,93</sup> Seulement, les substrats aromatiques bio-sourcés porteurs de fonctions alcool primaires et d'insaturations C=C sont très peu abondants. Par exemple, les alcools p-coumarylique (Figure III.2-a), coniférylique (Figure III.2-b) et sinapylique (Figure III.2-c), l'isoeugénol (Figure III.2-d) et l'eugénol (Figure III.2-e) peuvent être obtenus à partir de ressources renouvelables. Ces composés présentent une fonction alcool primaire et/ou une insaturation C=C et peuvent donc servir à la synthèse de composés aldéhyde. Les composés aldéhyde synthétisés à partir de ces substrats seraient monofonctionnels et auraient des structures proches de celles du 4-hydroxybenzaldéhyde, de la vanilline ou du syringaldéhyde; ils n'apporteraient donc pas ou peu d'avantage supplémentaire par rapport aux composés aldéhyde déjà disponibles.

Il est donc nécessaire d'utiliser d'autres méthodes de synthèse pour obtenir des précurseurs aldéhyde difonctionnels réactifs. Nous avons montré dans le chapitre II que la fonctionnalisation des fonctions hydroxy des précurseurs 4-hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde par un groupement méthyle améliore significativement la réactivité de leur fonction aldéhyde.

Notre stratégie est donc de fonctionnaliser les fonctions hydroxy de ces composés bio-sourcés par des groupements aldéhyde réactifs. De cette manière, les précurseurs aldéhyde obtenus seront à la fois aromatiques, difonctionnels et bio-sourcés et leurs deux fonctions aldéhyde seront réactives en synthèse de résines résole.

Ainsi, nous avons donc mis au point deux méthodes de fonctionnalisation de groupements aldéhyde sur des fonctions hydroxy aromatiques : une méthode de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques et une méthode de greffage de groupements aldéhyde aromatiques. Nous décrivons ces deux méthodes dans l'étude bibliographique suivante et présentons dans une seconde partie nos résultats de synthèse de précurseurs dialdéhyde aromatiques bio-sourcés.

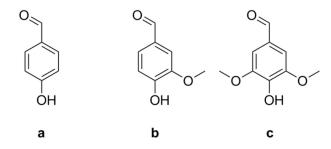


Figure III.1- Structures des composés aldéhyde aromatiques bio-sourcés : 4-hydroxybenzaldéhyde (a), vanilline (b) et syringaldéhyde (c).

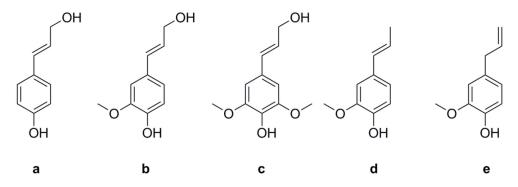


Figure III.2- Structures chimiques des composés alcool p-coumarylique (a), alcool coniférylique (b), alcool sinapylique (c), isoeugénol (d) et eugénol (e).

# I. <u>Etude bibliographique des méthodes de synthèse de</u> <u>composés dialdéhyde bio-sourcés par greffage de</u> <u>groupements aldéhyde</u>

# I.1. Synthèse de composés polyaldéhyde aromatiques bio-sourcés par greffage de groupements aldéhyde aliphatiques

Nous présentons dans cette partie la méthode de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques sur des composés phénoliques par fonctionnalisation et déprotection de groupements aldéhyde protégés. Dans une première sous-partie, nous décrivons les réactions de synthèse et de déprotection de fonctions aldéhyde protégées nommées acétal. Ensuite, nous présentons dans une seconde sous-partie une méthode de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques sur des composés phénoliques par l'intermédiaire de groupements acétal.

#### I.1.A. Les fonctions acétal : des fonctions aldéhyde protégées

Les fonctions aldéhyde sont des fonctions réactives couramment utilisées en chimie organique<sup>94</sup>. Du fait de leur réactivité, il est parfois nécessaire dans un schéma de synthèse organique d'effectuer une étape de protection/déprotection de la fonction aldéhyde afin d'éviter des réactions parasites. Les composés acétal sont des groupements protecteurs de fonctions aldéhyde intéressants : ils sont stables en conditions basiques, en conditions réductrices et en présence de composés électrophiles ou nucléophiles<sup>94</sup>. En particulier, ces fonctions aldéhyde protégées ne sont pas réactives vis-à-vis des composés phénoliques.

Les fonctions acétal peuvent se distinguer en deux catégories : les fonctions acétal cycliques et les fonctions acétal acycliques. Les fonctions acétal cycliques sont des fonctions aldéhyde protégées par des composés dialcool et les fonctions acétal acycliques sont protégées par des composés monoalcool. Par exemple, les fonctions 1,3-dioxolane sont des fonctions aldéhyde protégées par l'éthylène glycol et les fonctions diéthyl acétal sont des fonctions aldéhyde protégées par l'éthanol (Schéma III.1).

Les composés acétal sont synthétisés par addition de composés alcool sur des fonctions aldéhyde en présence de catalyseur (Schéma III.1). Le catalyseur est souvent un acide tel que l'acide chlorhydrique<sup>95</sup>, l'acide sulfurique<sup>96,97</sup> ou l'acide para-toluène sulfonique (APTS)<sup>94</sup>. Ces réactions ont lieu à des températures comprises entre 25 et 111°C <sup>94</sup> et donnent lieu à la formation d'eau. Afin d'optimiser les rendements de synthèse de ces composés acétal, des systèmes de retraits en continu de l'eau formée ont été développés.

Par exemple, l'eau peut être retirée grâce à une distillation azéotropique eau-toluène avec un montage Dean-Stark<sup>94</sup>. Des composés déshydratants tels que le triméthylorthoformate peuvent également être utilisés pour retirer l'eau formée<sup>94</sup>.

La réaction de déprotection a généralement lieu par hydrolyse des fonctions acétal en présence de catalyseur acide ou oxydant (Schéma III.1). Les catalyseurs acide couramment utilisés sont l'acide chlorhydrique<sup>98</sup>, l'acide trifluoroacétique<sup>99</sup>, l'acide acétique<sup>100</sup> et l'APTS<sup>101</sup>. Lorsque les composés acétal sont porteurs d'autres fonctions sensibles aux conditions acides telles que des fonctions alcool, il est intéressant d'utiliser des catalyseurs oxydants tels que le cerium ammonium nitrate<sup>102,103</sup> ou le diiode<sup>104</sup> pour déprotéger sélectivement les fonctions acétal sans dégrader ces autres fonctions sensibles. Par ailleurs les fonctions acétal cycliques sont plus stables en conditions acides et oxydantes que les composés acétal acycliques<sup>105</sup>. Cela signifie que les réactions de déprotection des composés acétal acycliques ont lieu dans des conditions de réaction plus douces que celles des composés acétal cycliques.

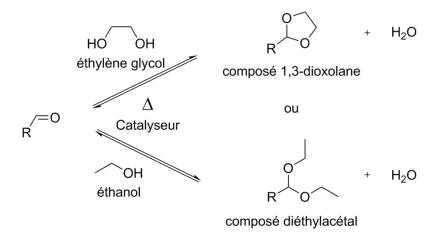


Schéma III.1- Réaction de protection et déprotection de composé aldéhyde en composé 1,3-dioxolane ou diéthyl acétal (R : substituant alkyle ou aromatique).

### I.1.B. Greffage de groupements aldéhyde aliphatiques sur des composés phénoliques par fonctionnalisation et déprotection de groupement acétal

La fonctionnalisation de groupement acétal sur des fonctions phénoliques par réaction de Williamson suivie d'une étape de déprotection de la fonction acétal en fonction aldéhyde est une méthode de synthèse de composés aldéhyde (Schéma III.2). En particulier, cette méthode donne accès en deux étapes à des composés aromatiques porteurs de fonctions aldéhyde aliphatiques. Suivant le composé acétal utilisé, cette méthode ajoute n+1 atomes de carbone aliphatique sur le composé phénolique (Schéma III.2). Ainsi, pour synthétiser des précurseurs aldéhyde avec de hautes densités aromatiques, il est nécessaire d'utiliser des composés acétal avec de faibles valeurs de n, idéalement n=1 ou 2.

Schéma III.2- Méthode de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques par fonctionnalisation et déprotection de composés acétal  $(R_1, R_2 : substituants, n : nombre entier)$ .

Des réactions de fonctionnalisation et/ou de déprotection de composé acétal sur des composés phénoliques ont déjà été décrites dans la littérature. Elles mettent en jeu des réactifs acétal bromés de type :

- éthyl acétal cyclique (n=2), le 2-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane (Figure III.3-a).
- méthyl acétal cyclique (n=1), le 2-(bromométhyl)-1,3-dioxolane (Figure III.3-b).
- méthyl acétal acyclique (n=1), le 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane (Figure III.3-c).

Figure III.3- Structures des composés 2-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane (a), 2-(bromométhyl)-1,3-dioxolane (b) et 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane (c).

Ces trois composés sont avantageusement non classés CMR et donc conformes à notre cahier des charges. Ils sont néanmoins issus de ressources pétrolières. Lorsqu'ils sont utilisés pour fonctionnaliser des composés aldéhyde aromatiques bio-sourcés, ils permettent donc de synthétiser des précurseurs aldéhyde partiellement bio-sourcés.

Nous présentons les informations décrites dans la littérature relatives aux réactions de fonctionnalisation et/ou de déprotection de ces trois composés dans les sous-parties suivantes :

#### I.1.B.a. Composé éthyl acétal cyclique (n=2)

Chapuis et al.<sup>100</sup> ont synthétisé un composé aldéhyde aromatique à partir du réactif éthyl acétal cyclique 2-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane. Ils ont fait réagir du 4-n-butylphénol avec un excès de 2-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane dans l'acétone à reflux avec du carbonate de potassium dans le milieu par une réaction de substitution nucléophile. Ce carbonate de potassium permet de déprotonner la fonction phénol en phénolate, ce qui améliore sensiblement sa réactivité nucléophile et permet de synthétiser en 15h le produit acétal cyclique aromatique avec un rendement de 91% (Schéma III.3).

OH 
$$K_2CO_3$$
, Acétone  $15h$ , reflux  $(56^{\circ}C)$ 

4-n-butylphénol 2-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane

2-(2-(4-n-butylphénoxy)éthyl)-1,3-dioxolane

#### Schéma III.3- Réaction de fonctionnalisation du 4-n-butylphénol par le 2-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane.

Ce composé est ensuite déprotégé en milieu acide acétique/eau à 45°C pendant 5h pour donner le produit aldéhyde aromatique attendu (Schéma III.4). Ils ne mentionnent pas le rendement de cette réaction de déprotection. Ce composé aldéhyde est ensuite utilisé pour la synthèse de composés organiques à applications thérapeutiques. Egalement, David et al. <sup>98</sup> ont mis au point au sein de notre laboratoire une méthode de déprotection de composés éthyl acétal cyclique phosphonés pour la synthèse de matériaux ignifugeants. Cette méthode consiste à effectuer quantitativement l'hydrolyse de la fonction acétal cyclique à 40°C dans un mélange de tétrahydrofurane et d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentrée à 1 mol/L (Schéma III.5). L'acide chlorhydrique est un acide plus fort que l'acide acétique. Cette méthode de déprotection appliquée aux composés alkyl acétal cyclique phosphonés est rapide, quantitative en 4h de réaction et sans formation de produits indésirables <sup>98</sup>.

Schéma III.4- Réaction de déprotection en milieu acide du composé 4-n-butylphénol-éthyldioxolane en aldéhyde.

$$O \rightarrow PO_3Et_2$$
  $O \rightarrow PO_3Et_2$   $O \rightarrow PO_3Et_2$ 

Schéma III.5- Réaction de déprotection en milieu acide de composés éthyl acétal cycliques phosphonés.

#### I.1.B.b. Composé méthyl acétal cyclique (n=1)

Par ailleurs, Vigano et al. ont synthétisé un composé méthyl acétal cyclique aromatique par substitution nucléophile du guaiacol sur le 2-bromométhyl-1,3-dioxolane<sup>106</sup> (Schéma III.6). Cette synthèse a lieu en 24 h

à reflux du solvant 1-méthoxy-propan-2-ol c'est-à-dire à 118°C au lieu de 56 °C dans le cas du composé 4-n-butylphénol-éthyldioxolane. Nous pouvons supposer que ce composé bromométhyl acétal cyclique est moins réactif que le composé bromoéthyl acétal cyclique vis-à-vis des fonctions phénoliques. Ce composé méthyl acétal aromatique est obtenu avec un rendement de 84%. Il est ensuite directement utilisé, sans étape de déprotection en composé aldéhyde, lors de réactions organiques successives, pour la synthèse d'un composé à applications thérapeutiques.

Schéma III.6- Réaction de fonctionnalisation du guaiacol par le 2-(bromométhyl)-1,3-dioxolane.

#### I.1.B.c. Composé méthyl acétal acyclique (n=1)

Enfin, Nelson et al<sup>107</sup> ont greffé une fonction aldéhyde aliphatique sur un composé phénolique, le 2,6-diméthylphénol par fonctionnalisation et déprotection d'un composé bromométhyl acétal acyclique, le 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane (Schéma III.7). La première étape de fonctionnalisation est effectuée à 130°C pendant 24h dans le solvant N,N-diméthylformamide (DMF) en présence d'une suspension de carbone de potassium (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Le rendement de synthèse du composé aromatique méthyl acétal acyclique obtenu est de 56%. Nous pouvons donc supposer que cette réaction de fonctionnalisation nécessite de hautes températures et de longs temps de réaction. Ce composé acétal est ensuite déprotégé en aldéhyde par réaction d'hydrolyse de la fonction acétal dans un mélange d'acétone et d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) concentrée à 2 mol/L, à 60°C pendant 15 min. A l'issue de cette réaction, le composé aldéhyde attendu est isolé avec un faible rendement de 40%. Le rendement de synthèse de ce composé aldéhyde en deux étapes est de 22%; ce rendement est faible. Les auteurs ne précisent pas si les réactions de fonctionnalisation et de déprotection sont totales ou non, ce rendement de synthèse doit probablement pouvoir être optimisé. Ce composé aldéhyde est ensuite utilisé pour synthétiser des composés à applications thérapeutiques.

Schéma III.7- Réaction de greffage de groupement aldéhyde aliphatique sur le 2,6-diméthylphénol par le 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane<sup>107</sup>.

#### I.1.C. Conclusion

Nous avons donc identifié une méthode de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques en deux étapes sur des composés phénoliques grâce à trois composés bromoacétal : le 2-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane, le 2-(bromométhyl)-1,3-dioxolane et le 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane. Nous avons besoin d'étudier et d'optimiser ces réactions de greffage grâce à un composé phénolique modèle, par exemple le phénol. Cette étude modèle nous permettra ensuite de sélectionner un ou plusieurs composés acétal pour greffer des groupements aldéhyde aliphatiques sur les composés aldéhyde aromatiques bio-sourcés.

Selon le composé bromoalkyl acétal utilisé, méthyl ou éthyl, le groupement aldéhyde fonctionnalisé sera de type éthanal ou propanal. En plus d'une fonction aldéhyde, ces groupements apportent un ou deux atomes de carbone aliphatiques supplémentaires. Ces atomes de carbone aliphatiques peuvent nuire aux propriétés de charbonnement des résines. Néanmoins, les fonctions aldéhyde aliphatiques sont particulièrement réactives vis-à-vis des composés phénoliques et généralement plus réactives que les fonctions aldéhyde aromatiques. Cette méthode de greffage donnera donc accès à des précurseurs biosourcés disposant à la fois d'une fonction aldéhyde aromatique et d'une fonction aldéhyde aliphatique, toutes les deux réactives. La réactivité des précurseurs aldéhyde est normalement bénéfique pour les propriétés de charbonnement des résines, il conviendra donc d'étudier l'influence des groupements aldéhyde aliphatiques sur ces propriétés.

Enfin, cette méthode n'a jamais été utilisée pour synthétiser des précurseurs de résines phénoliques et n'a d'ailleurs **jamais été utilisée sur les composés aldéhyde aromatiques bio-sourcés**. Cette méthode est donc **innovante** pour notre application

# I.2. Synthèse de composés dialdéhyde aromatiques bio-sourcés par greffage de groupements aldéhyde aromatiques

#### I.2.A. Réactions de substitution nucléophile aromatique

Les composés aromatiques fonctionnalisés par un ou des atomes de fluor sont des composés réactifs en réactions de substitution nucléophile aromatique (Schéma III.8). L'atome de fluor est un excellent groupement partant en raison de la forte polarisation de la liaison carbone aromatique-fluor<sup>108</sup>. Cette polarisation est accentuée lorsque ce cycle aromatique dispose d'un ou plusieurs groupements électro-attracteurs situés en position ortho ou para de l'atome de fluor. Ces groupements électro-attracteurs peuvent être des fonctions cyano, nitro ou aldéhyde par exemple. Ainsi un composé nucléophile tel qu'un composé phénolate, c'est-à-dire un composé phénol sous forme basique, peut substituer l'atome de fluor de ces composés aromatiques fluorés. Cette réaction a lieu en plusieurs étapes (Schéma III.8) et l'étape limitante de cette réaction est la formation de l'intermédiaire réactionnel nommé complexe σ ou complexe de Meisenheimer.<sup>109</sup>

En particulier, cette réaction est utilisée pour la synthèse du matériau PolyEther Ether Ketone (PEEK). Le PEEK est obtenu par réaction entre un composé aromatique difluoré, le 4,4'-difluorobenzophénone, et un composé aromatique dihydroxylé, l'hydroquinone, en présence d'une base tel que le carbonate de potassium et à des hautes températures comprises entre 130 et 150°C (Schéma III.9). La présence de base permet de transformer les fonctions phénol et en fonctions phénolate, ceci augmente sensiblement la nucléophilie des fonctions phénoliques et donc leur réactivité pour les réactions de substitution nucléophile aromatique. Ce polymère est fortement aromatique et ses motifs constitutifs sont liés entre eux par des liaisons aryl-aryl éther. Ces deux caractéristiques confèrent au PEEK d'excellentes propriétés de stabilité chimique et thermique<sup>110</sup>. La température de dégradation à 5% massique du PEEK est de 580°C<sup>111</sup> et le taux de résidus à 900°C sous atmosphère d'azote est de 40%<sup>111</sup>, ce qui est élevé pour un polymère organique.

$$Nu^{-} + \bigvee_{R}^{F} \bigvee_{R}^{Nu} \bigvee_{R}^{Nu} \bigvee_{R}^{F} \bigvee_{R}^{Nu} \bigvee_{R}^{F} \bigvee_{R}^{Nu} \bigvee_{$$

Schéma III.8- Mécanisme de substitution nucléophile aromatique 108 (Nu: nucléophile, R: substituant du cycle aromatique).

Schéma III.9- Réaction de synthèse du PolyEther Ether Ketone (PEEK)<sup>110</sup>.

#### I.2.B. Réactions de greffage de groupements aldéhyde aromatiques

Cette réaction de substitution nucléophile aromatique a déjà été utilisée pour greffer des groupements benzaldéhyde sur des fonctions hydroxy aromatiques grâce au composé commercial 4-fluorobenzaldéhyde (Schéma III.10). Comme la plupart des composés aldéhyde aromatiques, **le 4-fluorobenzaldéhdye n'est pas classé CMR** et peut donc être utilisé dans le cadre de notre projet. Il est issu de ressources pétrolières. Lorsqu'il est utilisé pour fonctionnaliser des précurseurs aldéhyde aromatiques bio-sourcés, il permet donc d'obtenir des précurseurs aldéhyde difonctionnels seulement partiellement bio-sourcés.

Cette méthode est néanmoins intéressante dans le cadre de notre projet car elle donne accès à des composés aldéhyde avec de hautes densités aromatiques et disposant de liaisons aryl-aryl éther stables thermiquement. Koyama et al. ont synthétisé le 4-phénoxybenzaldéhyde par réaction du phénol sur le 4fluorobenzaldéhyde avec un rendement de 76% <sup>112</sup>. Ils utilisent le carbonate de potassium en suspension comme base, sous atmosphère d'azote et à reflux du N,N-diméthylacétamide (DMAc) c'est-à-dire à 166°C environ. Le 4-fluorobenzaldéhyde présente un groupement électro-attracteur, une fonction aldéhyde, en position para de l'atome de fluor. Cette fonction aldéhyde améliore la réactivité de ce composé pour les réactions de substitution nucléophile aromatique (SNAr) : grâce à son effet électro-attracteur, la fonction aldéhyde augmente la polarisation de la liaison carbone-fluor et stabilise l'intermédiaire complexe  $\sigma^{113}$ . Tripathi et al. ont également utilisé cette méthode sur le phénol pour synthétiser le 4phénoxybenzaldéhyde. Le phénol réagit sur le 4-fluorobenzaldéhyde en présence de carbonate de potassium, sous atmosphère d'azote, dans le solvant N,N-diméthylformamide (DMF) à reflux, c'est-à-dire à 152°C environ, pendant 18h (Schéma III.10)<sup>114</sup>. Ce produit 4-phénoxybenzaldéhyde est ensuite utilisé pour la synthèse de composés à applications thérapeutiques<sup>114</sup>. L'ion fluorure généré par cette réaction forme alors du fluorure de potassium, ce sel est soluble dans l'eau ; il peut donc être retiré quantitativement par lavage à l'eau. Ces informations indiquent que cette réaction de fonctionnalisation nécessite de hautes températures pour avoir lieu.

Schéma III.10- Réaction de synthèse du 4-phénoxybenzaldéhyde par substitution nucléophile aromatique du phénol sur le 4-fluorobenzaldéhyde <sup>112</sup>.

Gawronski et al.<sup>115</sup> ont aussi effectué cette réaction de fonctionnalisation sur le composé bio-sourcé 4-hydroxybenzaldéhyde afin de synthétiser le composé aldéhyde aromatique difonctionnel 4,4'-oxybisbenzaldehyde (Schéma III.11). La réaction est également effectuée à reflux d'un solvant à hautes températures d'ébullition, le diméthylacétamide (DMAc) c'est-à-dire à 165°C. Le 4-hydroxybenzaldéhyde réagit en quantité stœchiométrique avec le 4-fluorobenzaldéhyde et en suspension de carbonate de potassium anhydre. Le produit dialdéhyde aromatique est obtenu pur avec un rendement de 88%, ils ne précisent pas la durée de la réaction. Ils font ensuite réagir ce produit avec des composés amine pour des applications de chimie organique. Bien que cette réaction de fonctionnalisation ait été décrite avec le 4-hydroxybenzaldéhyde, à notre connaissance, il n'y a aucune information dans la littérature relative à la fonctionnalisation de la vanilline et du syringaldéhyde avec cette méthode.

$$K_2CO_3$$
 (1.2 éq.), DMAc reflux (165°C)

1 éq. 1 éq. 4-fluorobenzaldéhyde 4-phénoxybenzaldéhyde Rendement = 88%

Schéma III.11- Réaction de synthèse du 4,4'-oxybisbenzaldehyde par substitution nucléophile aromatique du 4-hydroxybenzaldéhyde sur le 4-fluorobenzaldéhyde. 115,116

#### I.2.C. Conclusion

Cette méthode de greffage de groupements aldéhyde aromatiques est particulièrement intéressante pour notre application, elle donne accès à des précurseurs aldéhyde avec de hautes densités aromatiques et en

une seule étape. De plus, ces précurseurs sont constitués de liaisons aryl-aryl éther, ces liaisons présentent, comme dans l'exemple du PEEK, d'excellentes propriétés de stabilité thermique. L'aromaticité ainsi que les liaisons aryl-aryl éther de ces précurseurs sera potentiellement bénéfique pour la synthèse de résines phénoliques bio-sourcées avec de hautes propriétés de charbonnement et de stabilité thermique. Nous avons montré que cette méthode de fonctionnalisation a déjà été décrite dans la littérature sur le composé bio-sourcé 4-hydroxybenzaldéhyde. En revanche, à notre connaissance, elle n'a jamais été décrite sur les autres composés issus des lignines, la vanilline et le syringaldéhyde. Enfin, à notre connaissance cette méthode n'a jamais été utilisée pour synthétiser des précurseurs de résines phénoliques. Elle est donc innovante pour notre application.

#### I.3. Conclusion de l'étude bibliographique

Nous avons décrit dans cette étude bibliographique deux méthodes de greffage de groupements aldéhyde sur des composés phénoliques.

La première méthode permet de greffer des fonctions aldéhyde aliphatiques que nous supposons très réactives vis-à-vis des composés phénoliques. Néanmoins, cette méthode met en jeu deux étapes de réaction. Egalement, les groupements aldéhyde fonctionnalisés présentent un ou deux carbones aliphatiques autres que ceux des fonctions aldéhyde. Ces carbones aliphatiques peuvent nuire à la densité aromatique des résines phénoliques sans formaldéhyde et donc à leur propriétés de charbonnement. L'influence de cette composition en carbones aliphatiques sur les propriétés des résines devra être étudiée dans la suite de ce projet.

La seconde méthode permet de greffer des groupements aldéhyde aromatiques. Elle nécessite une seule étape de réaction contrairement à la première méthode. De plus elle donne accès à des précurseurs aldéhyde avec de très hautes compositions en carbones aromatiques. Nous supposons donc que les résines synthétisées à partir des précurseurs obtenus avec cette méthode présenteront de hautes densités aromatiques et donc d'excellentes propriétés de charbonnement.

Grâce à cette étude bibliographique, nous allons tout d'abord mettre au point les conditions de réaction de greffage de groupement aldéhyde sur un composé phénolique modèle, le phénol. Une fois ces conditions de réaction mises au point, nous les utiliserons sur les composés aldéhyde aromatiques issus des lignines, le 4-hydroxybenzaldéhyde, la vanilline et le syringaldéhyde, afin de synthétiser des **précurseurs aldéhyde aromatiques**, difonctionnels bio-sourcés et réactifs.

A notre connaissance, ces deux méthodes de fonctionnalisation ont déjà été utilisées pour des applications de chimie organique mais jamais pour la synthèse de précurseurs de résines phénoliques. **Ces travaux seront donc innovants pour notre application.** 

### II. <u>Synthèse de composés dialdéhyde bio-sourcés par</u> greffage de groupements aldéhyde sur des composés aldéhyde aromatiques bio-sourcés

Nous décrivons dans cette partie nos résultats de synthèse de précurseurs aldéhyde modèles et bio-sourcés avec les deux méthodes de greffage de groupements aldéhyde que nous venons de présenter dans l'étude bibliographique. Cette partie se divise en deux sous-parties respectives à ces deux méthodes de greffage.

### II.1. Synthèse de composés dialdéhyde aromatiques bio-sourcés par greffage de groupements aldéhyde aliphatiques

Comme nous venons de le voir dans l'étude bibliographique, il existe différents composés bromoalkyl acétal pouvant être fonctionnalisés sur des composés phénoliques. Nous cherchons à synthétiser des précurseurs aldéhyde avec de hautes densités aromatiques, c'est-à-dire des précurseurs présentant une grande proportion de carbones aromatiques et un minimum de carbones aliphatiques. Ainsi nous nous intéressons dans le cadre de ce projet à la fonctionnalisation et la déprotection de composés bromométhyl et bromoéthyl acétal.

Afin de mettre au point les conditions de réaction et de sélectionner un composé bromoalkyl acétal adapté à notre application, nous avons tout d'abord étudié ces réactions de fonctionnalisation et de déprotection de groupements alkyl acétal sur un composé phénolique modèle, le phénol. A la vue des résultats de cette étude modèle, nous sélectionnons dans une deuxième partie une méthode de fonctionnalisation et nous l'utilisons sur des composés phénoliques bio-sourcés et non classés CMR pour synthétiser les précurseurs aldéhyde aromatiques polyfonctionnels et bio-sourcés.

#### II.1.A. Etude modèle

Cette étude modèle se divise en deux parties, nous étudions dans un premier temps les réactions de fonctionnalisation de groupements alkyl acétal et dans un second temps les réactions de déprotection des fonctions acétal en fonctions aldéhyde. Dans chacune de ces parties, nous décrivons, en trois sous-parties respectives, les réactions de fonctionnalisation et de déprotection de groupements éthyl acétal cyclique, méthyl acétal cyclique et méthyl acétal acyclique.

#### II.1.A.a. Réactions de fonctionnalisation

#### II.1.A.a.i. Composé éthyl acétal cyclique (n=2)

La réaction de fonctionnalisation de groupements éthyl acétal cyclique (n=2) a tout d'abord été étudiée sur un composé hydroxyaromatique modèle, le phénol. Nous utilisons le mode opératoire présentée par Chapuis et al. 100, la réaction a lieu à reflux de l'acétone (56°C) avec un excès de réactif bromoéthyl acétal cyclique, le 2-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane, et de carbonate de potassium en suspension (Schéma III.12). L'avancement de la réaction a été suivi par analyse RMN 1H du mélange réactionnel (Figure III.4), la conversion du phénol en 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane est totale après 47h de réaction à 56°C. Le produit est isolé avec un rendement de 85% (Figure III.5). La réaction de fonctionnalisation de groupement éthyl acétal sur des composés phénoliques est donc mise au point, ce produit éthyl acétal cyclique modèle sera ensuite utilisé pour étudier sa réaction de déprotection en composé aldéhyde.

Br 
$$2$$
-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane  $2$  éq.  $1$  éq.  $K_2CO_3$  (2 éq.)  $A$ -Cétone, reflux (56°C),  $A$ 7h  $A$ 7

Schéma III.12- Réaction de synthèse du composé 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane.

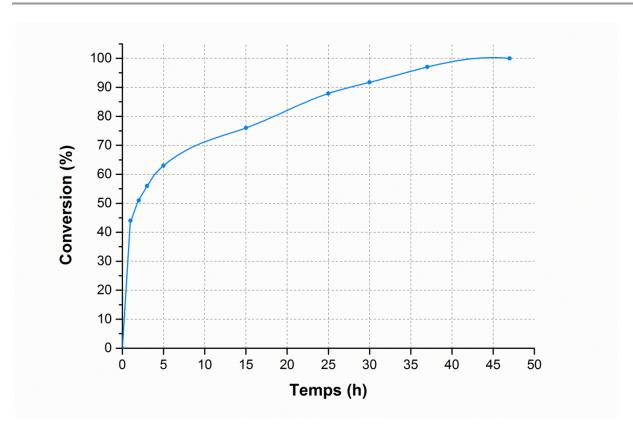


Figure III.4- Suivi cinétique de la réaction de synthèse du 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane à reflux de l'acétone (56°C).

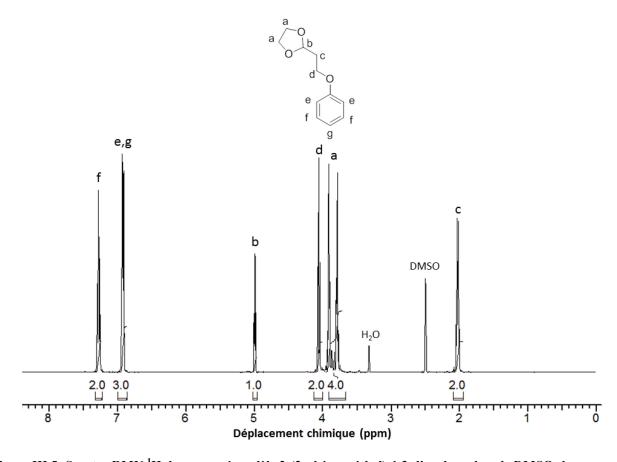


Figure III.5- Spectre RMN <sup>1</sup>H du composé modèle 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

#### II.1.A.a.ii. Composé méthyl acétal cyclique (n=1)

La réaction de fonctionnalisation modèle de groupement méthyl acétal cyclique a également été étudiée avec le phénol. Dans un premier temps, nous avons utilisé les conditions opératoires de la réaction de fonctionnalisation de 2-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane (n=2), sur le phénol en remplaçant le 2-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane (n=2) par le 2-bromométhyl-1,3-dioxolane (n=1). Le milieu réactionnel est constitué de phénol, d'un excès de 2-bromométhyl-1,3-dioxolane et de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Le milieu est placé à reflux de l'acétone (T=56°C) pendant 15h. A l'issue de ces 15h, la réaction de fonctionnalisation n'a pas lieu dans ces conditions alors que dans le cas précédent de fonctionnalisation de composé éthyl acétal cyclique la conversion du phénol est de 76% en 15h. Nous supposons que dans le cas du composé 2-bromométhyl-1,3-dioxolane, le carbone électrophile en position alpha du brome subit une gêne stérique due à la fonction acétal cyclique plus importante que dans le cas du composé 2-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane. Cette gêne stérique nuit à la réactivité du composé bromométhyl acétal cyclique et la réaction de fonctionnalisation de groupement méthyl acétal cyclique requiert donc des conditions de réaction plus dures que celle des groupements éthyl acétal cyclique.

La même réaction a été effectuée à des températures supérieures en remplaçant l'acétone par l'acétonitrile. A reflux de l'acétonitrile c'est-à-dire à 82°C, cette réaction a bien lieu. Néanmoins, cette réaction est lente; en 42h la conversion du phénol en 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane est seulement de 55% (Figure III.6). Cette réaction modèle nécessite donc des temps de réaction d'environ 7 jours pour être totale alors que la fonction hydroxy du phénol présente une excellente réactivité nucléophile et subit un faible encombrement stérique comparativement à des composés phénoliques bio-sourcés tels que la vanilline. Il est donc nécessaire d'optimiser les conditions de réaction pour améliorer ces cinétiques.

Dans la littérature, Vigano et al. <sup>106</sup> présentent la réaction de substitution nucléophile du guaiacol sur le 2-bromométhyl-1,3-dioxolane. Cette réaction a lieu à reflux du solvant 1-méthoxy-2-propanol c'est-à-dire à 121°C. Le 1-méthoxy-2-propanol présente une fonction alcool secondaire, nous souhaitons éviter toute réaction parasite avec cette fonction nucléophile. Ainsi, nous avons étudié cette réaction avec un autre solvant à haute température d'ébullition couramment utilisé pour les réactions de substitution nucléophile : le N,N-diméthylformamide (DMF). A 110°C dans le DMF, cette réaction de synthèse a bien lieu mais nous avons aussi observé par analyse RMN <sup>1</sup>H du mélange réactionnel la formation d'un produit secondaire qui consomme le réactif bromométhyl acétal. Suite aux analyses RMN <sup>1</sup>H du mélange réactionnel, nous supposons que ce produit secondaire est un composé acétal mais nous n'avons pas réussi à identifier sa structure chimique exacte.

Le butyronitrile est un solvant non classé CMR et présente une température d'ébullition de 117°C. Nous avons effectué la réaction de synthèse du 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane à reflux du butyronitrile

(Schéma III.13) et nous n'observons pas la formation de ce produit secondaire. La réaction de synthèse du produit est plus rapide par rapport à celle effectuée à reflux de l'acétonitrile (T=82°C). En 42h de réaction à reflux de l'acétonitrile, la conversion du phénol est seulement de 55% alors qu'elle est de 93% en 39h à reflux du butyronitrile (Figure III.6). La réaction est quantitative après 54h de réaction et le produit 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane est isolé sans produit secondaire, avec un rendement de 88% (Figure III.7). La réaction de fonctionnalisation de groupement méthyl acétal cyclique sur des composés phénoliques est donc mise au point, ce produit modèle sera par la suite utilisé pour étudier sa réaction de déprotection en composé aldéhyde.

Schéma III.13- Réaction de synthèse du composé 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane.

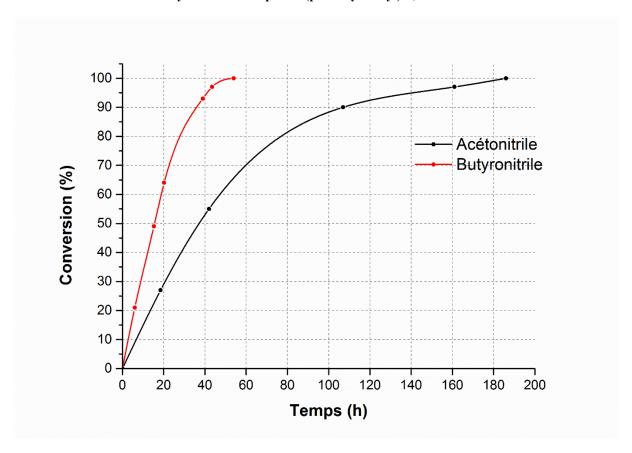


Figure III.6- Suivi cinétique de la réaction de synthèse du 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane à reflux de l'acétonitrile (T=82°C) ou du butyronitrile (T=117°C).

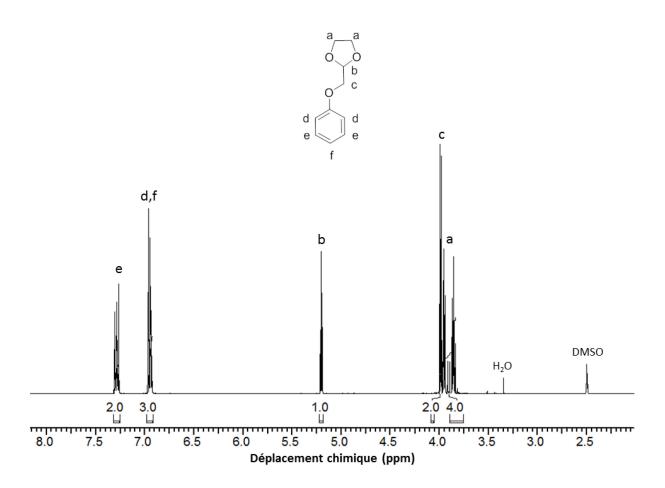


Figure III.7- Spectre RMN <sup>1</sup>H du produit 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

#### *II.1.A.a.iii. Composé méthyl acétal acyclique (n=1)*

Les conditions opératoires de synthèse du produit méthyl acétal cyclique modèle, le 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane (Schéma III.13), ont été utilisées avec le réactif 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane pour synthétiser le produit méthyl acétal acyclique modèle, le 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane (Schéma III.14). La cinétique de cette réaction diminue fortement à partir de 20h (Figure III.8), ainsi la réaction est quantitative en 136h (≈6j). Cette réaction de fonctionnalisation est longue malgré l'utilisation de températures de réaction élevées. Nous supposons que les deux groupements éthyl du réactif 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane imposent de la gêne stérique autour du carbone en alpha du brome et ralentissent donc cette réaction.

Néanmoins, le produit acétal acyclique modèle est obtenu sans produit secondaire et isolé avec un rendement de 85% (Figure III.9). Ainsi la réaction de fonctionnalisation de groupement méthyl acétal acyclique sur des composés phénoliques est donc mise au point, le produit méthyl acétal acyclique modèle sera ensuite utilisé pour étudier sa réaction de déprotection en composé aldéhyde.

Schéma III.14- Réaction de synthèse du composé 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane.

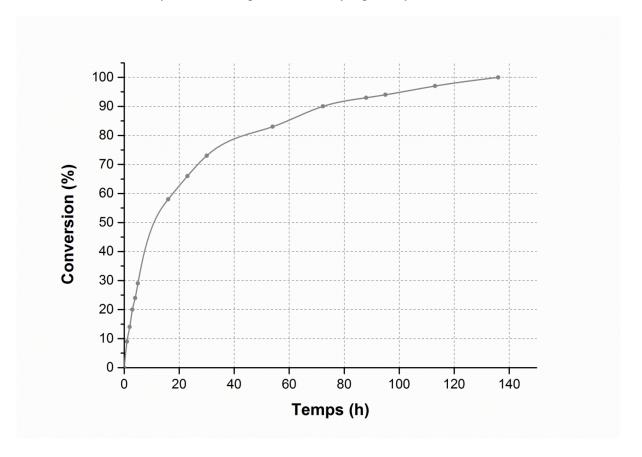


Figure III.8- Suivi cinétique de la réaction de synthèse du 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane à reflux du butyronitrile (T=117°C).

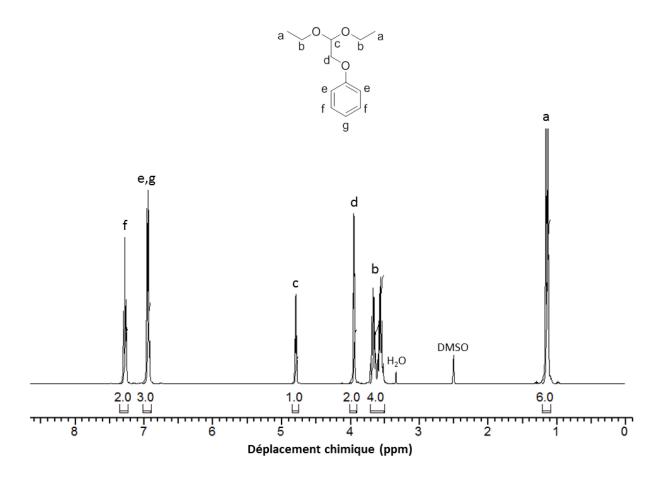


Figure III.9- Spectre RMN <sup>1</sup>H du produit 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

#### II.1.A.b. Réactions de déprotection

Après avoir décrit les réactions de fonctionnalisation du composé phénolique modèle par différents groupements acétal, nous nous intéressons dans cette partie aux réactions de déprotection de ces composés acétal en composés aldéhyde.

#### II.1.A.b.i. Composé éthyl acétal cyclique (n=2)

La réaction de déprotection du composé éthyl acétal cyclique modèle, 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane, a été étudiée dans un premier temps. L'hydrolyse des fonctions acétal en présence d'acides tels que l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique est couramment utilisée pour déprotéger ces fonctions acétal compte tenu du faible coût et de l'efficacité de ces catalyseurs.

Nous avons tout d'abord utilisé un mode opératoire de déprotection précédemment mis au point au sein de notre laboratoire pour déprotéger quantitativement des composés éthyl acétal cyclique phosphonés<sup>98</sup>.

Cette méthode met en jeu un acide fort, l'acide chlorhydrique, en solvant tétrahydrofurane (THF), à 40°C. Cependant, en appliquant cette méthode au composé modèle 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane, nous observons par analyse RMN <sup>1</sup>H du mélange réactionnel que cette réaction n'a pas lieu à 40°C. En revanche, à 60°C, la réaction de déprotection a bien lieu. Contrairement aux composés éthyl acétal cyclique phosphonés, les composés éthyl acétal cycliques aromatiques nécessitent des conditions de réaction plus dures, c'est à dire des températures de réaction supérieures à 40°C, pour être déprotégés. Néanmoins, l'hydrolyse ne forme pas seulement le produit 3-phénoxypropanal attendu mais aussi des produits indésirables tels que le phénol et l'acroléine (Schéma III.15). La formation du 3-phénoxypropanal et du phénol a été quantifiée par RMN <sup>1</sup>H à différents temps de réaction (Figure III.10). A t=1h, environ 70% molaire du réactif acétal est converti en aldéhyde, la réaction est rapide. Le milieu réactionnel présente alors à cet instant environ 13% molaire de phénol et 17% molaire de réactif acétal. Après t=1h, la composition en 3-phénoxypropanal décroit alors que la composition en phénol croit. A t=5h, la proportion molaire de phénol dans le milieu réactionnel atteint environ 68%. La déprotection quantitative du 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane en 3-phénoxypropanal n'est donc pas accessible dans ces conditions.

Schéma III.15- Réaction de déprotection du composé 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane par hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique.

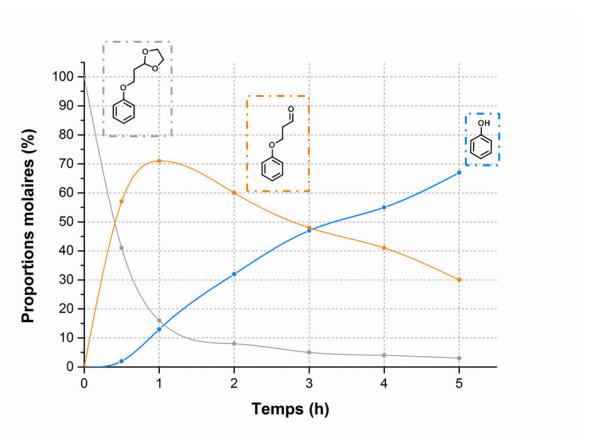


Figure III.10- Suivi cinétique des proportions molaires des différents composés aromatiques présents dans le milieu réactionnel en fonction du temps lors de la réaction de déprotection du 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane en milieu acide chlorhydrique.

Egalement, ces résultats suggèrent que le produit aldéhyde attendu est, une fois formé, dégradé en phénol et en acroléine. La réaction indésirable en jeu est une réaction d'élimination (Schéma III.16) donnant lieu au clivage de la fonction éther. Cette réaction est favorisée par quatre effets concomitants : (i) le groupement phénol est un bon groupement partant, (ii) le proton en position béta de la fonction aldéhyde est labile du fait de la réactivité de la fonction aldéhyde, (iii) l'acide fort présent dans le milieu réactionnel est un catalyseur des réactions d'élimination, (iv) l'acroléine est stabilisée par sa délocalisation électronique. Ces trois effets rendent cette liaison aryl-alkyl éther instable chimiquement dans ces conditions expérimentales. Ainsi, la réaction de déprotection de ce composé acétal modèle ne peut pas avoir lieu quantitativement dans ces conditions. De plus, l'acroléine générée comme produit indésirable pose des problèmes de toxicité. L'acroléine est un composé classé CMR, volatile et lacrymogène.

La sensibilité du groupement propanal à cette réaction d'élimination est donc problématique pour effectuer quantitativement la réaction de synthèse du composé modèle mais également problématique pour notre application. En effet, les synthèses de résines résole sont effectuées à des températures situées entre 80 et 130°C et en catalyse alcaline. Les composés alcalins catalysent également les réactions

d'élimination<sup>117</sup>, les composés aldéhyde aromatiques tels que le composé modèle 3-phénoxypropanal se dégraderont donc en acroléine durant les synthèses de résines phénoliques.

Il est donc nécessaire de synthétiser des précurseurs aldéhyde avec des structures chimiques stables dans ces conditions de réaction, nous décrivons dans la partie suivante la réaction de déprotection du composé modèle méthyl acétal cyclique en 2-phénoxyacétaldehyde.

Schéma III.16- Réaction d'élimination du produit 3-phénoxypropanal en milieu acide chlorhydrique

#### II.1.A.b.ii. Composé méthyl acétal cyclique (n=1)

Après avoir étudié la réaction de déprotection du composé modèle éthyl acétal cyclique, nous étudions celle de son homologue méthyl acétal cyclique, c'est-à-dire celui avec un carbone aliphatique de moins. Nous avons donc utilisé la méthode de déprotection en milieu acide chlorhydrique que nous venons de présenter pour effectuer l'hydrolyse du 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane (Schéma III.17). Nous avons effectué le suivi cinétique de cette réaction de déprotection (Figure III.11) et nous remarquons que la déprotection de ce composé méthyl acétal cyclique aromatique est plus lente que celle des composés éthyl acétal cyclique aromatiques précédemment étudiés. En 5h de réaction, la conversion du 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane en composé aldéhyde correspondant, le 2-phénoxyéthanal, est seulement de 10%. La réaction est poursuivie jusqu'à 23h, 22% du réactif acétal cyclique est alors déprotégé en 2-phénoxyéthanal sans production de phénol. Le produit 2-phénoxyéthanal est donc stable en milieu acide chlorhydrique à 60°C. En effet, le 2-phénoxyéthanal présente un carbone aliphatique de moins que le 3-phénoxypropanal et ne peut donc pas se dégrader pour former de l'acroléine. La réaction d'élimination n'est donc pas favorisée par la formation d'acroléine, le composé est, par conséquent, stable dans ces conditions.

En revanche, la déprotection quantitative de ce composé méthyl acétal cyclique modèle est très faible dans ces conditions ou nécessiterait des temps de réaction de l'ordre d'une semaine. Cette réaction nécessite donc des conditions plus dures, par exemple des températures de réaction plus élevées.

Schéma III.17- Synthèse du composé 2-phénoxyéthanal par hydrolyse en milieu acide chlorhydrique du 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane à 60°C.

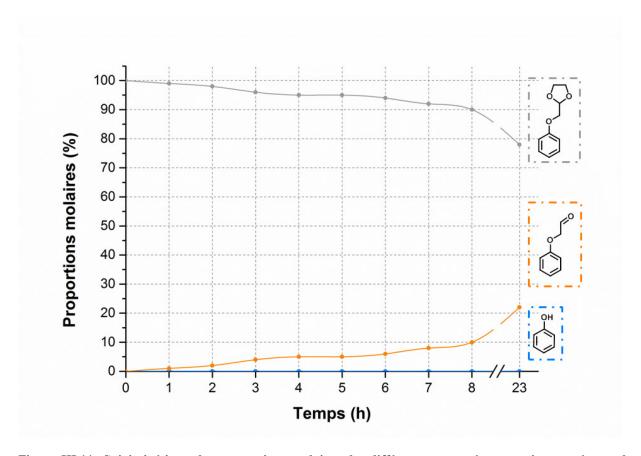


Figure III.11- Suivi cinétique des proportions molaires des différents composés aromatiques présents dans le milieu réactionnel lors de la réaction de déprotection du 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane en milieu acide chlorhydrique à 60°C.

Le THF présente une température d'ébullition de 66°C à pression atmosphérique. Ainsi pour augmenter la température de réaction, nous devons utiliser un solvant ayant une température d'ébullition supérieure. Par exemple, le 1,4-dioxane est également un solvant de type cycloéther et présente une température d'ébullition de 101 °C. Ainsi nous avons effectué la réaction de déprotection du composé modèle 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane en 2-phénoxyéthanal à 80°C en milieu acide chlorhydrique et solvant 1,4-dioxane (Schéma III.18). Nous avons effectué un suivi cinétique de cette réaction par RMN <sup>1</sup>H (Figure III.12).

La conversion du composé acétal cyclique en composé aldéhyde atteint un plateau à environ 67% en 3 h. Egalement, nous remarquons que la liaison aryl-alkyl éther du composé aldéhyde se dégrade à 80°C alors qu'elle restait intacte à 60°C. En 5h de réaction, le milieu réactionnel contient environ 5 % de phénol. Malgré l'étude approfondie de cette réaction par RMN, le mécanisme de clivage du 2-phénoxyéthanal en phénol n'a pas été identifié. Contrairement aux composés propanaldéhyde aromatique (n=2), cette réaction de dégradation est très lente et a lieu à des températures supérieures, elle est donc moins problématique pour notre application. La stabilité de la liaison éther de ce précurseur aldéhyde modèle lors de la synthèse de résines phénoliques sera étudiée dans le Chapitre IV. Le produit 2-phénoxyéthanal a donc été synthétisé en 5 h, purifié par chromatographie séparative et isolé avec un rendement de 62% (Figure III.13). Le rendement de synthèse en deux étapes du composé modèle 2-phénoxyéthanal est donc de 53%. Ce rendement est relativement faible et s'explique par la présence d'une limite d'avancement d'environ 67% lors de la seconde étape de synthèse. Pour améliorer le rendement de synthèse du composé modèle 2-phénoxyéthanal, il est donc nécessaire de s'affranchir de cette étape limitante, par exemple en utilisant un intermédiaire acétal acyclique.

Schéma III.18- Synthèse du composé 2-phénoxyéthanal par déprotection du composé 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane.

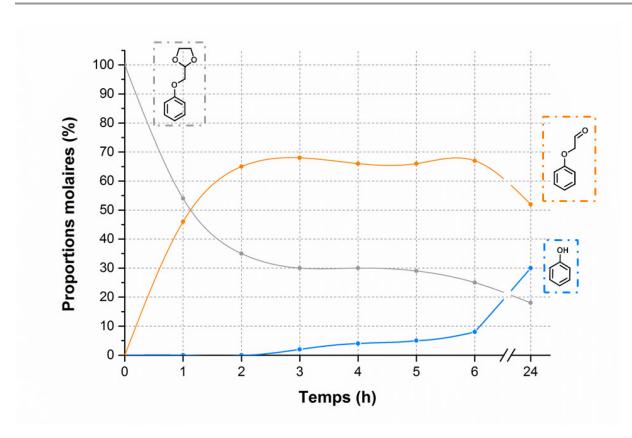


Figure III.12- Suivi cinétique des proportions molaires des différents composés aromatiques présents dans le milieu réactionnel lors de la réaction de déprotection du 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane en milieu acide chlorhydrique à 80°C.

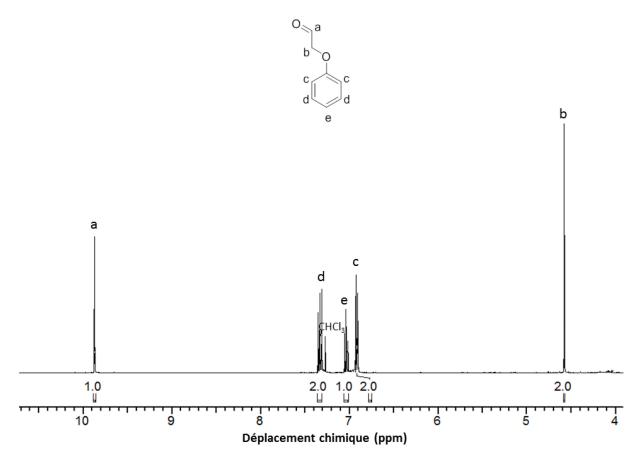


Figure III.13- Spectre RMN <sup>1</sup>H du produit 2-phénoxyéthanal dans le CDCl<sub>3</sub>.

### II.1.A.b.iii. Composé méthyl acétal acyclique (n=1)

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographie, les fonctions acétal acycliques sont moins stables en milieu acide que les fonctions acétal cycliques. Ainsi, la réaction de déprotection en milieu acide de fonctions acétal acycliques est davantage favorisée par rapport à celle des fonctions acétal cycliques. Nous avons présenté dans la sous-partie précédente que la réaction de déprotection du composé méthyl acétal cyclique modèle atteint un plateau autour de 67% de conversion. Nous étudions dans cette sous-partie la réaction de déprotection du composé méthyl acétal acyclique modèle, le 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane, en 2-phénoxyéthanal.

Nous avons effectué la réaction de déprotection du composé 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane en 2-phénoxyéthanal, en milieu acide chlorhydrique et tétrahydrofurane à 60°C (Schéma III.19). La réaction a été suivie par RMN <sup>1</sup>H (Figure III.14) et ce suivi cinétique montre que cette réaction est totale en 5h. Cette réaction de déprotection est donc rapide et quantitative. Dans les mêmes conditions de réaction, l'avancement de la réaction de déprotection du composé méthyl acétal cyclique est seulement de 6% en 5h. Les fonctions acétal acycliques se déprotègent donc plus facilement que les fonctions acétal cycliques. Egalement, à 60°C, le produit 2-phénoxyéthanal est stable et ne se dégrade pas en phénol. Dans ces conditions, le précurseur modèle 2-phénoxyéthanal a été synthétisé en 5h de réaction, purifié avec une simple extraction liquide-liquide et isolé avec un rendement de 95%. Sur les deux étapes de synthèse, fonctionnalisation et déprotection, le composé 2-phénoxyéthanal a été synthétisé avec un rendement total de 81%. En utilisant l'intermédiaire acétal cyclique, le rendement de synthèse de 2-phénoxyéthanal, en deux étapes, est de 53%, soit 28% de moins (Tableau III.1). La méthode de fonctionnalisation et déprotection de composés de type méthyl acétal acylique est donc une voie d'accès préférentielle à des composés aromatiques porteurs de fonctions aldéhyde aliphatiques avec de hauts rendements et sans réaction secondaire.

Schéma III.19- Réaction de synthèse du composé 2-phénoxyéthanal par déprotection du composé modèle 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane.

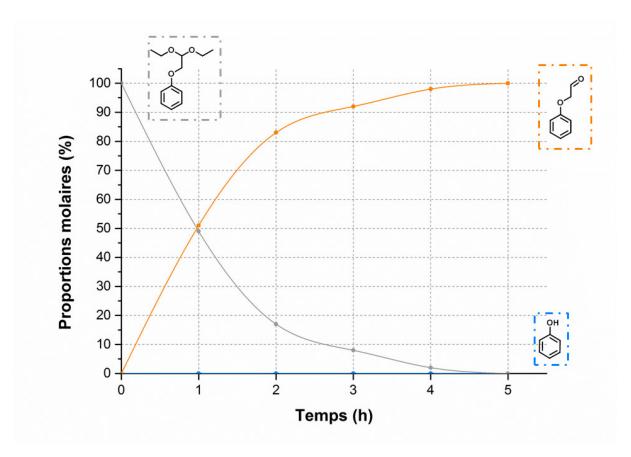


Figure III.14- Suivi cinétique des proportions molaires des différents composés aromatiques présents dans le milieu réactionnel lors de la réaction de déprotection du 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane en milieu acide chlorhydrique à 60°C.

Composé	Temps de réaction		Rendement (conversion)			Produit
bromoalkylacétal	F	D	F	D	total	
2-(2-bromoéthyl)-1,3- dioxolane	47 h	1 h	85% (100%)	ND <i>(70%)</i>		3-phénoxy propanal
2-bromométhyl-1,3- dioxolane	54 h	5 h	88% (100%)	62% (67%)	53 %	2-phénoxy éthanal
2-bromo-1,1- diéthoxyéthane	136 h	5 h	85% (100%)	95% (100%)	81%	2-phénoxy éthanal

Tableau III.1- Tableau récapitulatif des temps de réaction et rendements de synthèse des produits 3-phénoxypropanal et 2-phénoxyéthanal à partir de différents composés bromoalkyl acétal lors des deux étapes de synthèse : fonctionnalisation (F) et déprotection (D) (ND : non déterminé).

### II.1.A.c. Conclusion

La réaction de fonctionnalisation du groupement éthyl acétal cyclique (n=2) sur le composé phénolique modèle nécessite des températures ainsi que des temps de réaction moins élevés que celles des groupements méthyl acétal (n=1). Néanmoins, nous avons vu que le composé aldéhyde obtenu à partir de

ce composé éthyl acétal aromatique est particulièrement sensible à des réactions indésirables d'élimination. En revanche, le composé aldéhyde obtenu par déprotection des composés méthyl acétal aromatiques sont moins sujets à ces réactions d'élimination et peuvent donc être isolés. Egalement, nous avons comparé les réactions de déprotection des composés méthyl acétal cycliques et acycliques. Contrairement aux fonctions acétal cycliques, les fonctions acétal acycliques se déprotègent rapidement et quantitativement à 60°C. Ainsi, bien que la réaction de fonctionnalisation de 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane soit longue, la méthode de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques par fonctionnalisation et déprotection du réactif bromométhyl acétal acyclique (Figure III.15) donne accès au précurseur aldéhyde modèle (Figure III.15) avec d'excellents rendements et sans produit secondaire. Cette voie d'accès préférentielle sera donc utilisée dans la suite de nos travaux pour la synthèse de précurseurs dialdéhyde aromatiques bio-sourcés.

Ces travaux de synthèse nous ont permis d'obtenir deux composés modèles, le 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane et le 2-phénoxyéthanal. Pour des raisons de simplification, ces composés sont respectivement nommés dans la suite de ces travaux Phénol-n1Acy et Phénol-n1Ald (Figure III.15).

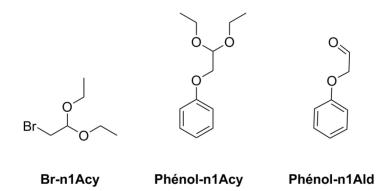


Figure III.15- Structures des composés 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane (Br-n1Acy), 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane (Phénol-n1Acy) et 2-phénoxyéthanal (Phénol-n1Ald).

## II.1.B. Synthèse de précurseurs bio-sourcés

Après avoir étudié les méthodes de fonctionnalisation et de déprotection de composés acétal sur un composé phénolique modèle, nous avons retenu une méthode préférentielle de greffage de groupements aldéhyde aliphatique. Dans cette partie, nous utilisons cette méthode sur les composés aldéhyde aromatiques issus des lignines, 4-hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde, pour synthétiser des précurseurs dialdéhyde aromatiques bio-sourcés. Cette partie se divise en deux sous-parties : une première sur les réactions de fonctionnalisation de groupements acétal sur ces composés phénoliques bio-sourcés et une seconde sur les réactions de déprotection des composés acétal synthétisés en précurseurs dialdéhyde aromatiques bio-sourcés.

#### II.1.B.a. Réactions de fonctionnalisation

La réaction de fonctionnalisation de 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane mise au point avec le phénol lors de l'étude modèle a ensuite été utilisée sur des composés phénoliques bio-sourcés et non toxiques : 4hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde. Ces composés disposent tous d'une fonction aldéhyde située en position para de la fonction hydroxy à fonctionnaliser. Ils présentent des structures chimiques qui diffèrent par la présence ou non de fonctions méthoxy en position ortho. Le 4-hydroxybenzaldéhyde ne présente pas de fonction méthoxy succeptible d'induire de la gêne stérique autour de la fonction hydroxy alors que la vanilline et le syringaldéhyde présentent respectivement une et deux fonctions méthoxy. Nous avons effectué la réaction de fonctionnalisation du 4-hydroxybenzaldéhyde dans les mêmes conditions que la synthèse du composé modèle Phénol-n1Acy à partir du phénol (Schéma III.20). L'avancement de la réaction de fonctionnalisation a été suivi par analyses RMN <sup>1</sup>H du milieu réactionnel (Figure III.16). Nous remarquons que la réaction de fonctionnalisation du 4-hydroxybenzaldéhyde est plus rapide que celle du phénol. En 4h de réaction, la conversion du 4-hydroxybenzaldéhyde est de 39% alors que celle du phénol est seulement de 24%. Nous pouvons expliquer ces différences grâce à la théorie Hard, Soft, Acids and Bases (HSAB)<sup>21</sup>. A cause de l'effet électro-attracteur de la fonction aldéhyde, la fonction hydroxy du 4hydroxybenzaldéhyde présente un caractère nucléophile plus mou que celle du phénol. Or, les carbones situés en position alpha d'atomes de brome présentent un caractère électrophile mou<sup>21</sup>. Selon la théorie HSAB, la réaction de substitution nucléophile du 4-hydroxybenzaldéhdye est favorisée par rapport à celle du phénol. La réaction est quantitative en 113h de réaction (environ 5 jours) soit en 23h de moins que la réaction de fonctionnalisation du phénol (Tableau III.2). Le produit acétal acyclique bio-sourcé Hyd-n1Acy est isolé avec un rendement de 85% (Tableau III.2).

La même réaction a été effectuée sur la vanilline (Schéma III.20) et nous remarquons, en étudiant les cinétiques de réaction (Figure III.16), que la réaction de fonctionnalisation de la vanilline est sensiblement plus lente que celle du 4-hydroxybenzaldéhyde. En 5h de réaction, la conversion de la vanilline est seulement de 7% alors que celle du 4-hydroxybenzaldéhyde est de 46%. La vanilline présente une fonction méthoxy en position ortho de la fonction hydroxy à fonctionnaliser. Cette fonction méthoxy présente un effet mésomère donneur en position ortho qui réduit le caractère nucléophile mou de la fonction hydroxy et réduit donc sa réactivité vis-à-vis du 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane. De plus, comme nous le voyons sur la modélisation tridimensionnelle de la vanilline (Figure III.17-b), la fonction méthoxy induit aussi une gêne stérique importante autour de la fonction hydroxy. La fonction méthoxy nuit donc sensiblement aux cinétiques de réaction. La réaction de fonctionnalisation de la vanilline est néanmoins quantitative en 144h de réaction soit environ 6 jours et ne présente pas de réaction secondaire. Le produit Van-n1Acy est isolé avec un rendement de 80% (Tableau III.2, Figure III.18).

Enfin, cette réaction de fonctionnalisation a été utilisée avec le syringaldéhyde pour obtenir le produit acétal bio-sourcé Syr-n1Acy. Le syringaldéhyde présente deux fonctions méthoxy qui induisent une gêne stérique très importante autour de la fonction hydroxy (Figure III.17-c). Par conséquent, la réaction de fonctionnalisation du syringaldéhyde est plus lente que celle de la vanilline et du 4-hydroxybenzaldéhyde. Après une semaine de réaction à reflux du butyronitrile (117°C), la conversion du syringaldéhyde en Syr-n1Acy est seulement de 13%. Du fait de ces cinétiques très lentes, la synthèse du produit Syr-n1Acy n'est pas applicable à l'échelle industrielle. Nous choisissons donc de ne pas poursuivre ces travaux de synthèse.

En conclusion, nous avons synthétisé deux composés acétal bio-sourcés Hyd-n1Acy et Van-n1Acy à partir du 4-hydroxybenzaldéhyde et de la vanilline. Nous étudions dans la partie suivante les réactions de déprotection de ces composés acétal en précurseurs dialdéhyde aromatiques bio-sourcés.

Schéma III.20- Réactions de synthèse des composés acétal acycliques Hyd-n1Acy (R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>=H), Van-n1Acy (R<sub>1</sub>=OMe et R<sub>2</sub>=H) et Syr-n1Acy (R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>=OMe).

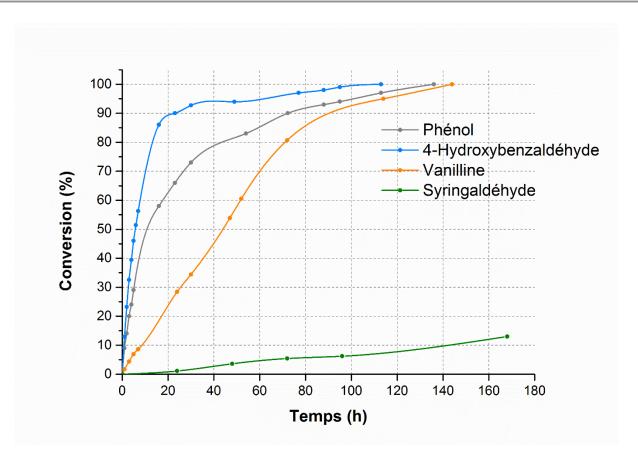


Figure III.16- Suivis cinétiques des réactions de synthèse des produits Phénol-n1Acy, Hyd-n1Acy, Van-n1Acy et Syr-n1Acy à partir des composés phénol, 4-hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde respectivement.

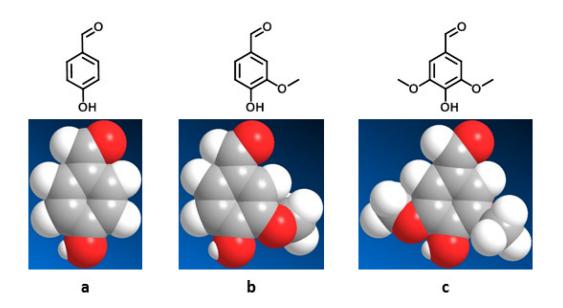


Figure III.17- Modélisation tridimensionnelle des composés 4-hydroxybenzaldéhyde (a), vanilline (b) et syringaldéhyde (c) avec le champ de force MM2.

Composé phénolique	Temps de réaction	Rendement (conversion)	Produit
Phénol	136 h (≈6 j)	85% (100%)	Phénol-n1Acy
4-Hydroxybenzaldéhyde	113 h (≈5 j)	85% (100%)	Hyd-n1Acy
Vanilline	144 h (≈6 j)	80% (100%)	Van-n1Acy
Syringaldéhyde	168 h (≈7 j)	Produit non isolé (13%)	Syr-n1Acy

Tableau III.2- Tableau récapitulatif des temps de réaction et rendements de synthèse des produits Phénol-n1Acy, Hyd-n1Acy, Van-n1Acy et Syr-n1Acy.

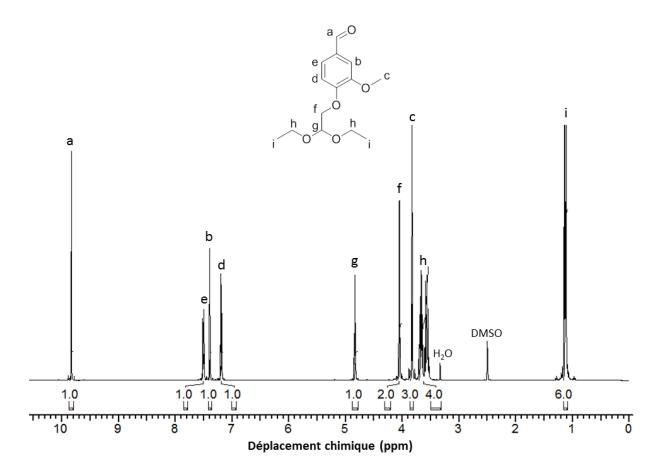


Figure III.18- Spectre RMN <sup>1</sup>H du produit Van-n1Acy dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

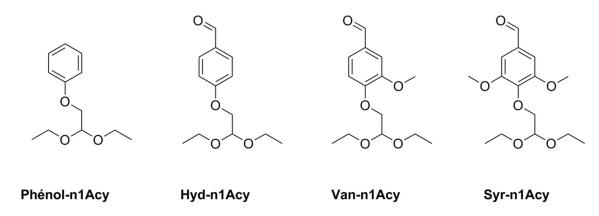


Figure III.19- Structures chimiques des composés aldéhyde Phénol-n1Acy, Hyd-n1Acy, Van-n1Acy et Syr-n1Acy.

#### II.1.B.b. Réactions de déprotection

Les composés acétal aromatiques bio-sourcés Hyd-n1Acy et Van-n1Acy que nous avons synthétisés ont ensuite été déprotégés en précurseurs dialdéhyde bio-sourcés grâce à la méthode de déprotection mise au point avec le composé modèle Phénol-n1Acy. Les réactions de déprotection ont lieu par hydrolyse de la fonction acétal en solvant tétrahydrofurane (THF) et acide chlorhydrique dilué, à 60 °C pendant 5h. Nous avons suivi par analyses RMN ¹H du mélange réactionnel la conversion de nos composés acétal en aldéhyde au cours du temps (Figure III.20). Les cinétiques des réactions de déprotection des composés Phénol-n1Acy, Hyd-n1Acy et Van-n1Acy sont similaires. Ces cinétiques ne sont donc pas dépendantes des substituants du cycle aromatique tels que les fonctions aldéhyde ou méthoxy. En 5h de réaction, les réactions de déprotection sont quantitatives. De plus, comme dans le cas du composé Phénol-n1Acy, les réactions de déprotection ont lieu à 60°C sans réaction parasite de dégradation des liaisons éther. Les produits Hyd-n1Ald et Van-n1Ald sont donc obtenus purs sans recours à des méthodes de purification par chromatographie et avec de hauts rendements de 87% et 89% respectivement. Les rendements totaux de synthèse de ces précurseurs en deux étapes sont de 74% et 71% respectivement (Tableau III.3). Ces deux composés aldéhyde, Hyd-n1Ald et Van-n1Ald, sont solides à températures ambiante. La synthèse de résines résole liquides à partir de ces composés nécessite donc une étude de mise en œuvre.

Le composé Van-n1Ald n'est pas soluble dans le chloroforme deutéré mais soluble dans le DMSO deutéré. Le DMSO est un solvant polaire qui comporte des traces d'eau. L'analyse RMN <sup>1</sup>H du composé Van-n1Ald dans le DMSO deutéré (Figure III.21) montre que ce composé est à 96% molaire sous forme gem-diol c'est-à-dire sous forme d'aldéhyde hydraté et à 4% molaire sous forme d'aldéhyde. Cette hydratation des fonctions aldéhyde est caractéristique des fonctions aldéhyde aliphatiques en présence d'eau<sup>118</sup>. Ces fonctions gem-diol sont instables et se transforment spontanément en aldéhyde. Cette réaction d'hydratation n'est donc pas problématique pour la réactivité des précurseurs aldéhyde.

Schéma III.21- Réaction de déprotection des composés acétal Hyd-n1Acy (R=H) et Van-n1Acy (R=OMe) en aldéhyde Hyd-n1Ald et Van-n1Ald respectivement.

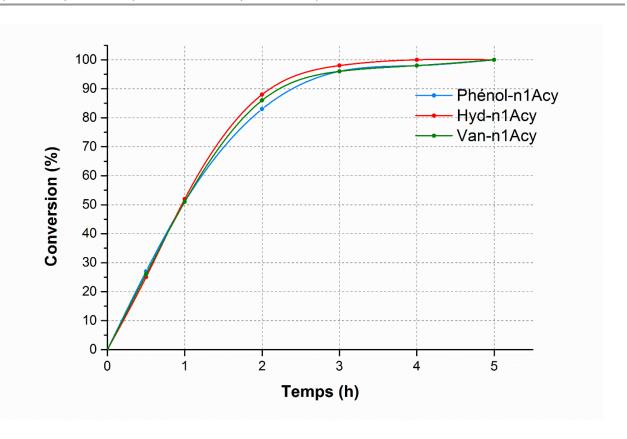


Figure III.20- Suivis cinétiques des réactions de déprotection des composés acétal Phénol-n1Acy, Hyd-n1Acy et Van-n1Acy en aldéhyde Phénol-n1Ald, Hyd-n1Ald et Van-n1Ald respectivement.

Composé phénolique	Temps de réaction		Rendement (conversion)			Produit
	F	D	F	D	total	Produit
Phénol	136 h	5h	85% (100%)	95% (100%)	81%	Phénol-n1Ald
4-Hydroxybenzaldéhyde	113 h	5h	85% (100%)	87% (100%)	74%	Hyd-n1Ald
Vanilline	144 h	5h	80% (100%)	89% (100%)	71%	Van-n1Ald
Syringaldéhyde	168 h		ND (13%)			

Tableau III.3- Tableau récapitulatif des temps de réaction et rendements de synthèse des produits Phénol-n1Ald, Hyd-n1Ald et Van-n1Ald lors des deux étapes de synthèse : fonctionnalisation (F) et déprotection (D) (ND : non déterminé).

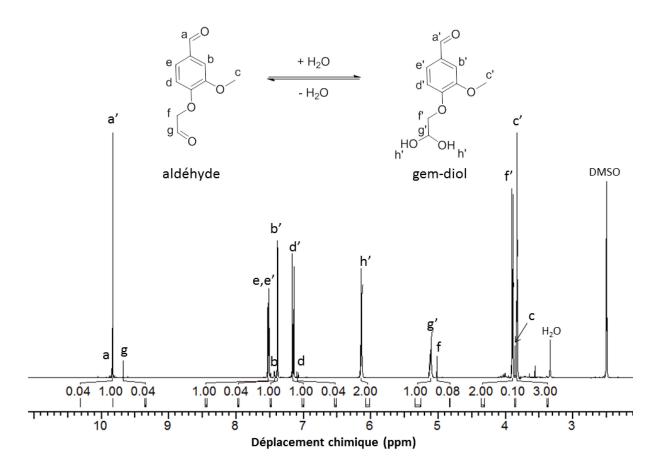


Figure III.21- Spectre RMN <sup>1</sup>H du produit Van-n1Ald dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

### II.1.C. Conclusion

Grâce à une étude modèle, nous avons mis au point une méthode de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques et synthétisé un précurseur aldéhyde modèle Phénol-n1Ald (Schéma III.17). Par fonctionnalisation et déprotection du 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane sur des composés phénoliques, nous obtenons des composés aromatiques porteurs de fonctions aldéhyde aliphatiques avec de hauts rendements et sans produit secondaire. Cette méthode a ensuite été utilisée sur les composés aldéhyde aromatiques bio-sourcés issus des lignines et nous avons obtenu deux précurseurs dialdéhyde aromatiques bio-sourcés Hyd-n1Ald et Van-n1Ald (Schéma III.17). La réaction de fonctionnalisation du syringaldéhyde n'est pas accessible dans les conditions de réaction utilisées à cause de sa structure chimique et en particulier à cause de la gêne stérique de ses deux fonctions méthoxy. Le groupement éthanal greffé sur le 4-hydroxybenzaldéhyde et la vanilline est issu du 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane, luimême issu de ressources pétrolières. Les composés Hyd-n1Ald, Van-n1Ald sont donc partiellement biosourcés. Leurs compositions massiques en matière d'origine renouvelable sont respectivement de 74% et 78%.

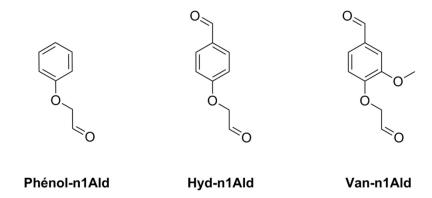


Figure III.22- Structures chimiques des composés aldéhyde synthétisés Phénol-n1Ald, Hyd-n1Ald et Van-n1Ald.

## II.2. Synthèse de composés dialdéhyde aromatiques bio-sourcés par greffage de groupements aldéhyde aromatiques

Lors de ces travaux de thèse, nous avons développé deux méthodes de synthèse de composés dialdéhyde aromatiques bio-sourcés. Nous avons présenté dans la partie précédente la méthode de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques, nous présentons dans cette partie celle de greffage de groupements aldéhyde aromatiques. Cette méthode donne accès à des précurseurs avec des structures chimiques et des réactivités différentes par rapport aux précurseurs obtenus avec la première méthode. Egalement, cette méthode de fonctionnalisation nécessite une seule étape ce qui est particulièrement intéressant dans le cadre d'une application industrielle. Dans une première partie, nous étudions cette méthode de greffage avec un composé phénolique modèle. Nous l'utilisons, dans une deuxième partie, sur les composés aldéhyde aromatiques issus des lignines pour synthétiser les précurseurs dialdéhyde aromatiques biosourcés.

#### II.2.A. Etude modèle

Nous avons vu dans l'étude bibliographique qu'il est possible de greffer un groupement benzaldéhyde sur les composés phénoliques par substitution nucléophile aromatique de ces composés phénoliques sur le 4-fluorobenzaldéhyde. Ces réactions mettent en jeu une base solide en suspension, le carbonate de potassium, un solvant polaire et de hautes températures de réaction situées autour de 150-160°C. Du fait de l'utilisation de carbonate de potassium en suspension, il est nécessaire d'utiliser un solvant de réaction. Celui-ci doit d'ailleurs présenter une haute température d'ébullition, ce qui exclut les solvants de réaction usuels tels que l'éthanol, l'acétone ou l'acétonitrile. Le DMF est un solvant polaire présentant une température d'ébullition de 152°C. Le DMF est donc un solvant de choix pour effectuer ce type de réaction.

En revanche, le DMF est un composé reprotoxique, il est classé CMR de catégorie 1B par l'ECHA. Le DMSO est un solvant non toxique, il est également polaire et présente une température d'ébullition de 191°C. Le DMSO est donc un solvant adapté pour effectuer ce type de réaction. Seulement, du fait de cette haute température d'ébullition, il est plus difficile de le retirer lors des étapes de purification des produits. De plus, le DMSO peut subir des réactions de dégradation thermique à haute température en présence d'oxygène<sup>119</sup>. Nous choisissons donc de travailler dans un premier temps avec le solvant DMF. Dans une démarche d'optimisation ultérieure, ce solvant pourra être substitué par le DMSO.

La réaction de fonctionnalisation a tout d'abord été étudiée sur le phénol, utilisé comme composé phénolique modèle. Comme Tripathi et al.<sup>114</sup>, la réaction est effectuée avec du carbonate de potassium et en solvant DMF. Afin d'éviter d'éventuelles réactions secondaires de la fonction aldéhyde du 4-fluorobenzaldéhyde sur le phénol, nous choisissons de ne pas effectuer cette réaction à reflux du DMF (152°C) mais à 110°C. Le 4-fluorobenzaldéhyde est utilisé en excès par rapport au phénol afin d'optimiser la cinétique de réaction. La conversion du phénol en 4-phénoxybenzaldéhyde est suivie par analyse RMN <sup>1</sup>H du mélange réactionnel (Figure III.24). La réaction est rapide et totale en 3h. Le produit modèle est purifié par extraction liquide-liquide et distillation sous vide, sans méthode de chromatographie séparative. Le 4-phénoxybenzaldéhyde est isolé avec un rendement de 85% (Figure III.23). Dans ces conditions de réaction, les fonctions aldéhyde du 4-fluorobenzaldéhyde et du 4-phénoxybenzaldéhyde ne réagissent pas sur le phénol par des réactions d'addition aldéhyde-phénol. En effet, la réaction est effectuée en milieu très dilué et à 110°C, la réaction de substitution nucléophile aromatique est donc favorisée par rapport à la réaction d'addition aldéhyde-phénol. Ce composé aldéhyde modèle sera nommé composé Phénol-BzAld dans la suite de ces travaux.

Schéma III.22- Réaction de synthèse du composé 4-phénoxybenzaldéhyde (Phénol-BzAld).

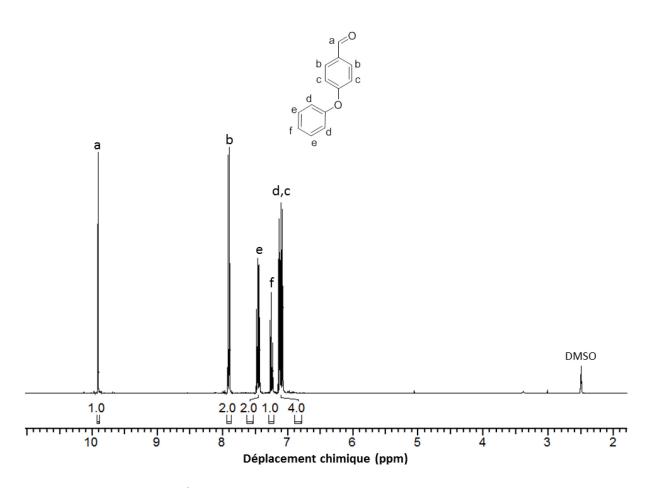


Figure III.23- Spectre RMN <sup>1</sup>H du produit Phénol-BzAld dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

### II.2.B. Synthèse de précurseurs bio-sourcés

Après l'étude modèle, cette méthode de fonctionnalisation a été utilisée avec les composés aldéhyde aromatiques issus des lignines : 4-hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde (Schéma III.23) pour synthétiser leurs produits dialdéhyde respectifs Hyd-BzAld, Van-BzAld et Syr-BzAld. La conversion de ces composés monoaldéhyde en dialdéhyde été suivie par analyses RMN <sup>1</sup>H du mélange réactionnel (Figure III.24). La réaction de fonctionnalisation du 4-hydroxybenzaldéhyde est plus lente que celle du phénol. En une heure de réaction, la conversion du 4-hydroxybenzaldéhyde est de 36% au lieu de 67% avec le phénol. En effet, le 4-hydroxybenzaldéhyde présente une fonction aldéhyde en position para de sa fonction hydroxy. Cette fonction aldéhyde est électro-attractrice, elle réduit par délocalisation électronique la réactivité nucléophile de la fonction hydroxy située en position para et réduit par conséquent sa réactivité en substitution nucléophile aromatique<sup>109</sup> (Schéma III.24). La réaction de synthèse du composé dialdéhyde Hyd-BzAld est totale en 6 h de réaction (Figure III.24) et sans produit secondaire, le produit Hyd-BzAld est isolé avec un rendement de 95%. Notre rendement de synthèse du composé Hyd-BzAld est donc supérieur à celui publié précédemment par Gawronski et al. <sup>115</sup> c'est-à-dire supérieur à 88%.

Schéma III.23- Réactions de synthèse des composés Hyd-BzAld ( $R_1$  et  $R_2$ =H), Van-BzAld ( $R_1$ =OMe et  $R_2$ =H) et Syr-BzAld ( $R_1$  et  $R_2$ =OMe).

Schéma III.24- Effet de la présence de la fonction aldéhyde du 4-hydroxybenzaldéhyde sur la réactivité nucléophile de sa fonction hydroxy.

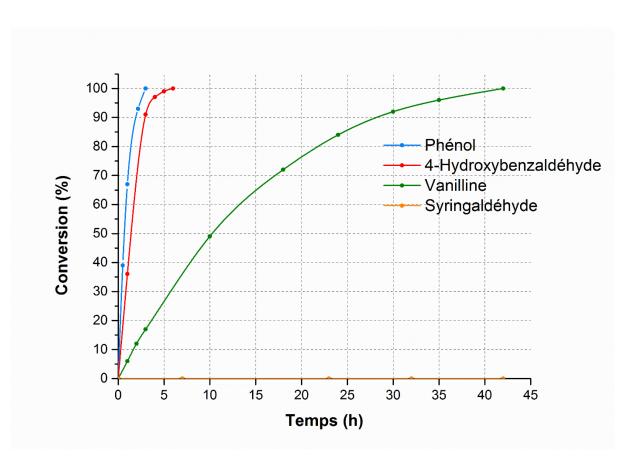


Figure III.24- Suivis cinétiques des réactions de synthèse des produits Phénol-BzAld, Hyd-BzAld, Van-BzAld et Syr-BzAld à partir des composés phénol, 4-hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde respectivement.

Dans les mêmes conditions opératoires, la réaction sur la vanilline est beaucoup plus lente que sur le 4-hydroxybenzaldéhyde (Figure III.24). En une heure de réaction, la conversion de la vanilline en Van-BzAld est seulement de 6% au lieu de 36% avec le 4-hydroxybenzaldéhyde. En effet, la vanilline présente une fonction méthoxy en position ortho de sa fonction hydroxy. Cette fonction méthoxy est potentiellement bénéfique sur la réactivité nucléophile de la fonction hydroxy grâce à son effet mésomère donneur mais elle induit également une gêne stérique importante autour de cette fonction hydroxy (Figure III.17-b) et nuit donc à la formation du complexe σ (Schéma III.8). La réaction de fonctionnalisation de la vanilline subit donc principalement l'effet de gêne stérique induite par sa fonction méthoxy ainsi que l'effet électro-attracteur de sa fonction aldéhyde. La réaction est totale en 42h et le produit dialdéhyde Van-BzAld correspondant est isolé avec un rendement de 92% sans produit secondaire (Figure III.26). Ces deux composés aldéhyde, Hyd-BzAld et Van-BzAld, sont solides à température ambiante. La synthèse de résines résole liquides à partir de ces composés nécessite donc une étude de mise en œuvre.

Le syringaldéhyde présente deux fonctions méthoxy en position ortho et une fonction aldéhyde en position para de sa fonction hydroxy. Ces deux fonctions méthoxy induisent une gêne stérique très importante autour de la fonction hydroxy. Par conséquent, la réaction de fonctionnalisation du syringaldéhyde n'a pas lieu à 110°C. Lorsque la température de réaction est élevée à 130°C, la conversion du syringaldéhyde en Syr-BzAld est de seulement 2% après trois jours de réaction. Le composé Syr-BzAld ne peut donc pas être synthétisé à des températures inférieures ou égales à 130°C avec de bons rendements principalement à cause de la gêne stérique de ses deux fonctions méthoxy (Figure III.17-c).

Composé phénolique Temps de réaction		Rendement (conversion)	Produit
Phénol	3 h	85% (100%)	Phénol-BzAld
4-Hydroxybenzaldéhyde	6 h	95% <i>(100%)</i>	Hyd-BzAld
Vanilline	42 h	92% (100%)	Van-BzAld
Syringaldéhyde	54 h	Pas de réaction à 110℃	Syr-BzAld

Tableau III.4- Tableau récapitulatif des temps de réaction et rendements de synthèse des produits Phénol-BzAld, Hyd-BzAld, Van-BzAld et Syr-BzAld.

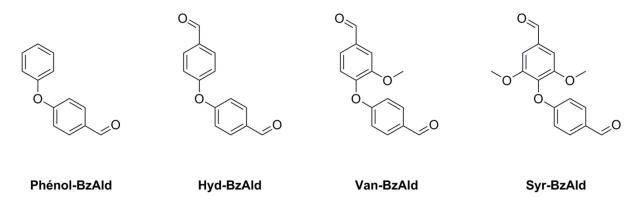


Figure III.25- Structures chimiques des composés aldéhyde Phénol-BzAld, Hyd-BzAld, Van-BzAld et Syr-BzAld.

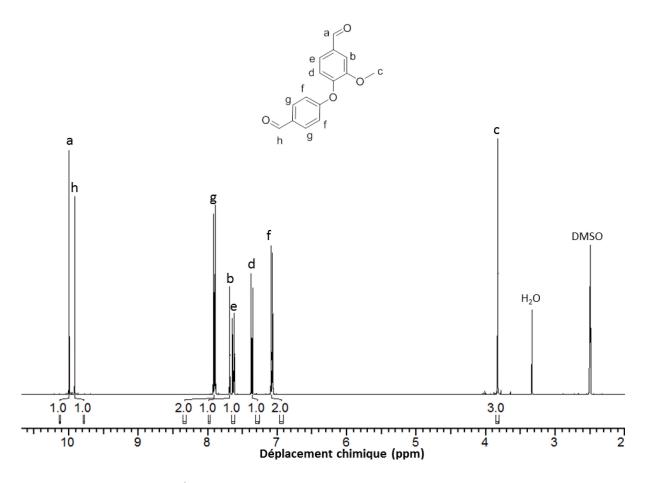


Figure III.26- Spectre RMN <sup>1</sup>H du produit Van-BzAld dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

### II.2.C. Conclusion

Nous avons synthétisé trois précurseurs aldéhyde aromatiques pour la synthèse de résines phénoliques : un composé aldéhyde modèle Phénol-BzAld à partir du phénol et deux composés aldéhyde bio-sourcés, Hyd-BzAld et Van-BzAld, à partir du 4-hydroxybenzaldéhyde et de la vanilline (Figure III.25). Comme avec la méthode de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques, la réaction de fonctionnalisation de groupement benzaldéhyde sur le syringaldéhyde n'est pas accessible dans ces conditions à cause de la

structure chimique particulièrement encombrée de ce composé bio-sourcé. Le groupement benzaldéhyde greffé sur le 4-hydroxybenzaldéhyde et la vanilline est issu du 4-fluorobenzaldéhyde, lui-même issu de ressources pétrolières. Les composés Hyd-BzAld, Van-BzAld sont donc partiellement bio-sourcés. Leurs compositions massiques en matière d'origine renouvelable sont respectivement de 54% et 59%.

### **Conclusion**

Avec les deux méthodes de greffage de groupements aldéhyde (Schéma III.25), nous avons donc synthétisé six précurseurs aldéhyde aromatiques dont deux précurseurs modèles à partir du phénol et quatre précurseurs bio-sourcés à partir du 4-hydroxybenzaldéhdye et de la vanilline (Figure III.27). Par contre, nous n'avons pas réussi à fonctionnaliser le syringaldéhyde à cause de la gêne stérique très importante de ses deux fonctions méthoxy.

Les précurseurs Phénol-n1Ald, Hyd-n1Ald et Van-n1Ald obtenus grâce à la méthode de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques présentent des liaisons aryl-alkyl éther et une réactivité supposée élevée vis-à-vis des composés phénoliques. D'autre part, les précurseurs Phénol-BzAld, Hyd-BzAld et Van-BzAld présentent des structures avec de hautes densités aromatiques et des liaisons aryl-aryl éther stables à hautes températures. Néanmoins, les composés Hyd-BzAld et Van-BzAld présentent des compositions massiques en matière d'origine renouvelable inférieures à celles de Hyd-n1Ald et Van-n1Ald.

Nous présentons, dans le chapitre suivant, la synthèse et la caractérisation de résines phénoliques sans formaldéhyde à partir de ce panel de précurseurs. Grâce aux caractérisations de ces résines, nous étudions l'influence de leur structure chimique et de leur réactivité sur les propriétés finales des résines. Ces informations nous permettront de sélectionner parmi ce panel un ou plusieurs précurseurs aldéhyde biosourcés pour synthétiser des résines résole sans formaldéhyde conformes à notre cahier des charges.

Schéma III.25- Méthodes de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques (a) et aromatiques (b) (R : substituants OMe et CHO).

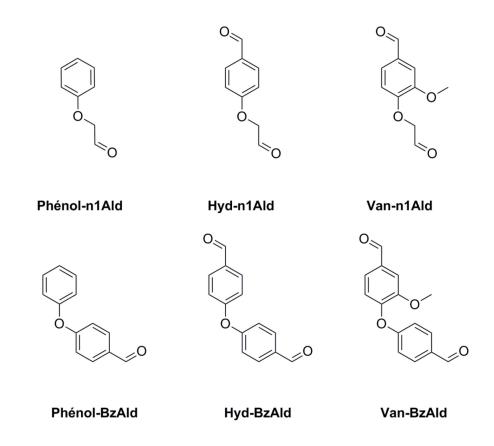


Figure III.27- Rappel des structures chimiques des précurseurs aldéhyde Phénol-n1Ald, Hyd-n1Ald, Van-n1Ald, Phénol-BzAld, Hyd-BzAld et Van-BzAld.

## **Chapitre IV:**

## Synthèses et caractérisations de résines phénoliques à partir de précurseurs aldéhyde innovants

## **Introduction**

Nous avons présenté dans le chapitre précédent la synthèse de six précurseurs aldéhyde obtenus grâce à deux méthodes de synthèse innovantes pour notre application : la méthode de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques (Schéma IV.1-a) et la méthode de greffage de groupements aldéhyde aromatiques (Schéma IV.1-b). Parmi ces précurseurs, deux sont des précurseurs monoaldéhyde modèles obtenus par fonctionnalisation du phénol et quatre sont des précurseurs dialdéhyde bio-sourcés obtenus par fonctionnalisation du 4-hydroxybenzaldéhyde et de la vanilline (Figure III.27). Nous étudions dans ce chapitre leur utilisation en tant que substituant du formaldéhyde pour la synthèse de résines phénoliques de type résole. Nous décrivons dans une première partie les synthèses de ces résines phénoliques et dans une seconde partie les réactions indésirables ayant lieu lors de ces réactions de synthèse. Nous présentons en troisième partie les caractérisations physico-chimiques des résines obtenues après réticulation. Toutes ces informations nous permettent de sélectionner, dans une quatrième partie, un précurseur aldéhyde biosourcé d'intérêt. Enfin, nous étudions en cinquième partie la mise en œuvre de résines résole liquides sans formaldéhyde à partir du précurseur sélectionné en quatrième partie.

Schéma IV.1- Méthodes de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques (a) et aromatiques (b) (R : substituants OMe et CHO)

# I. <u>Synthèse de résines phénoliques à partir de précurseurs</u> <u>aldéhyde innovants</u>

Nous décrivons dans cette partie les synthèses de résines phénoliques en deux étapes sans formaldéhyde, à partir des précurseurs aldéhyde innovants décrits dans le précédent chapitre. Cette partie est divisée en deux sous-parties. La première sous-partie se concentre sur la synthèse de résines phénoliques à partir des précurseurs aldéhyde obtenus grâce à la méthode de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques c'est-à-dire Phénol-n1Ald, Hyd-n1Ald et Van-n1Ald (Figure III.27). La seconde sous-partie se concentre sur la synthèse de résines phénoliques à partir des précurseurs aldéhyde obtenus avec la méthode de greffage de groupements aldéhyde aromatiques c'est-à-dire Phénol-BzAld, Hyd-BzAld et Van-BzAld (Figure III.27).

## I.1. Précurseurs aldéhyde obtenus grâce à la méthode de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques

Nous avons mis au point, dans le chapitre II, une méthode de synthèse de résines phénoliques sans formaldéhyde à partir de précurseur aldéhyde aromatique tels que le benzaldéhyde. Conformément au cahier des charges de l'entreprise, cette synthèse a lieu en deux étapes. La première étape donne lieu à la formation d'un pré-polymère phénolique de type résole ou résitol qui est ensuite cuit dans une seconde étape en résine phénolique réticulée (Schéma IV.2). Nous utilisons cette méthode avec nos précurseurs Phénol-n1Ald, Hyd-n1Ald et Van-n1Ald, avec les mêmes quantités de fonctions aldéhyde par rapport au phénol c'est à dire 1.5 équivalent de fonctions aldéhyde pour 1 équivalent de phénol et en présence de 0.3 équivalent d'hydroxyde de sodium. Nous utilisons les mêmes quantités que dans le chapitre II afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux obtenus à partir des précurseurs aldéhyde aromatiques commerciaux. Ces quantités devront, dans la suite du projet, être optimisées en fonction de la structure et de la réactivité du précurseur aldéhyde aromatique sélectionné et en fonction des propriétés applicatives requises par l'entreprise telles que le temps de gel et la viscosité des résines.

Contrairement aux composés aldéhyde aromatiques, les composés aldéhyde aliphatiques oligomérisent spontanément par des réactions d'acétalisation. Le suivi de l'avancement de la réaction de prépolymérisation de ces précurseurs ne peut donc pas être effectué avec notre méthode de quantification des fonctions aldéhyde par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H. Néanmoins, nous supposons que ces composés aldéhyde sont réactifs vis-à-vis du phénol. Les fonctions aldéhyde aliphatiques sont en général plus

réactives que les fonctions aldéhyde aromatiques. En effet, dans le cas des fonctions aldéhyde aliphatiques, les électrons de la fonction aldéhyde ne sont pas délocalisables sur le cycle aromatique<sup>118</sup>.

Schéma IV.2- Synthèse de résines phénoliques réticulées en deux étapes sans formaldéhyde à partir de précurseurs aldéhyde aromatiques innovants.

Après 30 min de réaction à 130°C entre le précurseur Phénol-n1Ald et le phénol en présence d'hydroxyde de sodium, le milieu réactionnel prend en masse. Nous obtenons un pré-polymère sous forme de solide malléable élastique, c'est-à-dire sous forme de résitol (Figure IV.1-a). Dans les mêmes conditions opératoires, les milieux réactionnels prennent en masse au bout de 15 minutes avec les précurseurs Hyd-n1Ald et Van-n1Ald, les temps de réaction sont plus courts car ces précurseurs sont difonctionnels. Les produits obtenus sont également sous forme de solides malléables élastiques similaires à celui obtenu avec le précurseur modèle Phénol-n1Ald. Ces deux précurseurs sont donc bien réactifs dans ces conditions de réaction, contrairement au 4-hydroxybenzaldéhyde (3) et à la vanilline (4). Ceci confirme donc bien notre stratégie de fonctionnaliser ces composés bio-sourcés pour obtenir des précurseurs aldéhyde réactifs.

Les trois pré-polymères obtenus sont ensuite cuits avec le programme de cuisson n°2, décrit dans le chapitre II, pour donner des résines phénoliques solides et rigides (Figure IV.1-b). L'aspect de ces trois résines est similaire, nous n'observons pas de différence physique entre ces différents échantillons.



Figure IV.1- Aspects du pré-polymère (a) et de la résine phénolique réticulée (b) obtenus par réaction entre le précurseur modèle Phénol-n1Ald, le phénol et l'hydroxyde de sodium (aspects similaires pour les résines obtenues avec les précurseurs Hyd-n1Ald et Van-n1Ald).

## I.2. Précurseurs aldéhyde obtenus grâce à la méthode de greffage de groupements aldéhyde aromatiques

Nous avons également synthétisé des résines phénoliques à partir des précurseurs Phénol-BzAld, Hyd-BzAld et Van-BzAld en deux étapes et sans formaldéhyde (Schéma IV.2). La synthèse du pré-polymère avec le précurseur Phénol-BzAld est effectuée en 30 minutes, nous obtenons alors un pré-polymère sous forme de résole liquide et visqueux. Il est possible de poursuivre la synthèse de ce pré-polymère jusqu'à la prise en masse du milieu réactionnel c'est-à-dire jusqu'à environ 1h40 de réaction mais nous limitons le temps de réaction à 30 min afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux du benzaldéhyde (2) décrits dans le chapitre II. Les synthèses de pré-polymères à partir de Hyd-BzAld et Van-BzAld prennent en masse au bout de 15 min de réaction. Les pré-polymères obtenus sont alors sous forme de solides malléables élastiques c'est-à-dire sous forme de résitol et similaires à ceux obtenus à partir du benzaldéhyde (2) (Figure IV.2-a).

Etant donné que ces précurseurs aldéhyde aromatiques n'oligomérisent pas spontanément par réactions d'acétalisation, nous pouvons suivre l'avancement des réactions de pré-polymérisation grâce à notre méthode par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H présentée en chapitre II.

Après 15 et 30 min de réaction, la conversion du précurseur modèle Phénol-BzAld par réaction d'addition aldéhyde-phénol ( $Cr_{15min}$  et  $Cr_{30min}$ ) est de 6±1% et 8±1% respectivement. Ces résultats de conversion sont nettement inférieurs à ceux mesurés avec le benzaldéhyde (2) c'est-à-dire 36±2% et 57±2%. En effet, le groupement phénoxy du précurseur Phénol-BzAld présente un faible effet mésomère électro-donneur qui, en position para, enrichit en électron la fonction aldéhyde et diminue alors sa réactivité vis-à-vis du phénol. La somme des constantes de Hammett,  $\Sigma \sigma$ , est de -0.03. Cette valeur est relativement proche de celle du benzaldéhyde, c'est-à-dire proche de 0. Les effets électroniques ne permettent donc pas d'expliquer à eux seuls cette différence significative de réactivité. Nous supposons que des effets de gêne stérique induisent cette perte de réactivité. Gawronski et al. 115 ont expliqué que les liaisons aryl-aryl éther de composés aromatiques porteurs de fonctions aldéhyde, tels que le précurseur Phénol-BzAld, sont stabilisées en conformation « skew » 115 (Figure IV.3-a). Le groupement phenoxy impose donc une gêne stérique importante, nous supposons que cela nuit sensiblement à la mobilité du précurseur Phénol-BzAld au sein du mélange réactionnel et nuit donc à sa réactivité.

En revanche, les conversions Cr<sub>15min</sub> des précurseurs Hyd-BzAld et Van-BzAld sont supérieures ; après 15 min de réaction elles sont de 23±2% et 26±2% respectivement (Tableau IV.1). Les liaisons éther de ces précurseurs doivent être également stabilisées en conformation « skew » (Figure IV.3-b et c) mais les groupements 4-formylphénoxy présentent des effets mésomères électro-attracteurs contrairement à l'effet électro-donneur du groupement phénoxy. La constante de Hammett du substituant 4-

formylphénoxy n'est pas décrite dans la littérature, nous ne pouvons donc pas la comparer avec celle du phénoxy. Les valeurs de Cr<sub>15min</sub> obtenues, bien que supérieures à celles obtenues avec le Phénol-BzAld, sont inférieures à celle obtenue avec le téréphthalaldéhyde (10) c'est-à-dire 59±3%. Nous supposons que l'effet électro-attracteur du groupement 4-formylphénoxy est inférieur à celui d'une fonction aldéhyde, il active donc moins la réactivité de l'aldéhyde situé en position para. De plus, la gêne stérique due à la conformation « skew » des liaisons éther nuit également à la mobilité et donc à la réactivité de ces deux précurseurs par rapport au téréphthalaldéhyde (10) (Tableau II.3). Néanmoins, les résultats de Cr<sub>15min</sub> sont nettement supérieurs à ceux du 4-méthoxybenzaldéhyde (6) et du 3,4-diméthoxybenzaldéhyde (7); ils sont de 23±2% et 26±2% au lieu de respectivement 10±1% et de 7±1%. Grâce à l'effet électro-attracteur des groupements 4-formylphénoxy, la fonctionnalisation de ces deux composés bio-sourcés permet donc d'obtenir des précurseurs aldéhyde difonctionnels et plus réactifs que ceux fonctionnalisés par des groupements méthoxy.

Les pré-polymères sont ensuite cuits à l'étuve sous pression atmosphérique avec le programme de cuisson n°2. Les résines phénoliques réticulées sont toutes les trois obtenues sous forme de solides rigides similaires aux résines réticulées synthétisées à partir du benzaldéhyde (2) (Figure IV.2-b).



Figure IV.2- Aspects du pré-polymère (a) et de la résine phénolique réticulée (b) obtenus par réaction entre le précurseur Van-BzAld, le phénol et l'hydroxyde de sodium (aspects similaires pour la résine Hyd-BzAld).

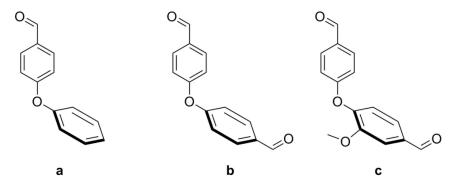


Figure IV.3- Structures des précurseurs Phénol-BzAld (a), Hyd-BzAld (b) et Van-BzAld (c) en conformation "skew". 115

Aldéhyde	Temps <sup>a</sup>	Cr <sub>15 min</sub> b (Ccan <sub>15min</sub> ) <sup>c</sup>	Cr <sub>30 min</sub> b (Ccan <sub>30min</sub> ) <sup>c</sup>	Taux d'insoluble <sup>d</sup>	Td10% <sup>e</sup>	Taux de coke <sup>f</sup>
о н Н Н				99%±1%	394°C	59%
Phénol-n1Ald	30 min	ND	ND	52±2%	268°C	42%
Hyd-n1Ald	15 min	ND		98±1%	352°C	61%
Van-n1Ald	15 min	ND		96±1%	320°C	52%
Phénol-BzAld	30 min	6±1% (4±1%)	8±1% (6±1%)	98±0.4%	420±18°C	52±2%
Hyd-BzAld	15 min	23±2% (7±1%)		100±0.1%	495±13°C	66±1%
Van-BzAld	15 min	26±2% (6±1%)		99±0.1%	419±5°C	67±0.4%

Tableau IV.1- Tableau récapitulatif des résultats obtenus avec la résine Ablaphène RS101 (1) et les résines synthétisées à partir des précurseurs aldéhyde innovants : (a) temps de réaction de synthèse du pré-polymère phénolique, conversions des fonctions aldéhyde après 15 et 30 min de réaction (b) par la réaction d'addition aldéhyde-phénol et (c) par la réaction de Cannizzaro, (d) taux d'insoluble dans l'acétone à température ambiante, (e) température de dégradation à 10% massique sous atmosphère d'azote, (f) taux de résidus après un isotherme d'une heure à 900°C sous atmosphère d'azote.

## II. <u>Etude des réactions indésirables lors des synthèses de</u> <u>résines phénoliques sans formaldéhyde</u>

Nous décrivons dans cette partie les réactions indésirables ayant lieu en parallèle des réactions de synthèse de résines phénoliques sans formaldéhyde. Cette partie est également divisée en deux sous-parties selon la méthode utilisée pour synthétiser les précurseurs aldéhyde.

## II.1. Précurseurs aldéhyde obtenus grâce à la méthode de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques

Dans le chapitre III, nous avons observé que le précurseur Phénol-n1Ald subit une réaction indésirable de clivage de sa fonction éther dans le 1,4-dioxane à 80°C en présence d'acide chlorhydrique. Nous avons étudié si cette réaction de clivage a également lieu lors de la synthèse de résines phénoliques. Pour cela, nous avons placé le précurseur modèle Phénol-n1Ald dans les mêmes conditions de réaction mais sans ajout initial de phénol pour observer s'il y a ou non formation de phénol par clivage de la fonction éther. Après environ 15 minutes de réaction à 130°C en présence d'hydroxyde de sodium, le milieu réactionnel prend en masse pour donner un pré-polymère phénolique solide malléable élastique (Figure IV.4).

Le pré-polymère obtenu est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). L'analyse par GC-MS est quantitative seulement après avoir effectué la calibration pour chaque composé à étudier. La présence d'hydroxyde de sodium dans l'échantillon peut dégrader les colonnes chromatographiques de la GC-MS, nous n'avons donc pas effectué d'études approfondies pour calibrer et déterminer précisément les quantités de phénol dans ce pré-polymère. Cette mesure n'est pas faisable non plus par RMN <sup>1</sup>H car les signaux caractéristiques du phénol sont confondus avec ceux du Phénol-n1Ald. Néanmoins elle permet d'obtenir des résultats qualitatifs sur l'abondance relative des composés présents dans le milieu réactionnel. Notamment, cette analyse met en évidence que le phénol et le Phénol-n1Ald sont présents dans le milieu réactionnel (Figure IV.5). Le chromatogramme obtenu montre que le phénol est présent dans le pré-polymère en quantités significativement supérieures par rapport au précurseur Phénol-n1Ald. Cela confirme que la fonction éther subit effectivement une réaction de clivage dans ces conditions (Schéma IV.3), c'est-à-dire à 130°C en présence d'hydroxyde de sodium. Du fait de leurs structures chimiques proches par rapport à celle du Phénol-n1Ald, cette réaction indésirable de clivage de la fonction éther doit également survenir avec les précurseurs Hyd-n1Ald et Van-n1Ald.

Nous supposons que le signal à 3.11 min correspond au 2-hydroxyéthanal formé par la réaction de clivage de la fonction éther. L'intensité de son signal est relativement proche de celle du phénol; ceci suggère qu'ils sont présents en quantités similaires dans ce pré-polymère. Néanmoins, la nature de ce composé n'a pas pu être confirmée grâce à son spectre de masse. La quantité de Phénol-n1Ald est faible par rapport à celle du phénol ou du supposé 2-hydroxyéthanal. La réaction de clivage de la fonction éther ne doit pas être la seule à consommer le précurseur Phénol-n1Ald. En effet, l'analyse GC-MS indique aussi la présence d'autres composés avec des temps de rétention allant de 8 à 13 min environ (Figure IV.5). Ces composés présentent des temps de rétention supérieurs à celui du Phénol-n1Ald c'est-à-dire 4.5 min, ils doivent donc également présenter des températures d'ébullition supérieures. Nous supposons que ces composés sont des oligomères du Phénol-n1Ald.



Figure IV.4- Aspect du pré-polymère obtenu après réaction du Phénol-n1Ald avec l'hydroxyde de sodium.

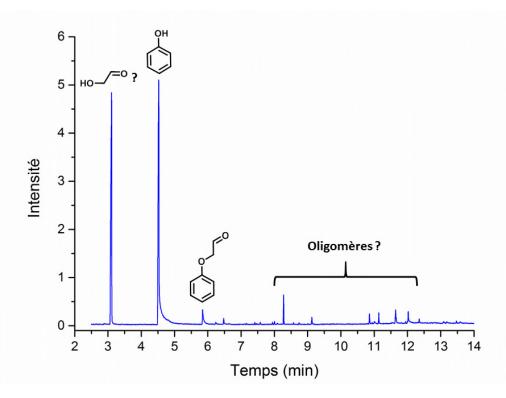


Figure IV.5- Chromatogramme GC-MS de l'échantillon de pré-polymère obtenu par réaction du précurseur Phénol-n1Ald sur lui-même.

Phénol-n1Ald 
$$0.3 \text{ éq.}$$
  $0.3 \text{ éq.}$   $130^{\circ}\text{C}$   $15 \text{ min}$   $130^{\circ}\text{C}$   $15 \text{ min}$   $130^{\circ}\text{C}$   $15 \text{ min}$   $130^{\circ}\text{C}$   $15 \text{ min}$   $15 \text{ min}$ 

Schéma IV.3- Hypothèse de réaction indésirable de clivage de la fonction éther du précurseur Phénol-n1Ald en présence d'hydroxyde de sodium

Nous avons montré que le précurseur Phénol-n1Ald forme, sans présence initiale de phénol, un matériau solide malléable et élastique (Figure IV.4) à 130°C en présence d'hydroxyde de sodium. Il y a donc eu réaction de polymérisation. Afin d'expliquer les mécanismes en jeu, nous avons posé trois hypothèses de réaction :

- La réaction de clivage de la liaison éther donne lieu à la formation de phénol. Le précurseur Phénoln1Ald et/ou le composé 2-hydroxyéthanal formé réagissent sur le phénol par réaction d'addition aldéhyde-phénol et effectuent ainsi la polymérisation.
- Le précurseur Phénol-n1Ald, qui est à la fois aldéhyde et aromatique, réagit sur lui-même par réaction d'addition aldéhyde –phénol et homopolymérise (Schéma IV.4).
- Aussi, lorsque les précurseurs aldéhyde aliphatiques sont énolisables c'est-à-dire lorsqu'ils présentent des atomes d'hydrogène labiles en position alpha de leur fonction aldéhyde, ils peuvent être sujets à des réactions parasites d'aldolisation en milieu alcalin<sup>21</sup>. En particulier, le précurseur Phénol-n1Ald a déjà été décrit dans la littérature comme synthon de réactions d'aldolisation pour des applications de chimie organique et notamment pour la synthèse de carbohydrates. <sup>120-122</sup> Son groupement phénoxy présente un effet électro-donneur +M qui active la réactivité nucléophile de son atome de carbone en position alpha et le rend alors réactif pour ces réactions d'aldolisation. Le Phénol-n1Ald peut donc homopolymériser par ces réactions d'aldolisation (Schéma IV.5).

Grâce aux caractérisations des résines phénoliques modèles et bio-sourcées synthétisées, nous étudierons, en partie III, si ces réactions indésirables sont effectivement problématiques pour obtenir des résines phénoliques aux propriétés de charbonnement conformes au cahier des charges.

Schéma IV.4- Hypothèse de réaction indésirable d'homopolymérisation du précurseur modèle Phénol-n1Ald par réactions d'addition aldéhyde-phénol (exemples de structure).

Oligomère 
$$H_2O$$
  $H_2O$   $H_2O$ 

Schéma IV.5- Hypothèse de réaction indésirable d'homopolymérisation du précurseur modèle Phénol-n1Ald par réactions d'aldolisation.

# II.2. Précurseurs aldéhyde obtenus grâce à la méthode de greffage de groupements aldéhyde aromatiques

Contrairement aux précurseurs Phénol-n1Ald, Hyd-n1Ald et Van-n1Ald, les précurseurs Phénol-BzAld, Hyd-BzAld et Van-BzAld ne présentent pas de liaison aryl-alkyl éther mais des liaisons aryl-aryl éther. Ces dernières présentent une meilleure stabilité chimique et ne peuvent donc pas être rompues lors des réactions de synthèse de résines phénoliques<sup>111</sup>. De plus, en tant que précurseurs aldéhyde aromatiques, ils ne sont pas énolisables c'est-à-dire qu'ils ne disposent pas de protons labiles en position alpha de leur fonction aldéhyde. Par conséquent, ils ne peuvent pas subir de réactions d'aldolisation. En revanche, les composés aldéhyde non énolisables, tels que les composés aldéhyde aromatiques ou le formaldéhyde, sont sensibles à la réaction de Cannizzaro présentée au chapitre II (Schéma IV.6).

Nous avons mesuré les conversions des fonctions aldéhyde aromatiques en fonctions acide carboxyliques et alcool secondaires par la réaction de Cannizzaro (Ccan) au cours des synthèses de résines phénoliques (Tableau IV.1). Ces conversions sont comprises entre 3 et 8% pendant les 30 premières minutes de réaction et sont donc comparables aux conversions rencontrées avec les précurseurs aldéhyde aromatiques commerciaux étudiés dans le chapitre II. Par exemple, le résultat de Ccan<sub>15min</sub> le plus élevé est celui obtenu avec le précurseur Hyd-BzAld c'est à dire 7±1%. Ce résultat reste également significativement inférieur à celui de Cr<sub>15min</sub> c'est à dire 23±2%. De plus, il est comparable à celui de 6±1% obtenu avec le précurseur commercial et réactif téréphthalaldéhyde (10). Les réactions d'addition aldéhyde-phénol du Hyd-BzAld et du Van-BzAld sont donc également prédominantes par rapport à celle de Cannizzaro. Cependant, cette réaction indésirable doit se poursuivre pendant la seconde étape de cuisson, elle peut entraîner une légère perte de fonctions aldéhyde qui ne participent pas à la réticulation du polymère. Cette réaction indésirable doit donc induire une diminution des performances thermiques des résines. Dans la suite de ce projet, il sera intéressant d'optimiser les conditions opératoires de synthèse de résines et notamment de réduire la quantité d'hydroxyde de sodium afin de limiter cette réaction indésirable. Cependant, étant donné que les résultats de Ccan<sub>15min</sub> obtenus avec les précurseurs Hyd-BzAld et Van-BzAld restent faibles et comparables à celui obtenu avec le précurseur 10, nous pouvons supposer que cette réaction de Cannizzaro ne représente pas un verrou technique particulier pour obtenir des résines phénoliques bio-sourcées avec d'excellentes propriétés de charbonnement.

Schéma IV.6- Réaction indésirable de Cannizzaro du Phénol-BzAld.

## III. <u>Caractérisations de résines phénoliques obtenues à partir</u> <u>de précurseurs aldéhyde innovants</u>

Nous décrivons dans cette partie les caractérisations des résines phénoliques synthétisées sans formaldéhyde. Cette partie est également divisée en deux sous-parties selon la méthode utilisée pour synthétiser les précurseurs aldéhyde.

# III.1. Précurseurs aldéhyde obtenus grâce à la méthode de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques

Les résines phénoliques réticulées synthétisées à partir des précurseurs Phénol-n1Ald, Hyd-n1Ald et Vann1Ald ont été caractérisées par mesures de taux d'insoluble dans l'acétone et mesures des Td10% et taux de coke sous atmosphère inerte (Tableau IV.1).

La résine Phénol-n1Ald présente un taux d'insoluble de 52±2%. Cette résine est donc seulement partiellement réticulée. Par conséquent, elle présente de faibles propriétés de stabilité thermique et de charbonnement avec des résultats de Td10% et de taux de coke de 268°C et de 42% respectivement (Figure IV.8, Tableau IV.1). Ces résultats sont donc bien inférieurs à ceux de l'Ablaphène RS101 (1) avec des résultats de Td10% et de taux de coke de 390°C et de 59%. Nous supposons que cette résine sans formaldéhyde est peu réticulée à cause des réactions indésirables pouvant avoir lieu en parallèle de la réaction de polymérisation aldéhyde-phénol. Nous avons présenté en partie II.1 des hypothèses de réactions indésirables : le clivage de la fonction éther du Phénol-n1Ald (Schéma IV.3), la réaction d'addition aldéhyde-phénol du Phénol-n1Ald sur le phénol obtenu par clivage de la fonction éther, l'homopolymérisation du Phénol-n1Ald par réaction d'addition aldéhyde-phénol sur ses propres carbones

aromatiques (Schéma IV.4) et enfin l'homopolymérisation du Phénol-n1Ald par réactions d'aldolisation (Schéma IV.5).

Si les trois premières réactions indésirables ont lieu, la quantité stœchiométrique de fonctions aldéhyde par rapport aux cycles aromatiques réactifs est donc inférieure à 1.5 éq pour 1 éq. Ceci peut donc réduire la densité de réticulation des résines phénoliques. Enfin la quatrième réaction indésirable d'aldolisation induit une consommation des fonctions aldéhyde dans le milieu réactionnel qui ne participent pas à la réticulation du polymère. En effet, lors de la réaction d'aldolisation chaque fonction aldéhyde réagit avec un seul carbone aliphatique. Cette réaction donne donc lieu à la formation d'un oligomère qui est linéaire au lieu d'être réticulé. Ces réactions indésirables peuvent, par hypothèse, expliquer la faible densité de réticulation de la résine Phénol-n1Ald et donc expliquer pourquoi cette résine présente des propriétés de stabilité thermique et de charbonnement significativement inférieures à celles de la résine de référence Ablaphène RS101 (1) (Figure IV.8).

En revanche, les résines Hyd-n1Ald et Van-n1Ald sont mieux réticulées; elles présentent des taux d'insoluble de 98±1% et 96±1% respectivement. Contrairement au précurseur Phénol-n1Ald, ces deux précurseurs bio-sourcés sont difonctionnels. Cette difonctionnalité est potentiellement bénéfique pour la synthèse de résines réticulées avec des densités de réticulation supérieures.

La réaction de clivage de leurs fonctions éther donne lieu à la formation de 4-hydroxybenzaldéhyde et de vanilline plutôt que de phénol. Même si le 4-hydroxybenzaldéhyde et la vanilline présentent une faible réactivité dans ces conditions de réaction, en comparaison avec le phénol obtenu à partir du Phénol-n1Ald, ils apportent tout de même une amélioration sur la densité de réticulation des résines.

De plus, le cycle aromatique du précurseur Hyd-n1Ald est substitué par une fonction aldéhyde et celui du précurseur Van-n1Ald est substitué par des fonctions aldéhyde et méthoxy. Du fait de cette substitution et de l'effet électro-attracteur de leur fonction aldéhyde, leurs cycles aromatiques doivent être moins réactifs vis-à-vis des fonctions aldéhyde. Ces composés doivent donc être moins sujets à la réaction d'homopolymérisation par réaction d'addition aldéhyde-phénol (Schéma IV.4Schéma IV.4- Hypothèse de réaction indésirable d'homopolymérisation du précurseur modèle Phénol-n1Ald par réactions d'addition aldéhyde-phénol).

Aussi, leur fonction aldéhyde en position para de la fonction éther exerce un fort effet mésomère électroattracteur qui par délocalisation électronique doit diminuer la réactivité nucléophile du carbone  $C\alpha$ , c'està-dire le carbone situé en position alpha de la fonction aldéhyde aliphatique (Figure IV.6). Dans le cas du précurseur Van-n1Ald, nous supposons que l'effet électro-attracteur de la fonction aldéhyde située en position para de la fonction éther est supérieur à celui de l'effet mésomère électro-donneur de la fonction méthoxy. Les constantes de Hammett ne sont jamais indiquées pour les positions ortho. Néanmoins, à titre indicatif, en position para, la constante de Hammett d'une fonction aldéhyde est de +0.42 alors que celle d'une fonction méthoxy est de -0.27. En position para, une fonction aldéhyde exerce donc un effet électro-attracteur supérieur à l'effet électro-donneur d'une fonction méthoxy.

Enfin les précurseurs Hyd-n1Ald et Van-n1Ald sont des précurseurs porteurs d'une fonction aldéhyde aromatique et d'une fonction aldéhyde aliphatique. Leur fonction aldéhyde aromatique peut subir la réaction indésirable de Cannizzaro mais nous avons montré en chapitre II que dans ces conditions opératoires les réactions d'addition aldéhyde-phénol des précurseurs aldéhyde aromatiques sont prédominantes sur cette réaction indésirable. Par ailleurs, cette fonction aldéhyde aromatique n'est pas énolisable. Ils présentent donc une seule fonction aldéhyde sur deux sujette aux réactions d'homopolymérisation par réaction d'aldolisation. Nous supposons donc que les précurseurs bio-sourcés, Hyd-n1Ald et Van-n1Ald, doivent être moins sujets aux réactions indésirables d'homopolymérisation. Ceci est également potentiellement bénéfique pour la synthèse de résines phénoliques avec des densités de réticulation supérieures. Cependant, la diminution de ces réactions secondaires reste une hypothèse et n'a pas été étudiée plus en détails.

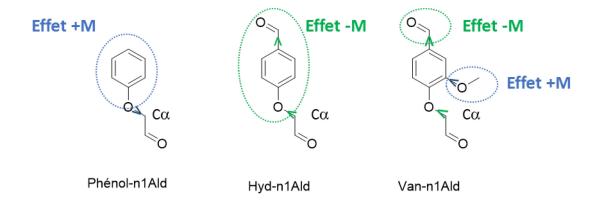


Figure IV.6- Effets mésomères des substituants des cycles aromatiques des précurseurs Phénol-n1Ald, Hyd-n1Ald et Van-n1Ald.

Du fait des densités de réticulation plus élevées, les propriétés de stabilité thermique et de charbonnement de ces deux résines sont également supérieures à celles de la résine modèle Phénol-n1Ald (Figure IV.8). Les résines Hyd-n1Ald et Van-n1Ald présentent respectivement des résultats de Td10% de 352°C et 320°C et de taux de coke de 61% et 52%. Ces résultats sont significativement supérieurs à ceux de la résine Phénol-1Ald. Egalement, les résultats de la résine Van-n1Ald sont significativement supérieurs à ceux de la résine 4 du chapitre II, c'est-à-dire la résine obtenue à partir de vanilline. Les résultats de Td10% ont augmenté de 193°C à 320°C et les résultats de taux de coke ont augmenté de 19% à 52%. Néanmoins les résultats de la résine Hyd-n1Ald restent inférieurs aux résultats élevés de la résine 3, c'est-à-dire la résine obtenue à partir de 4-hydroxybenzaldéhyde. Pour rappel, nous supposons que cette résine 3 présente des résultats de

Td10% et de taux de coke de 418°C et de 67% grâce à une densité de réticulation particulièrement élevée, elle-même obtenue grâce à la double réactivité aldéhyde et phénol du 4-hydroxybenzaldéhyde.

Les résultats obtenus avec la résine Hyd-n1Ald sont d'ailleurs supérieurs à ceux de la résine Van-n1Ald. Pour expliquer cette différence, nous prenons en compte : (i) la réactivité des précurseurs aldéhyde, (ii) leur composition en carbones aliphatiques et enfin (iii) les réactions indésirables en jeu.

(i) Nous n'avons pas pu mesurer la réactivité des précurseurs Hyd-n1Ald et Van-n1Ald.

Néanmoins, ces précurseurs Hyd-n1Ald et Van-n1Ald présentent des structures chimiques proches de celles des précurseurs 6 et 8 étudiés en chapitre II (Figure IV.7). Nous avons vu que le précurseur 8 présente une réactivité inférieure à celle du précurseur 6. Nous avons supposé que l'effet de gêne stérique imposé par sa fonction méthoxy explique cette différence de réactivité. De même, nous pouvons supposer que l'effet de gêne stérique de la fonction méthoxy du précurseur Van-n1Ald rend ce dernier moins réactif que le précurseur Hyd-n1Ald.

Une réactivité plus faible du précurseur Van-n1Ald permettrait d'expliquer les différences de propriétés de stabilité thermique et de charbonnement observées.

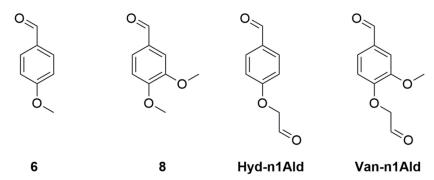


Figure IV.7- Structures des précurseurs 6 et 8 en comparaison avec celles des précurseurs Hyd-n1Ald et Van-n1Ald.

- (ii) La fonction méthoxy du précurseur Van-n1Ald est composée d'un atome de carbone aliphatique. Ceci réduit la densité aromatique de la résine synthétisée et par conséquent ses propriétés de stabilité thermique et de charbonnement.
- (iii) Enfin, cette fonction méthoxy exerce un effet électro-donneur sur le groupement éthanal (Figure IV.6) et peut, par hypothèse, augmenter la réactivité nucléophile de son Cα et donc favoriser les réactions indésirables d'aldolisation. De plus, la réaction indésirable de clivage de la liaison éther du précurseur Hyd-n1Ald forme du 4-hydroxybenzaldéhyde (3) alors que celle du précurseur Van-n1Ald forme de la vanilline (4). Nous avons vu dans le chapitre II que le précurseur 3 permet d'obtenir des résines avec des propriétés de stabilité thermique et de charbonnement significativement supérieures à celles obtenues avec le précurseur 4. Une

faible formation de 4-hydroxybenzaldéhyde plutôt que de vanilline permettrait également d'expliquer ces différences.

Les propriétés thermiques de ces deux résines bio-sourcées restent faibles comparées à celle obtenue à partir du précurseur dialdéhyde aromatique téréphthalaldéhyde ( $\mathbf{10}$ ). Pour rappel, cette résine  $\mathbf{10}$  présente des résultats de Td10% et de taux de coke de 500°C et de 69% respectivement. A cause des réactions indésirables rencontrées et des carbones aliphatiques  $C\alpha$  (Figure IV.6), les précurseurs Hyd-n1Ald et Van-n1Ald donnent lieu à des résines avec des densités de réticulation et des densités aromatiques plus faibles que celles de la résine  $\mathbf{10}$ . Les propriétés de stabilité thermique et de charbonnement sont donc inférieures.

Egalement, les propriétés de stabilité thermique des résines Hyd-n1Ald et Van-n1Ald sont inférieures à celles de l'Ablaphène RS101 (1) (Figure IV.8). Leurs résultats de Td10% sont, respectivement, de 352°C et 320°C au lieu de 394°C pour la résine de référence 1. Les propriétés de charbonnement de la résine Van-n1Ald sont également nettement inférieures à celles de la résine 1; son taux de coke est de 52% au lieu de 59%. La résine bio-sourcée Van-n1Ald n'est donc pas conforme au cahier des charges. Enfin, la résine Hyd-n1Ald présente un taux de coke de 61%. Il serait intéressant d'effectuer une étude de reproductibilité et de déterminer l'incertitude liée à ces résultats de taux de coke. Néanmoins, nous pouvons affirmer que les propriétés de charbonnement de cette résine Hyd-n1Ald sont similaires voire supérieures à celles de la résine de référence 1, la résine Hyd-n1Ald est donc conforme au cahier des charges et peut donc être adaptée à notre application.

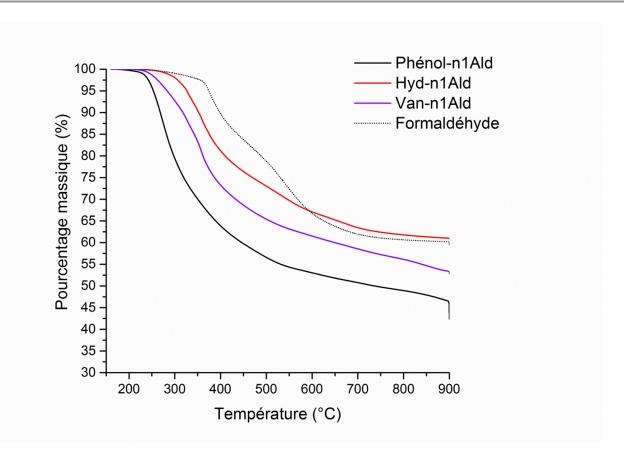


Figure IV.8- Thermogrammes obtenus par analyses thermogravimétriques sous atmosphère d'azote des échantillons de la résine réticulée Ablaphène RS101 et des résines réticulées obtenues sans formaldéhyde à partir des précurseurs Phénol-n1Ald, Hyd-n1Ald et Van-n1Ald.

# III.2. Précurseurs aldéhyde obtenus grâce à la méthode de greffage de groupements aldéhyde aromatiques

Nous avons ensuite caractérisé les résines phénoliques synthétisées à partir des précurseurs Phénol-BzAld, Hyd-BzAld et Van-BzAld. Tout d'abord, ces trois résines sont effectivement réticulées, elles présentent toutes les trois des taux d'insoluble élevés, supérieurs à 98%. En particulier, la résine Phénol-BzAld présente une densité de réticulation plus élevée que la résine Phénol-n1Ald, elle présente un taux d'insoluble de 98±0.4% au lieu de 52±2%. Nous expliquons cette différence par les différentes réactions indésirables ayant lieu selon la nature de leur fonction aldéhyde. A la vue de ces résultats, nous supposons que la réaction de Cannizzaro est moins nuisible sur la densité de réticulation des résines que les réactions de clivage de liaison éther et d'homopolymérisation présentées en partie II.1.

Nous avons synthétisé cinq échantillons de chaque résine et caractérisé par analyse thermogravimétrique chacun de ces échantillons afin d'étudier la reproductibilité des résultats de Td10% et de taux de coke de ces résines.

La résine Phénol-BzAld présente des résultats de Td10% et de taux de coke de 420±18°C et de 52±2% (Tableau IV.1). Pour rappel, la résine 2 présente des résultats de Td10% et de taux de coke de 500°C et de 58% respectivement. Le précurseur Phénol-BzAld est un composé aldéhyde disposant de deux cycles aromatiques alors que le benzaldéhyde (2) dispose d'un seul cycle aromatique. Nous pourrions supposer que cette diaromaticité est bénéfique sur les propriétés thermiques des résines, pourtant les propriétés thermiques de la résine 2 sont supérieures à celles de la résine Phénol-BzAld. Cette différence peut s'expliquer par la faible réactivité du précurseur Phénol-BzAld par rapport au benzaldéhyde (2). Pour rappel, après 30 min de réaction, la conversion des fonctions aldéhyde est de 8±1% avec le Phénol-BzAld au lieu de 57±2% avec le benzaldéhyde (2). De ce fait, nous supposons que la résine Phénol-BzAld présente une densité de réticulation inférieure à celle de la résine 2 et donc des propriétés de stabilité thermique et de charbonnement inférieures.

Les propriétés de stabilité thermique des résines Hyd-BzAld et Van-BzAld sont également élevées, elles présentent des résultats de Td10% de 495±13°C et 419±5°C respectivement. Ces résultats de Td10% sont d'ailleurs supérieurs à celui de la résine Ablaphène RS101 (1), c'est-à-dire supérieurs à 395°C. De plus, les résultats de Td10% des résines Hyd-BzAld et Van-BzAld diminuent de 495±13°C à 419±5°C. Nous supposons que cette diminution est due à la fonction méthoxy du Van-BzAld. Cette fonction méthoxy peut se dégrader à des températures supérieures à 275°C<sup>123</sup>. Effectivement, nous voyons sur les thermogrammes que la dégradation thermique de la résine Van-BzAld débute aux alentours de 300°C contrairement à la résine Hyd-BzAld qui débute significativement sa dégradation thermique vers 400°C (Figure IV.9).

En revanche, nous avons vu dans la partie I.2 que les précurseurs Hyd-BzAld et Van-BzAld sont difonctionnels et plus réactifs que le Phénol-BzAld. Conformément à notre stratégie de substituer le formaldéhyde par des précurseurs dialdéhyde aromatiques réactifs, les résines Hyd-BzAld et Van-BzAld doivent présenter des propriétés de charbonnement supérieures à celles de la résine Phénol-BzAld. En effet, elles présentent des résultats de **taux de coke de 66±1% et 67±0.4%** respectivement au lieu de 52±2% (Tableau IV.1). En considérant l'incertitude sur la moyenne de ces deux résultats, les résultats de taux de coke de ces deux résines Hyd-BzAld et Van-BzAld sont similaires. Pourtant le précurseur Van-BzAld présente une fonction méthoxy et donc un carbone aliphatique supplémentaire par rapport au précurseur Hyd-BzAld. Dans le cas de ces résines phénoliques à hautes teneurs en carbones aromatiques, ce carbone aliphatique supplémentaire doit donc avoir une faible influence sur le taux de coke des résines.

Par ailleurs, ces taux de coke sont supérieurs à celui de la résine de référence 1, c'est-à-dire supérieurs à 59% (Tableau IV.1). Les propriétés de stabilité thermique et de charbonnement de ces deux résines sont donc particulièrement élevées pour des résines phénoliques bio-sourcées sans formaldéhyde et significativement supérieures à celles de la résine de référence 1 (Figure IV.9). Ces deux résines phénoliques bio-sourcées sans formaldéhyde sont donc conformes au cahier des charges et peuvent être adaptées à notre application.

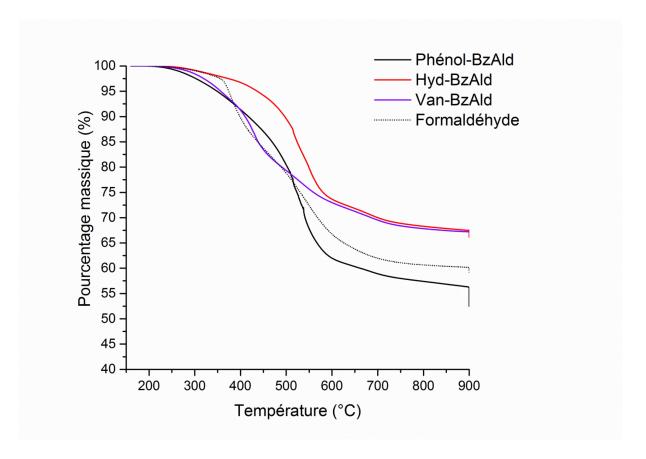


Figure IV.9- Thermogrammes obtenus par analyses thermogravimétriques sous atmosphère d'azote des échantillons de la résine réticulée Ablaphène RS101 et des résines réticulées obtenues sans formaldéhyde à partir des précurseurs Phénol-BzAld, Hyd-BzAld et Van-BzAld.

## IV. <u>Sélection d'un substituant du formaldéhyde</u>

Nous avons décrit dans les parties précédentes la synthèse et la caractérisation de résines phénoliques sans formaldéhyde à partir des précurseurs aldéhyde aromatiques modèles et bio-sourcés décrits dans le chapitre III (Figure III.27). Nous avons posé des hypothèses de réactions indésirables pouvant avoir lieu selon la nature de la fonction aldéhyde utilisée, aliphatique ou aromatique. En particulier, nous avons vu, grâce à l'étude du précurseur modèle Phénol-n1Ald, que la synthèse de résines phénoliques à partir de

fonctions aldéhyde aliphatiques peut subir plusieurs réactions indésirables qui nuisent sensiblement à la densité de réticulation des résines finales. Par hypothèse, ces réactions sont des réactions de clivage de leur fonction aryl-alkyl éther et des réactions d'homopolymérisation par réactions aldéhyde-phénol sur luimême ou par réactions d'aldolisation. En revanche, les fonctions aldéhyde aromatiques ne doivent pas rencontrer ce type de réactions indésirables mais subissent la réaction de Cannizzaro. Cette réaction indésirable induit une perte des fonctions aldéhyde durant la synthèse de résines phénoliques mais la comparaison des propriétés des résines modèles Phénol-n1Ald et Phénol-BzAld montre que cette réaction indésirable est moins problématique que celles rencontrées avec les fonctions aldéhyde aliphatiques. Les précurseurs porteurs de fonctions aldéhyde exclusivement aromatiques sont donc mieux adaptés à la synthèse de résines phénoliques à haute densité de réticulation et à haute densité aromatique. Ils sont, par conséquent, mieux adaptés à la synthèse de résines phénoliques avec d'excellentes propriétés de charbonnement. Les précurseurs Hyd-n1Ald et Van-n1Ald présentent des compositions en matière d'origine renouvelable plus élevées que celles des précurseurs Hyd-BzAld et Van-BzAld. Cependant, les résines obtenues à partir des précurseurs bio-sourcés Hyd-n1Ald et Van-n1Ald présentent des propriétés de charbonnement inférieures à celles obtenues à partir des précurseurs bio-sourcés Hyd-BzAld et Van-BzAld. Etant donné que les propriétés de charbonnement représentent un critère principal à prendre en compte dans le choix des substituants du formaldéhyde, les précurseurs obtenus par greffage de groupements aldéhyde aromatiques, Hyd-BzAld et Van-BzAld, sont donc préférentiels pour notre application.

De plus, nous avons montré en chapitre II que la **production bio-sourcée de vanilline est plus élevée que celle du 4-hydroxybenzaldéhyde** du fait de la composition des lignines en unités guaiacyle et 4-hydroxyphénylpropane.

Ainsi, en considérant les propriétés de charbonnement élevées de la résine Van-BzAld et la disponibilité de la vanilline bio-sourcée, nous sélectionnons le précurseur Van-BzAld pour synthétiser nos résines phénoliques partiellement bio-sourcées sans formaldéhyde. Dans la partie suivante, nous poursuivons donc notre projet par des travaux de mise en œuvre de résines résole liquides et homogène à partir du précurseur Van-BzAld.

# V. <u>Mise en œuvre de résines résole liquides sans</u> <u>formaldéhyde</u>

Nous avons effectué des premiers travaux de développement pour obtenir une résine résole à partir de Van-BzAld parfaitement adaptée aux procédés d'élaboration de matériaux composites ablatifs. Pour rappel,

la résine résole doit être liquide à température ambiante et soluble dans des solvants non toxiques, idéalement l'eau ou l'éthanol. De plus, elle doit présenter des caractéristiques de viscosité newtonienne comprises entre 400 et 600 mPa.s et son extrait sec, c'est-à-dire sa proportion massique en matière sèche, doit être supérieur ou égal à 68%.

Le précurseur Van-BzAld et le phénol sont des composés solides à température ambiante. Dans la partie I, le mélange de précurseurs Van-BzAl + phénol + hydroxyde de sodium est solide à température ambiante. Lors de la synthèse du pré-polymère, ce mélange est agité et chauffé à 130°C. A chaud, le mélange est liquide puis prend en masse en 15 minutes pour devenir un solide malléable à chaud et à température ambiante.

Notre objectif est d'obtenir une résine résole liquide à température ambiante. Pour cela, nous devons utiliser un solvant permettant de **solubiliser tous les précurseurs du mélange à température ambiante**. L'éthanol est le solvant utilisé chez Herakles pour diluer la résine Ablaphène RS101. Il solubilise bien le phénol ainsi que les composés polyphénoliques constitutifs des résines résole formophénoliques. De plus, il est non classé CMR et conforme aux normes sanitaires de la société Herakles. Enfin, avec une température d'ébullition de 78°C, il peut être retiré des tissus imprégnés après l'étape d'imprégnation.

Cependant, le Van-BzAld est soluble dans l'éthanol à des températures supérieures ou égales à 60°C mais très peu soluble à température ambiante (Figure IV.10-a). Son dérivé Hyd-BzAld est quant à lui soluble dans l'éthanol à température ambiante (Figure IV.10-b), la faible solubilité du Van-BzAld doit donc être due à sa fonction méthoxy.

Grâce à ses caractéristiques techniques et toxicologiques, l'éthanol est un solvant préférentiel pour Herakles. Le phénol est miscible à la fois avec l'éthanol et le Van-BzAld. De plus, l'hydroxyde de sodium est introduit en petites quantités (3% massique), nous avons donc voulu vérifier s'il est possible d'obtenir un pré-polymère de type résole liquide à partir de Van-BzAld dilué dans l'éthanol.

Nous avons alors synthétisé un résole à partir du mélange Van-BzAld + phénol + hydroxyde de sodium + éthanol avec les mêmes quantités de matière aldéhyde/phénol/hydroxyde de sodium que dans le chapitre IV mais en ajoutant 18% massique d'éthanol (Schéma IV.7). Nous choisissons d'effectuer l'ajout de solvant avant la pré-polymérisation car il permet de ralentir la réaction de pré-polymérisation par dilution du milieu réactionnel et en plafonnant la température de réaction ; ceci facilite le contrôle de l'avancement de la polymérisation jusqu'à l'état de résole. Par ailleurs, nous limitons à 18% massique les quantités d'éthanol introduit afin de maintenir un extrait sec élevé. A froid et avant pré-polymérisation, le mélange réactionnel est un mélange solide et hétérogène. La pré-polymérisation est ensuite effectuée à reflux de l'éthanol, c'est-à-dire à 78°C. Après 45 minutes, la réaction est arrêtée. Le pré-polymère obtenu est liquide visqueux à

environ 60°C (Figure IV.11). Lorsqu'il refroidit à température ambiante, le précurseur Van-BzAld non réagi cristallise malgré la présence de phénol et la pré-polymérisation. Le résole obtenu est alors sous forme solide hétérogène. Contrairement au cas des résines formophénoliques où le formaldéhyde est presque entièrement réagi lorsque la résine est à l'état de résole, la synthèse de résines résole à partir de Van-BzAld ne doit pas excéder une faible conversion des fonctions aldéhyde. Du fait de la masse molaire du Van-BzAld et de sa difonctionnalité, une conversion élevée des fonctions aldéhyde entraîne une densité de réticulation élevée du polymère. Par conséquent, la résine phénolique obtenue serait solide et insoluble dans les solvants organiques usuels et serait donc à l'état de résite plutôt que de résole. Etant donné que la pré-polymérisation ne permet pas de rendre ce résole liquide à température ambiante, notre mélange de précurseurs et de solvant doit être liquide et homogène à température ambiante avant pré-polymérisation.

Le pré-polymère obtenu dans l'éthanol a été cuit avec le programme de cuisson n°2. La résine phénolique obtenue est sous forme de solide rigide et présente un taux de coke de 65%. Ce résultat est légèrement inférieur à celui de 67±0.4% obtenu sans utilisation de solvant. Nous n'avons pas déterminé l'incertitude liée à ce résultat de 65%, nous ne pouvons donc pas conclure si cette faible différence de taux de coke est significative. Néanmoins, ce résultat est parfaitement conforme au cahier des charges et, là encore, supérieur à celui de la résine de référence Ablaphène RS101 malgré l'utilisation de solvant. Enfin, le prépolymère obtenu présente un extrait sec de 78%. Le cahier des charges requiert un extrait sec d'au moins 68%, ce résultat est donc bien conforme. D'ailleurs, il est possible de diluer davantage la résine tout en gardant un extrait sec conforme. Pour nos synthèses suivantes, nous utiliserons 27% massique de solvant.

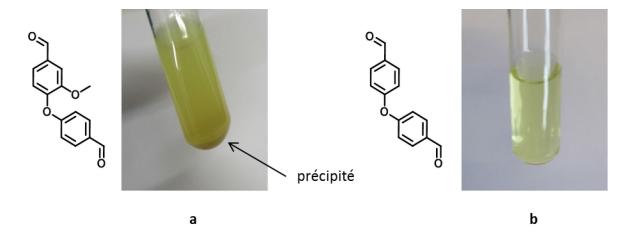


Figure IV.10- Tests de solubilité des précurseurs aldéhyde Van-BzAld (a) et Hyd-BzAld (b) dans l'éthanol (100 mg de précurseur dans 2 mL d'éthanol à 20°C).

Schéma IV.7- Synthèse d'un pré-polymère de type résole à partir de Van-BzAld, de phénol et d'hydroxyde de sodium dilué dans l'éthanol.

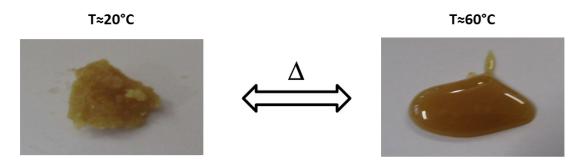


Figure IV.11- Aspects des pré-polymères Van-BzAld dilués dans l'éthanol à 20°C et 60°C.

Etant donné que l'éthanol solubilise très peu le Van-BzAld à température ambiante, il est nécessaire d'identifier d'autres solvants non classés CMR avec des températures d'ébullition idéalement inférieures à 100°C. Egalement, nous choisissons d'étudier des solvants avec des températures d'ébullition arbitrairement proches de 80°C afin de ne pas plafonner les températures de réaction à des températures trop faibles pour nos réactions de polymérisation. Ainsi, nous avons effectué des tests de solubilité du précurseur Van-BzAld avec des solvants de type aqueux, alcool, ester, éther, nitrile, cétone et furane (Tableau IV.2). Parmi ces solvants, l'eau, le tert-butylméthyléther, l'acétate d'éthyle, l'acétonitrile et le 2-méthyltétrahydrofurane ne sont pas adaptés pour notre application. L'acétonitrile est en revanche un bon solvant pour solubiliser le Van-BzAld mais, bien que non classé CMR, l'acétonitrile est particulièrement irritant pour la peau et les yeux<sup>6</sup>. Il n'est donc pas un solvant préférentiel pour notre projet. Les solvants de type cétone, acétone et butan-2-one, permettent de bien solubiliser le Van-BzAld (Figure IV.12-a et b). En particulier, la butan-2-one présente une température d'ébullition de 80°C proche de celle de l'éthanol, ce solvant est donc potentiellement adapté aux procédés actuels d'Herakles. De plus, il est couramment utilisé en industrie grâce à sa faible volatilité et toxicité. Nous choisissons donc d'effectuer la suite de nos travaux en utilisant la butan-2-one à la place de l'éthanol.

Solvant	Solubilité	Téb
Eau		100°C
Ethanol	-	78°C
Propan-2-ol	-	82°C
Acétate d'éthyle	+	77°C
Tert-butylméthyléther		56°C
Acétonitrile	++	82°C
Acétone	++	56°C
Butan-2-one	++	80°C
2-Méthyltétrahydrofurane	+	78°C

Tableau IV.2- Résultats de solubilité du Van-BzAld dans des solvants non classés CMR et températures d'ébullition (Téb) de ces solvants (100mg de précurseur dans 2 mL de solvant, ++ : soluble, + : peu soluble, - : très peu soluble, -- : insoluble).

Nous avons ensuite préparé un mélange de précurseurs Van-BzAld + phénol + hydroxyde de sodium avec 27% massique de butan-2-one. Le mélange obtenu contient alors 45% massique de précurseur Van-BzAld. La composition massique de la résine phénolique en Van-BzAld, après évaporation du solvant, est donc de 62%. Bien que ce solvant soit mieux adapté à la solubilisation du Van-BzAld et introduit en quantités de 27% massique au lieu de 18%, les quantités de butan-2-one sont tout de même trop faibles pour obtenir un mélange liquide; il est sous forme d'une pâte granuleuse (Figure IV.13-a). Puisque nous ne pouvons pas augmenter la quantité de solvant sans diminuer l'extrait sec du mélange, nous choisissons donc d'utiliser un diluant réactif liquide et non classé CMR, le benzaldéhyde, pour liquéfier notre mélange. Nous avons montré dans le chapitre II que ce composé donne accès à des résines phénoliques avec des propriétés de charbonnement relativement élevées de 58%. Ce composé est actuellement issu de ressources fossiles. Il serait intéressant d'utiliser un diluant réactif bio-sourcé mais nous n'avons pas identifié de composé aldéhyde aromatique à la fois liquide à température ambiante, non classé CMR, bio-sourcé et donnant accès à des résines phénoliques avec de hautes propriétés de charbonnement. Le benzaldéhyde remplace une partie du précurseur Van-BzAld en respectant la quantité de fonctions aldéhyde de 1,5 éq. pour 1 éq. de phénol. La composition massique du mélange est de 12% massique de Van-BzAld et 30% massique de benzaldéhyde. La composition massique de la résine phénolique en Van-BzAld, après évaporation du solvant, est donc de 16%. L'utilisation de ce diluant réactif et du solvant butan-2-one permet effectivement d'obtenir un mélange réactionnel liquide et homogène à température ambiante (Figure IV.13-b). Nous avons donc identifié une voie d'accès à des résines résole liquides sans formaldéhyde et à partir de Van-BzAld.

Néanmoins, le benzaldéhyde est entièrement pétro-sourcé et donne accès à des résines phénoliques réticulées avec des taux de coke inférieurs à ceux des résines Van-BzAld. L'utilisation de ce diluant réactif impose donc des compromis sur le taux de coke des résines réticulées et sur leur quantité de matière biosourcée. En effet, lors de cette expérience, la composition massique de Van-BzAld dans la résine phénolique a diminué de 62% à 16%. En prenant en compte que le précurseur Van-BzAld est bio-sourcé à

59% massique, la composition en matière d'origine renouvelable a donc diminué de 37% à 10% massique. Ces travaux représentent des essais préliminaires de mise en œuvre de résines résole liquides. Par la suite, les quantités de diluant réactif devront être optimisées afin d'améliorer les caractéristiques de taux de coke, de viscosité et de composition en matière d'origine renouvelable des résines phénoliques.

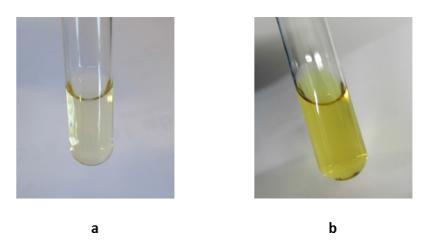
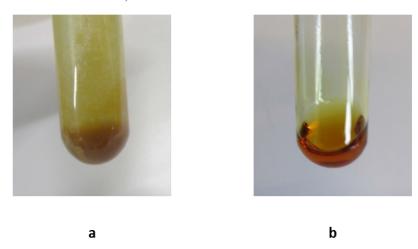


Figure IV.12- Tests de solubilité du précurseur aldéhyde Van-BzAld dans l'acétone (a) et la butan-2-one (b) (100 mg de précurseur dans 2 mL d'éthanol à 20°C).



**Figure IV.13- Aspects de mélanges de précurseurs et de solvant à 20°C**: (a) Van-BzAld (0.75 éq., 45% massique) + phénol (1 éq.) + hydroxyde de sodium (0.3 éq.) + butan-2-one (27% massique), (b) Van-BzAld (0.19 éq., 12% massique) + benzaldéhyde (1.13 éq., 30% massique) + phénol (1 éq.) + hydroxyde de sodium (0.3 éq.) + butan-2-one (27% massique).

### **Conclusion**

Nous avons décrit dans ce chapitre la synthèse de résines phénoliques de type résole à partir des six précurseurs aldéhyde décrits dans le chapitre III (Figure III.27). Nous avons montré que les précurseurs issus

du 4-hydroxybenzaldéhyde et de la vanilline, i.e. Hyd-n1Ald, Van-n1Ald, Hyd-BzAld et Van-BzAld, sont réactifs en conditions alcalines et permettent de synthétiser des pré-polymères solides et malléables de type résitol et des résines phénoliques réticulées après cuisson. Nous rappelons que les synthons de départ, 4-hydroxybenzaldéhyde et vanilline, ne sont pas réactifs dans ces conditions de réaction. Ces résultats confirment donc bien la stratégie présentée en chapitre II de fonctionnaliser ces précurseurs non réactifs afin de les rendre réactifs et difonctionnels. Néanmoins, nous avons montré grâce aux précurseurs modèles, Phénol-n1Ald et Phénol-BzAld, que des réactions indésirables ont lieu lors des synthèses de résines phénoliques sans formaldéhyde. Les composés porteurs de fonctions aldéhyde aliphatiques peuvent, par hypothèse, subir quatre réactions indésirables qui nuisent sensiblement à la densité de réticulation de leurs résines phénoliques après cuisson. En revanche, nous avons montré que les composés porteurs de fonctions aldéhyde aromatiques subissent la réaction indésirable de Cannizzaro et que les réactions d'addition aldéhyde-phénol des fonctions aldéhyde aromatiques sont prédominantes par rapport à la réaction de Cannizzaro. A cause de ces différentes réactions indésirables et des compositions chimiques en carbones aliphatiques, les densités de réticulation et les densités aromatiques des résines synthétisées à partir des précurseurs Phénol-n1Ald, Hyd-n1Ald et Van-n1Ald sont donc inférieures à celles synthétisées à partir des précurseurs Phénol-BzAld, Hyd-BzAld et Van-BzAld respectivement. Par conséquent, les propriétés de charbonnement des résines Phénol-n1Ald, Hyd-n1Ald et Van-n1Ald sont plus faibles que celles des résines Phénol-BzAld, Hyd-BzAld et Van-BzAld. Néanmoins, parmi ces résines synthétisées sans formaldéhyde, trois présentent des propriétés de charbonnement conformes au cahier des charges de l'entreprise : les résines synthétisées à partir des précurseurs Hyd-n1Ald, Hyd-BzAld et Van-BzAld. En revanche, les résines phénoliques synthétisées à partir du précurseur Van-n1Ald présentent des propriétés de charbonnement relativement élevées mais néanmoins inférieures aux exigences de conformité de l'entreprise. Ces résines sans formaldéhyde pourraient donc être valorisées dans des applications moins exigeantes sur leurs propriétés de charbonnement, par exemple elles pourraient être utilisées comme adhésifs pour l'élaboration de panneaux de bois agglomérés.

Compte tenu des propriétés de charbonnement élevées de la résine Van-BzAld et de la disponibilité de la vanilline bio-sourcée, nous avons sélectionné le précurseur Van-BzAld pour substituer le formaldéhyde.

Enfin, lors de l'élaboration de matériaux composites ablatifs, les résines résole doivent présenter avant prépolymérisation des propriétés de viscosité et d'extrait sec ciblées. Nous avons effectué des premiers travaux de mise en œuvre de résines résole liquides et homogènes à partir du précurseur Van-BzAld. Ainsi, nous avons identifié des voies d'accès à de telles résines grâce à l'utilisation de solvants organiques tels que la butan-2-one et de diluants réactifs liquides tels que le benzaldéhyde. Ces premiers travaux devront être

poursuivis dans la suite de ce projet afin de développer une résine résole sans formaldéhyde et partiellement bio-sourcée parfaitement adaptée aux procédés d'élaboration de tuyères de propulseurs.

# Conclusion générale et perspectives

Les résines phénoliques représentent les premiers matériaux synthétiques produits à échelle industrielle. De nombreux travaux ont permis d'optimiser ces résines phénoliques et de développer par exemple la résine résole Ablaphène RS101 qui est actuellement utilisée par l'entreprise Herakles pour l'élaboration de matériaux composites ablatifs. Néanmoins, depuis l'invention de Baekeland en 1909<sup>1</sup>, la nature des précurseurs de synthèse de résines phénoliques est quasiment restée inchangée. La synthèse de résines résole telles que l'Ablaphène RS101 est toujours effectuée à partir de formaldéhyde et de phénol. Pourtant, le formaldéhyde est devenu l'un des principaux composés chimiques à substituer en industrie à cause de sa haute volatilité et de sa haute toxicité. La société Herakles souhaite donc mettre un terme à l'utilisation de résines contenant du formaldéhyde en le substituant par un ou des précurseurs aldéhyde non classés CMR et issus de ressources renouvelables.

Nous avons expliqué dans le premier chapitre que le formaldéhyde présente une structure chimique et une réactivité vis-à-vis du phénol idéale pour cette application. En effet, il permet de synthétiser des résines phénoliques polymérisables en deux étapes avec de très hautes densités de réticulation et de très hautes densités aromatiques. Cela leur confère d'excellentes propriétés applicatives ainsi que d'excellentes propriétés de charbonnement et les rend donc idéales pour l'élaboration de matériaux composites ablatifs. Dans le cadre de telles applications, la substitution du formaldéhyde par des précurseurs aldéhyde biosourcés et non classés CMR constitue donc un **véritable challenge scientifique**.

Afin de synthétiser de telles résines phénoliques sans formaldéhyde, les précurseurs aldéhyde doivent être réactifs vis-à-vis des composés phénoliques et présenter une faible composition en carbones aliphatiques. Dans le deuxième chapitre, nous avons alors étudié la disponibilité, la réactivité et la toxicité de différents précurseurs aldéhyde bio-sourcés avec de telles structures chimiques : le glyoxal, le diméthoxyéthanal, le furfural et les composés aldéhyde aromatiques issus des lignines 4-hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde. Le glyoxal et le furfural sont des composés réactifs vis-à-vis des composés phénoliques mais sont classés CMR de catégorie 2. Le diméthoxyéthanal n'est pas classé CMR, par contre il n'est pas réactif vis-à-vis des composés phénoliques. Ces trois composés ne peuvent donc pas être utilisés dans le cadre de notre projet. Les composés aldéhyde aromatiques bio-sourcés peuvent être produits à partir des lignines qui représentent une ressource très abondante et bon marché. Ils ne sont pas toxiques mais dans la littérature aucun article ne fait référence à leur réactivité en synthèse de résines résole. Nous avons donc présenté pour la première fois la synthèse de résines résole à partir de ces trois composés. Ils sont très peu réactifs dans ces conditions mais nous avons montré que la fonctionnalisation de leur fonction hydroxy permet d'améliorer significativement leur réactivité vis-à-vis du phénol. Egalement, nous avons

montré que l'utilisation de **précurseurs aldéhyde aromatiques difonctionnels et réactifs** est particulièrement bénéfique pour les propriétés de charbonnement des résines.

Grâce à ces informations, nous avons choisi de synthétiser, dans un troisième chapitre, des **précurseurs** aldéhyde aromatiques difonctionnels et réactifs par fonctionnalisation des composés 4-hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde. Nous avons développé deux méthodes de fonctionnalisation par greffage de groupements aldéhyde aliphatiques ou aromatiques ne nécessitant pas l'utilisation de réactif classé CMR. Ces méthodes n'ont pas pu être utilisées sur le syringaldéhyde mais ont tout de même permis de synthétiser un panel de six substituants du formaldéhyde. Ce panel est composé de deux précurseurs modèles issus de la fonctionnalisation du phénol et de quatre précurseurs bio-sourcés innovants issus de la fonctionnalisation du 4-hydroxybenzaldéhyde et de la vanilline : Hyd-n1Ald, Hyd-BzAld et Van-n1Ald, Van-BzAld (Figure III.27).

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié la synthèse et la caractérisation de résines phénoliques à partir de ce panel de précurseurs aldéhyde. Parmi les quatre précurseurs bio-sourcés, trois donnent accès à des résines phénoliques sans formaldéhyde avec des propriétés de charbonnement conformes au cahier des charges: Hyd-n1Ald, Hyd-BzAld et Van-BzAld. Etant donné que les précurseurs issus du greffage de groupements aldéhyde aromatiques donnent accès à des résines avec des propriétés de charbonnement exceptionnellement élevées et que la production bio-sourcée de la vanilline est plus élevée que celle du 4-hydroxybenzaldéhyde, le précurseur Van-BzAld est un substituant préférentiel du formaldéhyde par rapport à l'Hyd-n1Ald et l'Hyd-BzAld. Ce projet doctoral nous a donc permis de développer et d'identifier un substituant du formaldéhyde conforme aux exigences de l'application. De plus, ces travaux ont également été valorisés lors de la rédaction de deux articles scientifiques 124,125 et de trois brevets 126-128.

Ce projet doit être poursuivi par un travail de développement d'une résine résole liquide sans formaldéhyde parfaitement adaptée aux procédés actuels d'élaboration de tuyères de propulseurs. Nous avons effectué des premiers travaux avec le précurseur Van-BzAld qui nous ont permis d'identifier des voies d'accès à de telles résines mais ces travaux ont besoin d'être complétés par un travail approfondi sur la mise en oeuvre des résines résole sans formaldéhyde. Ainsi, ce travail vise à optimiser les conditions expérimentales telles que les quantités de Van-BzAld, d'hydroxyde de sodium, de solvant et de diluant réactif, les températures et les temps de réaction afin d'obtenir des résines phénoliques avec des caractéristiques ciblées pour les procédés industriels d'Herakles: viscosité, extrait sec, temps de gel et taux de coke. Enfin ce travail d'optimisation permettra d'augmenter la composition des résines en matière d'origine renouvelable en utilisant des quantités optimisées de diluant réactif. Il donnera donc accès à une résine résole de première génération sans formaldéhyde et partiellement bio-sourcée qui sera utilisée pour remplacer l'Ablaphène RS101 dans les procédés d'élaboration de propulseurs.

Lors de ce projet doctoral, nous nous sommes concentrés sur la substitution du formaldéhyde. Dans la suite de ce projet, il sera nécessaire de substituer le phénol par des composés phénoliques bio-sourcés non classés CMR. De nombreux travaux ont déjà été menés sur ce sujet, notamment par l'équipe de Pizzi, en substituant le phénol avec des composés bio-sourcés non classés CMR tels que les tanins 129-135 ou les lignines 136-140. Seulement, les résines synthétisées sans phénol étaient principalement destinées à des applications moins exigeantes sur les propriétés de charbonnement, par exemple pour l'élaboration d'adhésifs pour le bois. De plus, les précédentes études se concentraient souvent sur la substitution seule du phénol par des composés phénoliques bio-sourcés mais la réticulation des résines nécessitait l'usage de formaldéhyde. Les travaux à venir devront permettre de substituer à la fois le phénol et le formaldéhyde en utilisant le précurseur bio-sourcé Van-BzAld que nous avons développé lors de cette thèse. En sélectionnant un substituant du phénol adapté à l'application, ces futurs travaux donneront donc accès à des résines résole de seconde génération conformes au cahier des charges, avec des compositions supérieures en matière d'origine renouvelable et sans aucun précurseur classé CMR.

# Partie expérimentale

## I. <u>Composés chimiques</u>

Les composés chimiques benzaldéhyde, 4-hydroxybenzaldéhyde, vanilline, syringaldéhyde, 4-méthoxybenzaldéhyde, 3,4-diméthoxybenzaldéhyde, 3,4,5-triméthoxybenzaldéhyde, 3-méthoxybenzaldéhyde, téréphthalaldéhyde, 4-fluorobenzaldéhyde, 2-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane, 2-bromométhyl-1,3-dioxolane et 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane hydroxyde de sodium (NaOH) et carbonate de potassium (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ont été fournis par la société Sigma-Aldrich. Ils ont été utilisés sans purification préalable.

Les solvants acétone, butan-2-one, N,N-diméthylformamide (DMF), tétrahydrofurane (THF), butyronitrile, cyclohexane, acétate d'éthyle (AcOEt), éthanol ont été également fournis par la société Sigma-Aldrich.

Les solvants deutérés diméthylsulfoxyde (DMSO-d<sub>6</sub>) et chloroforme (CDCl<sub>3</sub>) ont été fournis par la société Euriso-top.

### II. <u>Mode opératoire de synthèse de résines phénoliques</u>

Les résines phénoliques présentées dans ce manuscrit ont été synthétisées en deux étapes avec le mode opératoire suivant :

Le précurseur aldéhyde (1.5 éq. de fonctions aldéhyde) et le phénol (1 éq.) sont placés dans un ballon muni d'une agitation magnétique et surmonté d'un réfrigérant. Le ballon est plongé dans un bain d'huile thermostaté à 130°C. Une fois le mélange aldéhyde et phénol liquide et homogène, l'hydroxyde de sodium (0.3 éq.) dilué en solution aqueuse à 50% massique est ajouté dans le mélange réactionnel. La réaction est poursuivie pendant 15 ou 30 min selon la fonctionnalité du précurseur aldéhyde utilisé, respectivement deux ou un. Le pré-polymère obtenu est récupéré. Il est sous forme de résole ou de résitol. Celui-ci est versé dans une coupelle en aluminium puis placé dans une étuve programmable pour effectuer la cuisson du pré-polymère en résine phénolique réticulée de type résite. La cuisson a lieu à pression atmosphérique, sous air, avec le programme de cuisson n°1 ou n°2. Le résite est récupéré à l'issue de cette cuisson.

#### Programme de cuisson n°1:

Ce programme est composé de trois rampes en température :

- une rampe isotherme d'une heure à 80°C
- une rampe isotherme d'une heure à 100°C
- une rampe isotherme de trois heures à 170°C

#### Programme de cuisson n°2:

Ce programme est composé de deux rampes en température :

- une rampe linéaire de 40°C à 180°C à la vitesse de 3°C/h
- une rampe isotherme de 24h à 180°C

Précurseur aldéhyde + 
$$NaOH (0.3 \text{ éq.})$$
  $NaOH (0.3 \text{ éq.})$   $NaOH (0.3 \text{ eq.})$   $NaOH ($ 

Schéma Exp.1- Synthèse de résines phénoliques réticulées en deux étapes sans formaldéhyde à partir de précurseurs aldéhyde aromatiques.

## III. Méthodes de caractérisation

Nous décrivons dans cette partie les différentes méthodes de caractérisation que nous avons utilisées.

# III.1. Résonnance magnétique nucléaire

Les analyses de spectroscopie par résonnance magnétique nucléaire du proton et du carbone (RMN  $^1$ H et  $^{13}$ C) ont été effectuées dans le chloroforme deutéré (CDCl $_3$ ) ou dans le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO- $d_6$ ) sur un spectromètre Brucker AC 400 MHz à température ambiante. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm/TMS.

## III.2. Calorimétrie différentielle à balayage

Les mesures d'enthalpie de réaction de résines phénoliques ont été réalisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à l'aide d'un calorimètre NETZSCH DSC200. La calibration de la cellule a été effectuée grâce aux références indium, *n*-octadécane et *n*-octane. L'azote est utilisé comme gaz de purge. 10 à 15 mg d'échantillon de résines phénoliques sont placés dans une capsule en acier scellée. Les analyses sont effectuées par balayage en température de 20°C à 400°C à la vitesse de 5°C/min. L'aire comprise sous le signal exotherme du thermogramme correspond à l'enthalpie de la réaction de polymérisation de la résine phénolique.

### III.3. Rhéologie

Une résine résole benzaldéhyde-phénol-hydroxyde de sodium a été préparée, en respectant les stœchiométries 1.5 éq.-1 éq.-0.3 éq., en 5 minutes de réaction à 130°C. La résine résole obtenue est brune, liquide et homogène. Nous avons utilisé la méthode décrite par l'équipe de Pizzi<sup>33</sup> pour mesurer des temps de gel de cette résine phénolique benzaldéhyde-phénol. Cette résine est déposée sur le plateau d'un rhéomètre à cisaillement dynamique Advanced Rheometer de la société TA Instruments (Figure Exp.1-a). Le rhéomètre est muni d'un mobile plan circulaire en aluminium avec un diamètre de 2.5 cm. La température du four du rhéomètre est élevée à 130°C et les mesures des modules de perte et de conservation de la résine sont effectuées pendant deux heures avec des cisaillements inférieurs à 5% et des vitesses de rotation comprises entre 2 rad/s et 10 rad/s. Les mesures sont effectuées plusieurs fois et les échantillons de résine benzaldéhyde-phénol moussent sur le plateau du rhéomètre pendant l'analyse (Figure Exp.1-b). Par conséquent, les résultats obtenus ne sont pas reproductibles.





b

a

Figure Exp.1- Aspects de la résine benzaldéhyde-phénol avant (a) et après cuisson à 130°C (b) sur le plateau du rhéomètre à cisaillement dynamique.

## III.4. Titration des fonctions aldéhyde par RMN <sup>1</sup>H

Les conversions des fonctions aldéhyde par réaction d'addition aldéhyde-phénol et par réaction de Cannizzaro ont été déterminées par titration des fonctions aldéhyde par RMN <sup>1</sup>H avec la méthode suivante :

Un mélange aldéhyde aromatique-phénol en stœchiométrie 1.5 éq.-1 éq. est introduit dans un ballon de 50 mL sous agitation magnétique. Le ballon est placé dans un bain d'huile thermostaté à 130°C. Cinq échantillons de ce mélange à t0 sont prélevés. 0.3 éq. d'hydroxyde de sodium en solution aqueuse concentrée à 50% massique est ensuite introduit dans le milieu réactionnel, la couleur du milieu réactionnel devient immédiatement brune. Nous supposons que la réaction de polymérisation démarre dès l'ajout d'hydroxyde de sodium (t0). La réaction est poursuivie pendant 30 min pour les composés monoaldéhyde ou 15 min pour les composés dialdéhyde. Cinq échantillons de résine sont prélevés à t0+15min et à t0+30 min (pour les résines composées de précurseurs monoaldéhyde).

Chaque échantillon prélevé est pesé précisément (environ 50 mg) puis analysé par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H en présence d'une quantité précise de 2,4,6-triméthylphénol (environ 50 mg) en solvant DMSO-d<sub>6</sub>. Ces analyses RMN <sup>1</sup>H (Figure Exp.2) permettent d'identifier les signaux caractéristiques des fonctions aldéhyde (a), de l'alcool benzylique (b) et des protons méthyliques du 2,4,6-triméthylphénol (d et e) et de mesurer leurs intégrations respectives I<sub>a</sub>, I<sub>b</sub> et I<sub>d+e</sub>. nCHO et nCH<sub>2</sub>OH sont les nombres de mole de fonctions aldéhyde ou alcool secondaire par gramme de résine phénolique. Elles sont calculées grâce aux formules suivantes :

$$nCHO = \frac{nb \; \acute{e}q. \, CHO/TMP \times nTMP}{m \; r\acute{e}sine} = \frac{\frac{I_a}{I_{d+e}/9} \times \frac{mTMP}{M \; TMP}}{m \; r\acute{e}sine}$$

$$nCH_2OH = \frac{nb \text{ \'eq.} CH_2OH/TMP \times nTMP}{m \text{ \'r\'esine}} = \frac{\frac{I_b/2}{I_{d+e}/9} \times \frac{mTMP}{M \text{ }TMP}}{m \text{ }r\'esine}$$

Avec

mTMP= masse d'étalon 2,4,6-triméthylphénol utilisé

M TMP= masse molaire du 2,4,6-triméthylphénol=136.15 g/mol

Ces valeurs de nCHO et nCH $_2$ OH permettent de calculer les valeurs de Ctot, Cr et Ccan à t0+15min et t0+30min.

Par exemple à t0+30min :

Ctot<sub>30min</sub>: conversion totale des fonctions aldéhyde à t=t0+30min

Cr<sub>30min</sub>: conversion des fonctions aldéhyde par réaction d'addition aldéhyde-phénol à t=t0+30min

Ccan<sub>30min</sub>: conversion des fonctions aldéhyde par la réaction de Cannizzaro à t=t0+30min

Pour chaque échantillon i :

$$\mathsf{Ctot}_{30\mathrm{min}}i = \frac{nCHO_0moyen \ - nCHO_{30min}i}{nCHO_0\ moyen} = \mathsf{Cr}_{30\mathrm{min}}i + \mathsf{Ccan}_{30\mathrm{min}}i$$

$$Ccan_{30min}i = \frac{2 \times nCH_2OH_{30min}i}{nCHO_0 \ moyen}$$

$$\mathsf{et}\ \mathsf{Cr}_{30\mathrm{min}}i = \mathsf{Ctot}_{30\mathrm{min}}i - \mathsf{Ccan}_{30\mathrm{min}}i = \frac{\mathit{nCHO}_0\ \mathit{moyen} - \mathit{nCHO}_{30\mathit{min}}i - 2 \times \mathit{nCH}_2\mathit{OH}_{30\mathit{min}}i}{\mathit{nCHO}_0\ \mathit{moyen}}$$

Les résultats sont renseignés dans ce manuscrit sous la forme  ${\rm Cr_{30min}} moyen + \Delta {\rm Cr_{30min}}$  et  ${\rm Ccan_{30min}} moyen + \Delta {\rm Ccan_{30min}}$  .

Par exemple,  $Cr_{30\min}moyen$  est la moyenne des résultats  $Cr_{30\min}i$  et  $\Delta Cr_{30\min}$  l'incertitude relative à cette moyenne.

$$Soient \ Cr_{30min} moyen = \frac{\textit{nCHO}_0 \ \textit{moyen} - (\textit{nCHO}_{30min} \textit{moyen} + 2 \times \textit{nCH}_2 \textit{OH}_{30min} \textit{moyen})}{\textit{nCHO}_0 \ \textit{moyen}}$$

et 
$$Ccan_{30min}moyen = \frac{2 \times nCH_2OH_{30min}moyen}{nCHO_0 moyen}$$

Les incertitudes sur les moyennes sont calculées grâce aux formules :

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta B}{B}$$
 où  $Q = \frac{A}{B}$  et  $\Delta S = \Delta L + \Delta M$  où  $S = L + M$ 

$$\text{Soient } \Delta \text{Cr}_{30\text{min}} = \text{Cr}_{30\text{min}} \\ \\ moyen \times (\frac{\Delta n C H O_0 + \Delta n C H O_{30\text{min}} + 2 \times \Delta n C H_2 O H_{30\text{min}}}{n C H O_0 \\ \\ moyen - (n C H O_{30\text{min}} \\ \\ moyen + 2 \times n C H_2 O H_{30\text{min}} \\ \\ moyen)} + \frac{\Delta n C H O_0 \\ \\ n C H O_0 \\ \\ moyen)}{n C H O_0 \\ \\ moyen)}$$

et 
$$\Delta \text{Ccan}_{30\text{min}} = \text{Ccan}_{30\text{min}} moyen \times \left(\frac{\Delta nCH_2OH_{30min}}{nCH_2OH_{30min} moyen}\right) + \frac{\Delta nCHO_0}{nCHO_0 moyen}\right)$$

où  $\Delta nCHO_{30min}$ = Ecart type des cinq valeurs de  $nCHO_{30min}$  i  $/\sqrt{5}$  ,  $\Delta nCHO_{0}$ = Ecart type des cinq valeurs de  $nCHO_{0}$  i  $/\sqrt{5}$  et  $\Delta nCH_{2}OH_{30min}$ = Ecart type des cinq valeurs de  $nCH_{2}OH_{30min}$  i  $/\sqrt{5}$ .

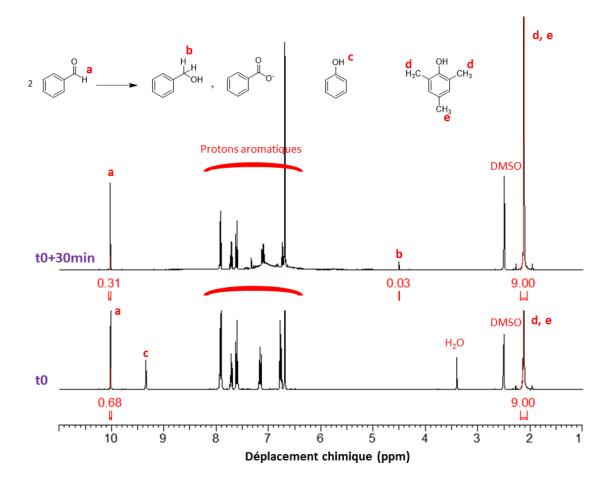


Figure Exp.2- Analyses RMN <sup>1</sup>H dans le DMSO-d<sub>6</sub> d'échantillons de résines résole benzaldéhyde-phénol à t0 et t0+30 min avec l'étalon 2,4,6-triméthylphénol (H<sub>2</sub>O initialement présent dans le DMSO-d<sub>6</sub>).

### III.5. Mesure de taux d'insoluble

Les taux d'insoluble sont mesurés avec la méthode suivante :

Cinq échantillons sont pesés précisément et plongés dans l'acétone durant 24 heures. Ils sont ensuite récupérés et séchés à l'étuve sous vide à  $60^{\circ}$ C pendant 24 heures pour éliminer le solvant du matériau. Enfin, les échantillons séchés sont pesés, et le taux d'insoluble TI est déterminé d'après l'équation suivante, avec  $m_f$  la masse de l'échantillon après séchage, et  $m_i$  la masse initiale de l'échantillon :

$$TI = \frac{m_f}{m_i}$$

Les résultats de taux d'insoluble indiqués sont la moyenne de ces cinq résultats. L'incertitude relative à cette moyenne ( $\Delta TI$ ) est calculée grâce à la formule suivante :  $\Delta TI$ =Ecart type des cinq résultats/ $\sqrt{5}$ .

### III.6. Analyse thermo-gravimétrique

Les mesures de températures de dégradation à 10% massique (Td10%) et de taux de coke des résites synthétisés ont été effectuées par analyses thermogravimétriques (ATG) sur un appareil Q50 de TA Instrument. 30 mg d'échantillon de résite sous forme monotlithique est placé sur une nacelle en platine puis chauffé, sous un flux d'azote (60 mL/min) selon le programme suivant :

- Rampe linéaire de 20°C à 160°C à la vitesse de 10°C/min
- Rampe isotherme d'une heure à 160°C (Ci)
- Rampe linéaire de 160°C à 900°C à la vitesse de 10°C/min
- Rampe isotherme d'une heure à 900°C (Cf)

*Ci* et *Cf* sont les masses de l'échantillon à la fin des rampes isothermes à 160°C et 900°C respectivement. La Td10% est la température nécessaire pour que la masse de l'échantillon atteigne 90% de *Ci* pendant la troisième rampe. Le taux de coke est calculé selon l'équation suivante :

$$Taux de coke = \frac{Cf}{Ci}$$

### III.7. Mesure d'extrait sec

L'extrait sec correspond à la quantité de matière sèche dans un échantillon de résine résole ou résitol, il est mesuré avec la formule suivante :

$$Extrait\ sec = \frac{Mf}{Mi}$$

où Mi et Mf sont les masses des échantillons de résine, respectivement, avant et après cuisson dans une coupelle en aluminium avec le programme de cuisson n°2.

# III.8. Calcul des compositions massiques en matière d'origine renouvelable

Le calcul des compositions massiques en matière d'origine renouvelable est effectué à partir des masses molaires des groupements constitutifs des composés Hyd-n1Ald, Van-n1Ald, Hyd-BzAld et Van-BzAld. Par exemple, une mole de composé Van-BzAld pèse 256.26 g dont 151.14 g proviennent de ressources

d'origine renouvelable (Figure Exp.3). La composition massique en matière d'origine renouvelable du Van-BzAld est donc de 151.14/256.26 soit 59%.

Figure Exp.3- Masses molaires du Van-BzAld et de son groupement issu de ressources renouvelables.

### IV. Modes opératoires de synthèse de précurseurs aldéhyde

Nous présentons dans cette partie les modes opératoires de synthèse des précurseurs aldéhyde modèles et bio-sourcés avec les deux méthodes de greffage de groupements aldéhyde aliphatiques ou aromatiques. Cette partie se divise en deux sous-parties respectives à ces deux méthodes de greffage.

# IV.1. Synthèse de composés dialdéhyde aromatiques bio-sourcés par greffage de groupements aldéhyde aliphatiques

Nous présentons dans cette partie les modes opératoires de synthèse de précurseurs aldéhyde par greffage de groupements aldéhyde aliphatiques. Les modes opératoires des réactions de fonctionnalisation et de déprotection font l'objet de deux sous-parties respectives.

### IV.1.A. Réactions de fonctionnalisation

IV.1.A.a. Réaction de fonctionnalisation de composé bromoéthyl acétal cyclique (n=2)

Le produit 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane a été synthétisé avec le mode opératoire suivant :

Le phénol (10 g, 1 éq., 106 mmol), le carbonate de potassium (29.4 g, 2 éq., 213 mmol) et le 2-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane (38.47 g, 2 éq., 213 mmol) et 100 mL d'acétone sont ajoutés ensemble dans un ballon muni d'un réfrigérant et sous agitation magnétique. Le milieu est placé à reflux de l'acétone (56°C). L'avancement de la réaction est suivi par analyses RMN <sup>1</sup>H du milieu réactionnel. A l'issue de 47h de réaction, la conversion du phénol en 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane est totale. Le milieu réactionnel est filtré sur papier filtre et l'acétone est évaporé sous pression réduite. Le produit est purifié par extraction liquide-liquide avec AcOEt/H<sub>2</sub>O. Les phases organiques sont récupérées, séchées sur du sulfate de magnésium anhydre puis évaporées sous pression réduite. Le réactif 2-(2-bromoéthyl)-1,3-dioxolane résiduel est enfin distillé sous vide secondaire (T=100°C, P= 2.10<sup>-2</sup> mbar) pour donner 17.5 g de 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane. Le produit, caractérisé par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C, est pur. Rendement massique= 85%. Aspect : huile orange.

$$K_2CO_3$$
 (2 éq.)

Acétone, reflux (56°C), 37h

 $CO_3$  (2 éq.)

Acétone, reflux (56°C), 37h

 $CO_3$  (2 éq.)

 $CO_3$  (2 éq.)

Schéma Exp.2- Synthèse du composé 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane.

#### IV.1.A.b. Réaction de fonctionnalisation de composé bromométhyl acétal cyclique (n=1)

Le produit 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane a été synthétisé avec le mode opératoire suivant :

Le phénol (3.0 g, 1 éq., 31.9 mmol), le carbonate de potassium (8.8 g, 2 éq., 63.8 mmol), le 2-bromométhyl-1,3-dioxolane (10.7 g, 2 éq., 63.8 mmol) et le butyronitrile (30 mL) sont placés dans un ballon de 100 mL muni d'un réfrigérant et sous agitation magnétique. Le milieu est placé à reflux du butyronitrile, à 117°C. Après 54 h de réaction, la conversion du phénol en produit 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane, déterminée par analyses RMN <sup>1</sup>H du milieu réactionnel, est totale. Le milieu réactionnel est filtré sur papier filtre et le produit est purifié par extraction liquide-liquide avec AcOEt/H<sub>2</sub>O. Les phases organiques sont récupérées, séchées sur du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite. Le réactif dioxolane résiduel présent dans le produit est distillé sous vide secondaire (T=100°C, P= 2.10<sup>-2</sup> mbar) pour donner 5.1 g de 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane. Le produit caractérisé par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C est pur. Rendement massique = 88%. Aspect : huile incolore.

Schéma Exp.3- Réaction de synthèse du composé 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane.

#### IV.1.A.c. Réaction de fonctionnalisation de composé bromométhyl acétal acyclique (n=1)

Les produits Phénol-n1Acy, Hyd-n1Acy, Van-n1Acy ont été synthétisés avec le même mode opératoire. Par exemple, dans le cas du précurseur Phénol-n1Acy :

Le phénol (3.0 g, 1 éq., 31.9 mmol), le 2-bromo-1,1-diéthoxyéthane (13.4 g, 2 éq., 63.8 mmol) et le butyronitrile (30 mL) sont placés dans un ballon de 100 mL muni d'un réfrigérant et sous agitation magnétique. Lorsque le milieu est homogène et sous agitation, le carbonate de potassium (8.8 g, 2 éq., 63.8 mmol) est ajouté progressivement. Le milieu est placé à reflux du butyronitrile, à 117°C, et l'avancement de la réaction est suivi par analyses RMN ¹H du milieu réactionnel. Après 136 h (≈6 j) de réaction, la conversion du phénol en 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane est totale. Le milieu réactionnel est filtré sur papier filtre et le produit est purifié par extraction liquide-liquide avec AcOEt/H₂O. Les phases organiques sont récupérées, séchées sur du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite. Le réactif acétal résiduel présent dans le produit est distillé sous vide secondaire (T=100°C, P= 2.10⁻² mbar). 11.4 g de produit 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane (Phénol-n1Acy) est obtenu. Le produit caractérisé par RMN ¹H et ¹³C est pur. Rendement massique = 85%. Aspect des produits Phénol-n1Acy, Hyd-n1Acy et Van-n1Acy : huiles incolores.

Schéma Exp.4- Réaction de synthèse du composé 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane (Phénol-n1Ald).

### IV.1.B. Réactions de déprotection

### IV.1.B.a. Réaction de déprotection de composé éthyl acétal cyclique (n=2)

Le produit 3-phénoxypropanal a été synthétisé avec le mode opératoire suivant :

Le composé 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane (0.408 g, 1 éq., 2.1 mmol) et le mélange de solvants constitué de 8 mL de solution HCl à 1 mol/L (3.8 éq., 8 mmol) et de 8 mL de tétrahydrofurane (THF) sont placés dans un ballon de 50 mL muni d'un réfrigérant et sous agitation magnétique. Le ballon est placé dans un bain d'huile à 60°C pendant 5h. La composition du milieu réactionnel est suivie par analyses RMN <sup>1</sup>H du brut réactionnel. Ces analyses permettent d'identifier et de quantifier la formation de produits indésirables tels que le phénol. La déprotection quantitative du composé acétal n'est pas accessible. Le produit se dégrade sur la silice et ne peut donc pas être purifié pas chromatographie séparative sur silice. Le produit 3-phénoxypropanal n'a pas été isolé.

Schéma Exp.5- Réaction de déprotection du composé 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane par hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique.

### IV.1.B.b. Réaction de déprotection de composé méthyl acétal cyclique (n=1)

Le produit 2-phénoxyéthanal (Phénol-n1Ald) a été synthétisé à partir du 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane avec le mode opératoire suivant :

Le composé 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane (10 g, 1 éq., 55.6 mmol) et le mélange de solvants constitué de 210 mL de solution HCl à 1 mol/L (3.8 éq., 210 mmol) et de 210 mL de 1,4-dioxane sont placés dans un ballon de 1 L muni d'un réfrigérant et sous agitation magnétique. Le ballon est placé dans un bain d'huile à 80°C pendant 5h. La composition du milieu réactionnel est suivie par analyses RMN <sup>1</sup>H. Ces analyses permettent de quantifier l'avancement de la réaction de déprotection et d'identifier et de quantifier la formation de produits indésirables tels que le phénol. A l'issue de cette réaction, le milieu est neutralisé avec une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub>, le solvant 1,4-dioxane est évaporé sous pression réduite et le produit est purifié par extraction liquide-liquide avec AcOEt/H<sub>2</sub>O. Les phases organiques sont récupérées, séchées sur du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite. Le produit est isolé par

chromatographie séparative sur silice avec un mélange d'éluant AcOEt/Cyclohexane : 20/80. 4.7 g de produit 2-phénoxyéthanal est obtenu. Le produit caractérisé par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C est pur. Rendement massique = 62%. Aspect : huile incolore.

Schéma Exp.6- Synthèse du composé 2-phénoxyéthanal par déprotection du composé 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane.

### IV.1.B.c. Réaction de déprotection de composé méthyl acétal acyclique (n=1)

Les produits Phénol-n1Ald, Hyd-n1Ald et Van-n1Ald ont été synthétisés avec le même mode opératoire par déprotection des composés méthyl acétal acycliques. Nous présentons le mode opératoire de la réaction de déprotection du Phénol-n1Acy en Phénol-n1Ald :

Le composé acétal Phénol-n1Acy (5 g, 1 éq., 23.7 mmol) et un mélange de solvants constitué de 90 mL de solution HCl à 1 mol/L (3.8 éq., 90 mmol) et de 90 mL de tétrahydrofurane sont placés dans un ballon de 500 mL sous agitation magnétique et muni d'un réfrigérant. Le ballon est plongé dans un bain d'huile thermostaté à 60°C pendant 5h. A l'issue de cette réaction, le milieu est neutralisé avec une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub>, le solvant THF est évaporé sous pression réduite et le produit est purifié par extraction liquide-liquide avec AcOEt/H<sub>2</sub>O. Les phases organiques sont récupérées, séchées sur du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite. 3.06 g de produit Phénol-n1Ald est récupéré. Les caractérisations RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C montrent que le produit est obtenu pur. Rendement massique = 95%. Aspect du produit Phénol-n1Ald : liquide incolore.

Aspect des produits Hyd-n1Ald et Van-n1Ald : poudre blanche.

Schéma Exp.7- Réaction de synthèse du composé 2-phénoxyéthanal par déprotection du composé modèle 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane.

# IV.2. Synthèse de composés dialdéhyde aromatiques bio-sourcés par greffage de groupements aldéhyde aromatiques

Les produits Phénol-BzAld, Hyd-BzAld et Van-BzAld ont été synthétisés avec le même mode opératoire. Par exemple, le précurseur Phénol-BzAld a été synthétisé avec le mode opératoire suivant :

Le phénol (12.7 g, 1 éq., 135 mmol), le 4-fluorobenzaldéhyde (33.5 g, 2 éq., 270 mmol) et le solvant N,N-diméthylformamide (200 mL) sont versés dans un ballon bicol muni d'un agitateur magnétique et surmonté d'un réfrigérant. Le ballon est plongé dans un bain d'huile thermostaté à 110°C. Lorsque le milieu est homogène, le carbonate de potassium (37.3 g, 2 éq., 270 mmol) est lentement ajouté sous agitation. La conversion du réactif phénolique en le produit attendu est suivie par analyses RMN <sup>1</sup>H du mélange réactionnel. Lorsque la conversion est totale, le milieu réactionnel est filtré sur papier filtre. Le solvant N,N-diméthylformamide est évaporé sous pression réduite et le produit est purifié par extraction liquide-liquide avec AcOEt/H<sub>2</sub>O. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur du sulfate de magnésium anhydre, filtrées sur papier filtre et concentrées sous pression réduite. L'excès de 4-fluorobenzaldéhyde est distillé sous vide secondaire (T=80°C et P=10<sup>-4</sup> mbar) pour donner le produit aldéhyde pur. 26.8 g de produit Phénol-BzAld est obtenu. Les caractérisations RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C confirment que le produit est obtenu pur. Rendement massique = 85%. Aspect du produit Phénol-BzAld : huile jaune.

Aspect des produits Hyd-BzAld et Van-BzAld : poudres jaunes.

Schéma Exp.8- Réaction de synthèse du composé 4-phénoxybenzaldéhyde (Phénol-BzAld).

# V. <u>Caractérisations RMN des précurseurs aldéhyde</u> <u>synthétisés</u>

Après avoir présenté les modes opératoires de synthèse de précurseurs aldéhyde, nous présentons dans cette partie les caractérisations RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C des précurseurs aldéhyde synthétisés. Cette partie est divisée en deux sous-parties selon la méthode de greffage utilisée pour synthétiser ces précurseurs.

# V.1. Synthèse de composés dialdéhyde aromatiques biosourcés par greffage de groupements aldéhyde aliphatiques

### V.1.A. Etude modèle

### V.1.A.a. Réactions de fonctionnalisation

2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane:

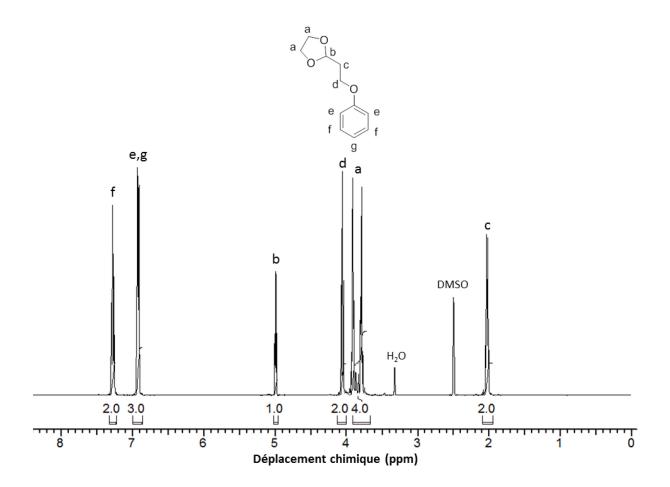


Figure Exp. 4- Spectre RMN  $^1$ H du composé modèle 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane dans le DMSO-d<sub>6</sub>. RMN  $^1$ H (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 2.03 (td,  $^3$ JHbHc=4.8 Hz,  $^3$ JHdHc=6.5 Hz, 2H, Hc), 3.85 (m, 4H, Ha), 4.06 (t,  $^3$ JHcHd=6.5 Hz, 2H, Hd), 4.99 (t,  $^3$ JHcHb=4.8 Hz, 1H, Hb), 6.92 (m, 3H, He et Hg), 7.26 (m, 2H, Hf).

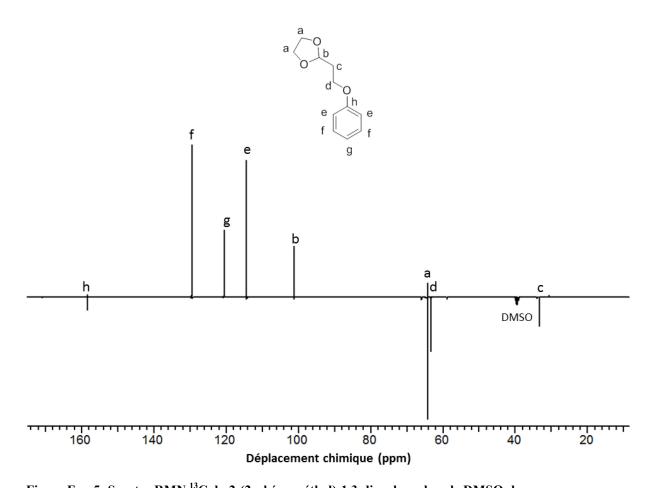


Figure Exp.5- Spectre RMN  $^{13}$ C du 2-(2-phénoxyéthyl)-1,3-dioxolane dans le DMSO-d<sub>6</sub>. RMN  $^{13}$ C (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 33.4 (s, 1C, Cc), 63.3 (s, 1C, Cd), 64.3 (s, 2C, Ca), 101.2 (s, 1C, Cb), 114.3 (s, 2C, Ce), 120.5 (s, 1C, Cg), 129.5 (s, 2C, Cf), 158.4 (s, 1C, Ch).

### 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane:

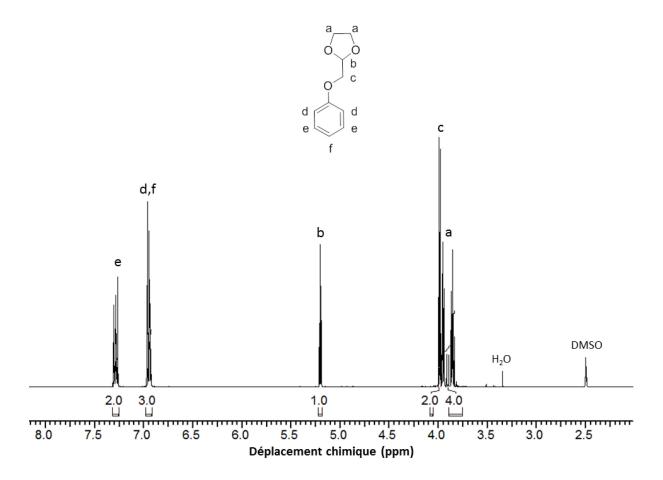
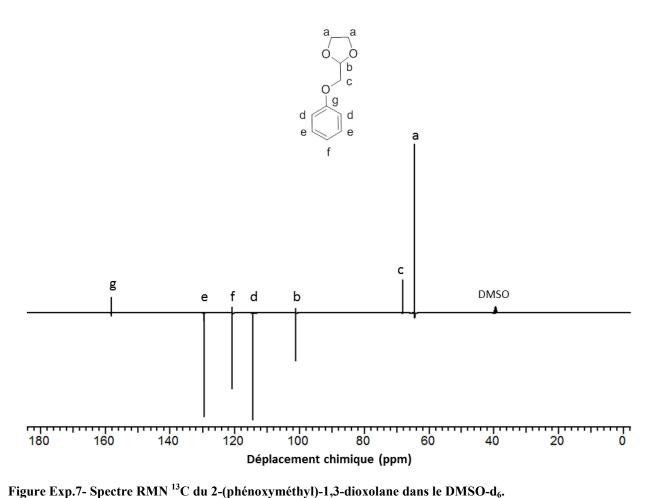


Figure Exp.6- Spectre RMN <sup>1</sup>H du 2-(phénoxyméthyl)-1,3-dioxolane dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

RMN  $^{1}$ H (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 3.91 (m, 4H, Ha), 3.99 (d,  $^{3}$ JHbHc= 4.1 Hz, 2H, Hc), 5.20 (t,  $^{3}$ JHcHb= 4.1 Hz, 1H, Hb), 6.94 (m, 3H, Hd et Hf), 7.29 (m, 2H, He).



RMN  $^{13}$ C (400.1 MHz, DMSO-d $^{6}$ , ppm)  $\delta$  : 64.5 (s, 2C, Ca), 68.1 (s, 1C, Cc), 101.3 (s, 1C, Cb), 114.4 (s, 2C, Cd), 120.8 (s, 1C, Cf), 129.5 (s, 2C, Ce), 158.2 (s, 1C, Cg).

### 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane (Phénol-n1Acy):

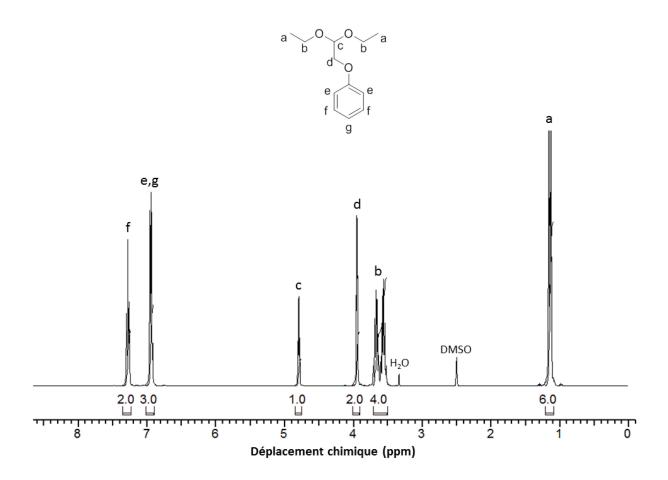


Figure III.28- Spectre RMN <sup>1</sup>H du 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

RMN  $^{1}$ H (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 1.15 (t,  $^{3}$ JHbHa= 7 Hz, 6H, Ha), 3.62 (m, 4H, Hb), 3.95 (d,  $^{3}$ JHcHd= 5.2 Hz, 2H, Hd), 4.80 (t,  $^{3}$ JHdHc= 5.2 Hz, 1H, Hc), 6.95 (m, 3H, He et Hg), 7.28 (m, 2H, Hf).

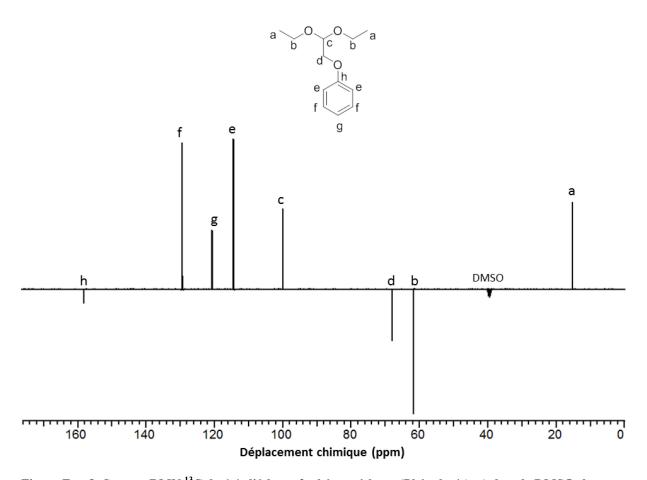


Figure Exp.8- Spectre RMN  $^{13}$ C du 1,1-diéthoxy-2-phénoxyéthane (Phénol-n1Acy) dans le DMSO-d<sub>6</sub>. RMN  $^{13}$ C (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 15.2 (s, 2C, Ca), 61.8 (s, 2C, Cb), 68.0 (s, 1C, Cd), 99.9 (s, 1C, Cc), 114.4 (s, 2C, Ce), 120.7 (s, 1C, Cg), 129.4 (s, 2C, Cf), 158.2 (s, 1C, Ch).

### V.1.A.b. Réactions de déprotection

3-phénoxypropanal:

Figure Exp.9- Structure chimique du 3-phénoxypropanal.

RMN  $^{1}$ H (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 2.87 (td,  $^{3}$ JHaHb= 1.8 Hz,  $^{3}$ JHcHb= 5.9 Hz, 2H, Hb), 4.28 (t,  $^{3}$ JHbHc= 5.9 Hz, 2H, Hc), 6.93 (m, 3H, Hd et Hf), 7.28 (m, 2H, He), 9.74 (d,  $^{3}$ JHbHa= 1.8 Hz, 1H, Ha).

### 2-phénoxyéthanal (Phénol-n1Ald) :

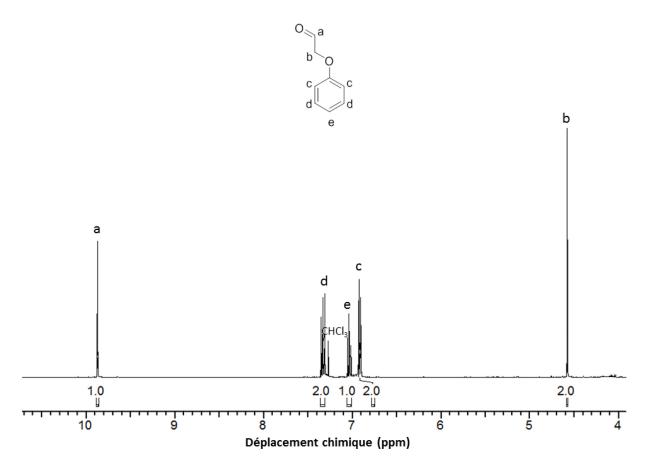


Figure Exp.10- Spectre RMN <sup>1</sup>H du produit 2-phénoxyéthanal dans le CDCl<sub>3</sub>.

RMN  $^{1}$ H (400.1 MHz, CDCl $_{3}$ , ppm)  $\delta$  : 4.55 (d,  $^{3}$ JHaHb= 1 Hz, 2H, Hb), 6.93 (m, 2H, Hc), 7.05 (m, 1H, He), 7.34 (m, 2H, Hd), 9.84 (t,  $^{3}$ JHbHa= 1 Hz, 2H, Ha).

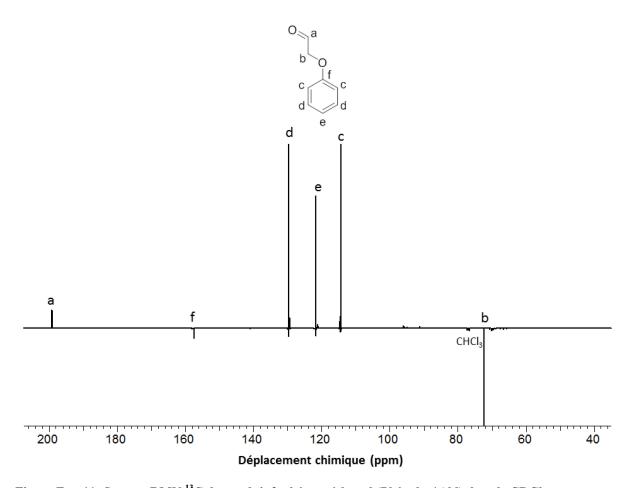


Figure Exp.11- Spectre RMN  $^{13}$ C du produit 2-phénoxyéthanal (Phénol-n1Ald) dans le CDCl<sub>3</sub>. RMN  $^{13}$ C (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm)  $\delta$  : 72.4 (s, 1C, Cb), 114.4 (s, 2C, Cc), 121.8 (s, 1C, Ce), 129.6 (s, 2C, Cd), 157.5 (s, 1C, Cf), 199.2 (s, 1C, Ca).

## V.1.B. Synthèse de précurseurs bio-sourcés

## V.1.B.a.Réactions de fonctionnalisation

Hyd-n1Acy:

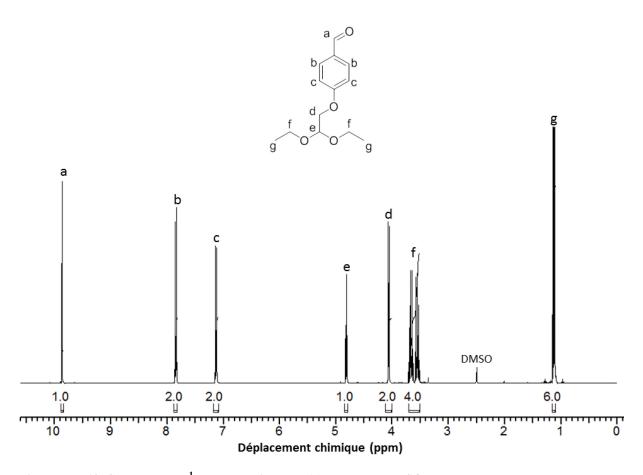


Figure Exp.12- Spectre RMN <sup>1</sup>H du produit Hyd-n1Acy dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

RMN  $^{1}$ H (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 1.13 (t,  $^{3}$ JHfHg= 7 Hz, 6H, Hg), 3.62 (m, 4H, Hf), 4.06 (d,  $^{3}$ JHeHd= 5.1 Hz, 2H, Hd), 4.82 (t,  $^{3}$ JHdHe= 5.1 Hz, 1H, He), 7.13 (m, 2H, Hc), 7.85 (m, 2H, Hb), 9.87 (s, 1H, Ha).

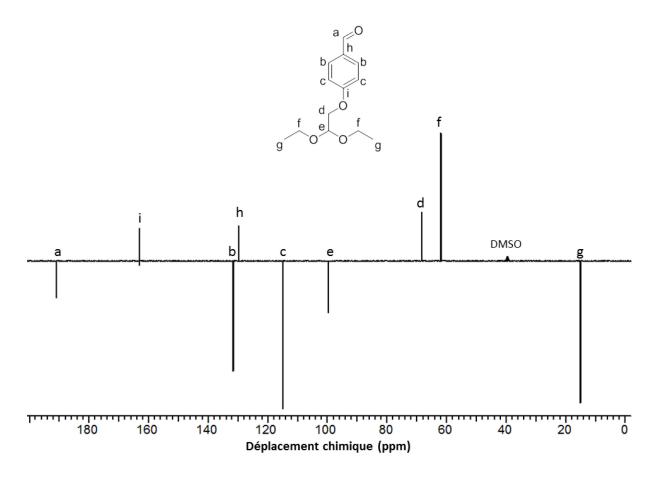


Figure Exp.13- Spectre RMN <sup>13</sup>C du produit Hyd-n1Acy dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

RMN  $^{13}$ C (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 15.1 (s, 2C, Cg), 61.9 (s, 2C, Cf), 68.4 (s, 1C, Cd), 99.7 (s, 1C, Ce), 114.9 (s, 2C, Cc), 129.8 (s, 1C, Ch), 131.6 (s, 2C, Cb), 163.1 (s, 1C, Ci), 191.0 (s, 1C, Ca).

### Van-n1Acy:

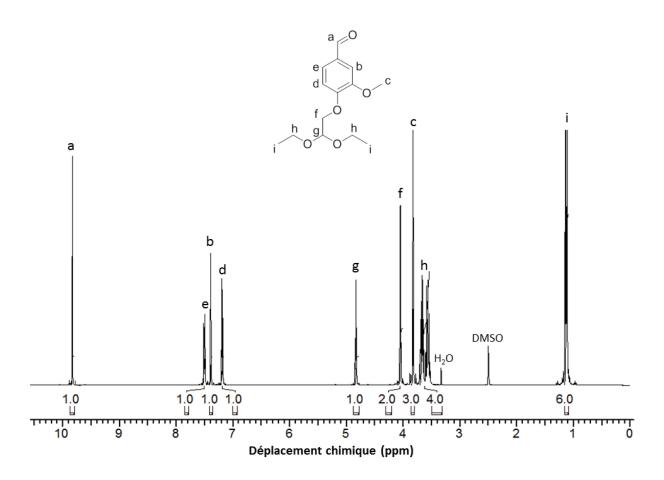


Figure Exp.14- Spectre RMN <sup>1</sup>H du Van-n1Acy dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

RMN  $^{1}$ H (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 1.13 (t,  $^{3}$ JHhHi= 7 Hz, 6H, Hi), 3.62 (m, 4H, Hh), 3.84 (s, 3H, Hc), 4.06 (d,  $^{3}$ JHgHf= 5.1 Hz, 2H, Hf), 4.84 (t,  $^{3}$ JHfHg= 5.1 Hz, 1H, Hg), 7.19 (d,  $^{3}$ JHeHd= 8.3 Hz, 1H, Hd), 7.40 (d,  $^{4}$ JHeHb= 1.3 Hz, 1H, Hb), 7.51 (dd,  $^{3}$ JHdHe= 8.3 Hz,  $^{4}$ JHbHe= 1.3 Hz, 1H, He), 9.84 (s, 1H, Ha).

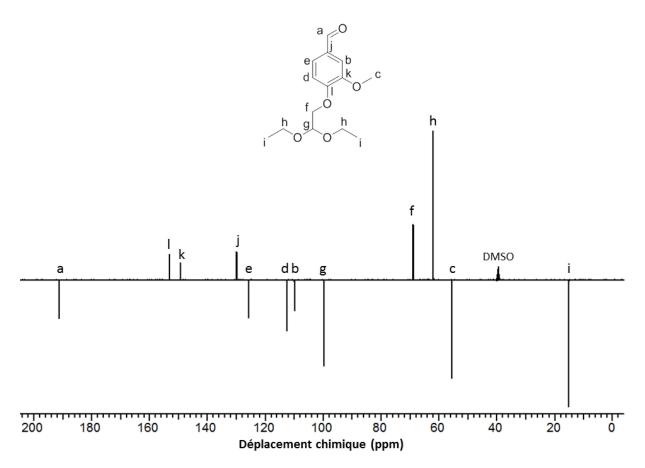


Figure Exp.15- Spectre RMN <sup>13</sup>C du Van-n1Acy dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

RMN  $^{13}$ C (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 15.2 (s, 2C, Ci), 55.6 (s, 1C, Cc), 62.0 (s, 2C, Ch), 69.0 (s, 1C, Cf), 99.8 (s, 1C, Cg), 109.9 (s, 1C, Cb), 112.5 (s, 1C, Cd), 125.8 (s, 1C, Ce), 130.0 (s, 1C, Cj), 149.3 (s, 1C, Ck), 153.2 (s, 1C, Cl), 191.3 (s, 1C, Ca).

### Syr-n1Acy:

### Figure Exp.16- Structure chimique du Syr-n1Acy.

RMN  $^{1}$ H (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 1.13 (t,  $^{3}$ JHfHg= 7.1 Hz, 6H, Hg), 3.57 (m, 4H, Hf), 3.87 (s, 6H, Hc), 3.95 (d,  $^{3}$ JHeHd= 5.3 Hz, 2H, Hd), 4.72 (t,  $^{3}$ JHdHe= 5.3 Hz, 1H, He), 7.25 (s, 2H, Hb), 9.89 (s, 1H, Ha).

### V.1.B.b. Réactions de déprotection

## Hyd-n1Ald:

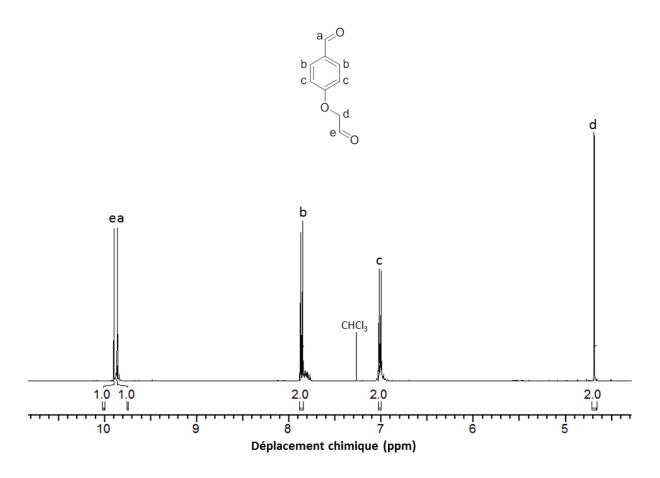


Figure Exp.17- Spectre RMN <sup>1</sup>H du Hyd-n1Ald dans le CDCl<sub>3</sub>.

RMN  $^{1}$ H (400.1 MHz, CDCl $_{3}$ , ppm)  $\delta$  : 4.69 (d,  $^{3}$ JHeHd= 1.0 Hz 2H, Hd), 7.00 (m, 2H, Hc), 7.85 (m, 2H, Hc), 9.86 (t,  $^{3}$ JHdHe= 1.0 Hz, 1H, He), 9.90 (s, 1H, Ha).

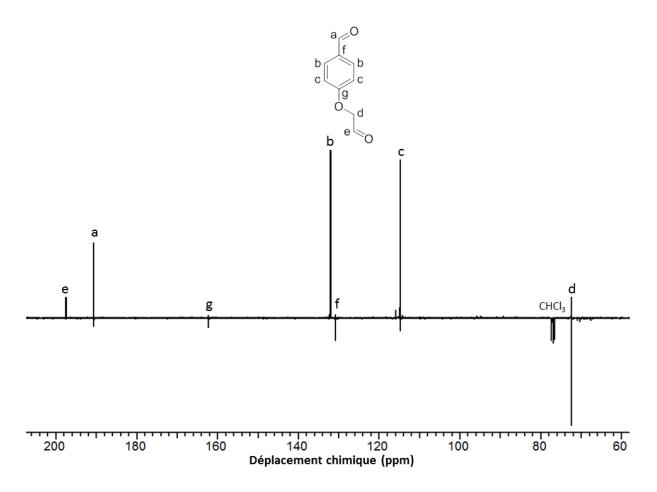


Figure Exp.18- Spectre RMN <sup>13</sup>C du Hyd-n1Ald dans le CDCl<sub>3</sub>.

RMN  $^{13}$ C (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm)  $\delta$  : 72.5 (s, 1C, Cd), 114.8 (s, 1C, Cc), 130.9 (s, 1C, Cf), 132.1 (s, 1C, Cb), 162.3 (s, 1C, Cg), 190.6 (s, 1C, Ca), 197.5 (s, 1C, Ce).

### Van-n1Ald:

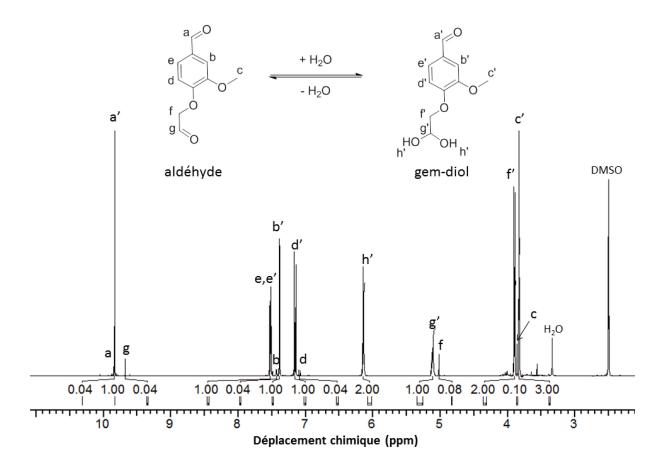


Figure Exp.19- Spectre RMN <sup>1</sup>H du Van-n1Ald dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

RMN  $^{1}$ H (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 3.83 (s, 3H, Hc'), 3.86 (s, 3H, Hc), 3.89 (d,  $^{3}$ JHg'Hf'= 5.12 Hz, 2H, Hf'), 5.02 (s, 2H, Hf), 5.11 (m, 1H, Hg'), 6.14 (s, 2H, Hh'), 7.09 (d,  $^{3}$ JHeHd= 8.2 Hz, 1H, Hd), 7.16 (d,  $^{3}$ JHe'Hd'= 8.2 Hz, 1H, Hd'), 7.39 (d,  $^{4}$ JHe'Hb'=1.9 Hz, 1H, Hb'), 7.43 (d,  $^{4}$ JHeHb= 1.9 Hz, 1H, Hb), 7.49 (dd,  $^{4}$ JHbHe= 1.8 Hz, 1H, He), 7.52 (dd,  $^{3}$ JHd'He'= 8.2 Hz,  $^{4}$ JHb'He'= 1.9 Hz, 1H, He'), 9.68 (s, 1H, Hg), 9.83 (s, 1H, Ha'), 9.85 (s, 1H, Ha).

Le proton aldéhyde est sous forme de singulet à cause de sa faible constante de couplage. Ce phénomène a déjà été observé avec le 2-phénoxyacétaldéhyde. 141,142

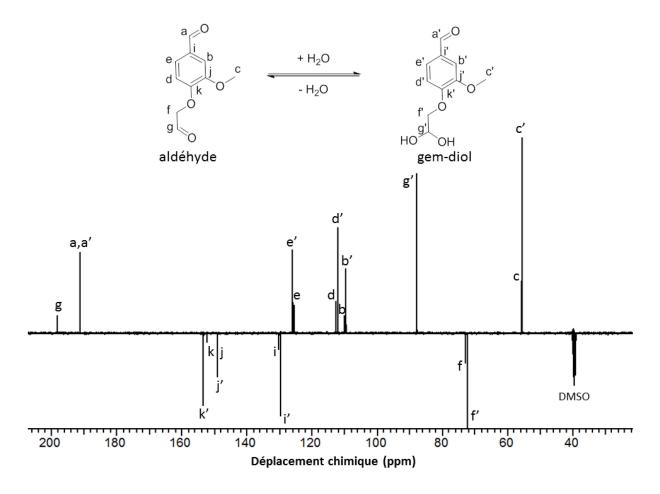


Figure Exp.20- Spectre RMN  $^{13}\mathrm{C}$  du Van-n1Ald dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

RMN  $^{13}$ C (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$ : 55.5 (s, 1C, Cc'), 55.6 (s, 1C, Cc), 72.3 (s, 1C, Cf'), 72.9 (s, 1C, Cf), 87.9 (s, 1C, Cg'), 109.7 (s, 1C, Cb'), 110.1 (s, 1C, Cb), 112.2 (s, 1C, Cd'), 112.7 (s, 1C, Cd), 125.6 (s, 1C, Ce), 126.1 (s, 1C, Ce'), 129.7 (s, 1C, Ci'), 130.3 (s, 1C, Ci), 149.2 (s, 1C, Cj), 149.2 (s, 1C, Cj'), 152.4 (s, 1C, Ck), 153.5 (s, 1C, Ck'), 191.4 (s, 1C, Ca'), 191.4 (s, 1C, Ca), 198.2 (s, 1C, Cg).

# V.2. Synthèse de composés dialdéhyde aromatiques bio-sourcés par greffage de groupements aldéhyde aromatiques

### V.2.A. Etude modèle

Phénol-BzAld:

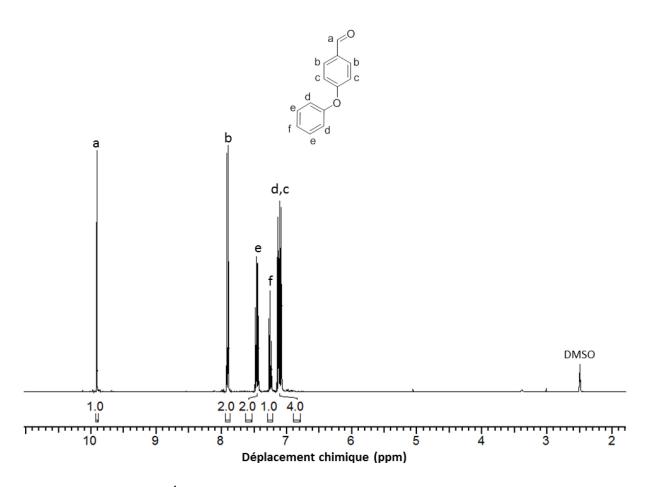


Figure Exp.21- Spectre RMN <sup>1</sup>H du Phénol-BzAld dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

RMN  $^{1}$ H (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 7.11 (m, 2H, Hc), 7.15 (m, 2H, Hd), 7.26 (m, 1H, Hf), 7.47 (m, 2H, He), 7.92 (m, 2H, Hb), 9. 92 (m, 1H, Ha).

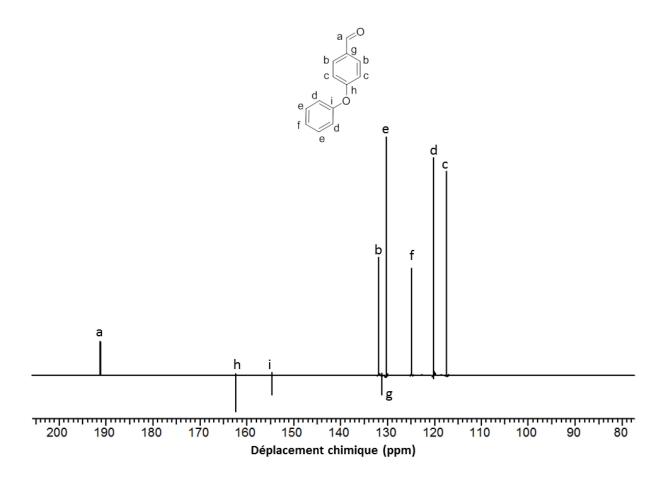


Figure Exp.22- Spectre RMN <sup>13</sup>C APT du Phénol-BzAld dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

RMN  $^{13}$ C (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 117.4 (s, 2C, Cc), 120.2 (s, 2C, Cd), 124.9 (s, 1C, Cf), 130.3 (s, 2C, Ce), 131.2 (s, 1C, Cg), 131.9 (s, 2C, Cb), 154.7 (s, 1C, Ci), 162.4 (s, 1C, Ch), 191.3 (s, 1C, Ca).

# V.2.B. Synthèse de précurseurs bio-sourcés

## *Hyd-BzAld* :

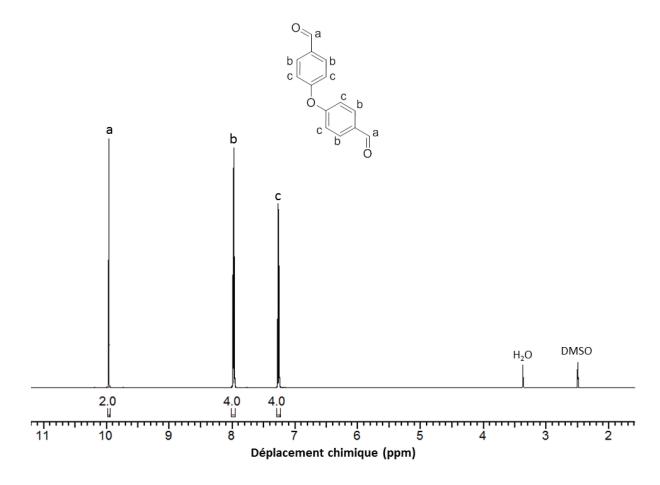


Figure Exp.23- Spectre RMN <sup>1</sup>H du Hyd-BzAld dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

RMN  $^{1}$ H (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 7.27 (m, 4H, Hc), 7.98 (m, 4H, Hb), 9.97 (s, 2H, Ha).

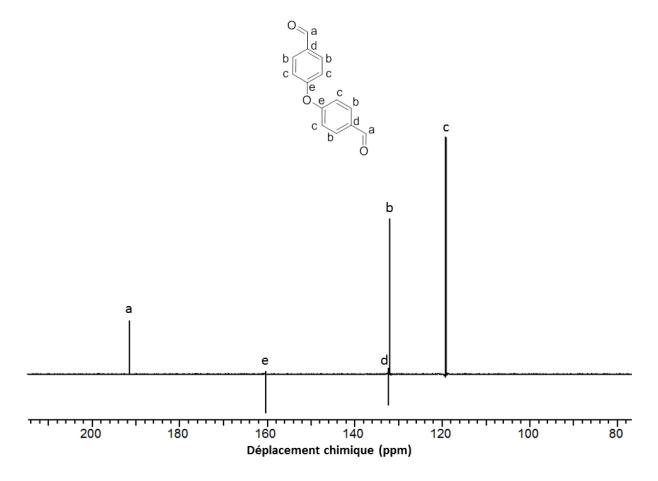


Figure Exp.24- Spectre RMN <sup>13</sup>C APT du Hyd-BzAld dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

RMN  $^{13}$ C (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 119.3 (s, 4C, Cc), 132 (s, 4C, Cb), 132.3 (s, 2C, Cd), 160.4 (s, 2C, Ce), 191.5 (s, 2C, Ca).

### Van-BzAld:

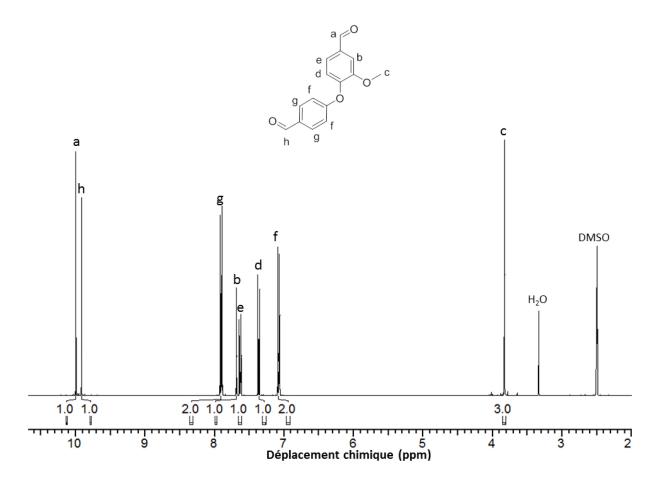


Figure Exp.25- Spectre RMN <sup>1</sup>H du Van-BzAld dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

RMN  $^{1}$ H (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 3.83 (s, 3H, Hc), 7.09 (m, 2H, Hf), 7.37 (d,  $^{3}$ JHeHd= 8 Hz, 1H, Hd), 7.64 (dd,  $^{4}$ JHbHe= 1.9 Hz,  $^{3}$ JHdHe= 8 Hz, 1H, He), 7.69 (d,  $^{4}$ JHeHb= 1.9 Hz, 1H, Hb), 7.91 (m, 2H, Hg), 9.92 (s, 1H, Hh), 10.0 (s, 1H, Ha).

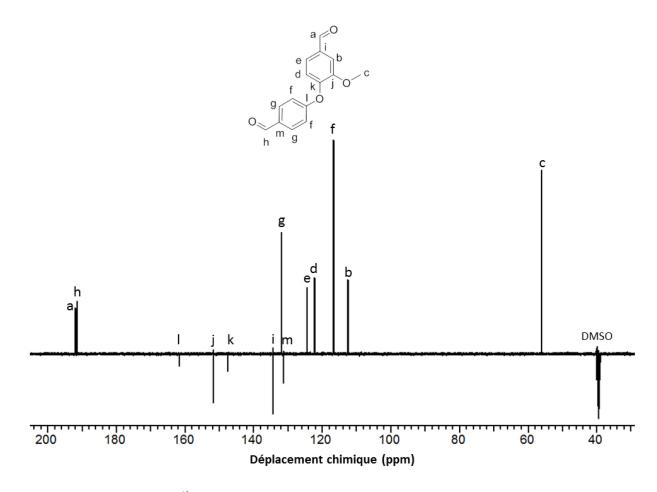


Figure Exp.26- Spectre RMN <sup>13</sup>C APT du Van-BzAld dans le DMSO-d<sub>6</sub>.

RMN  $^{13}$ C (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 56.0 (s, 1C, Cc), 112.6 (s, 1C, Cb), 116.7 (s, 2C, Cf), 122.2 (s, 1C, Cd), 124.4 (s, 1C, Ce), 131.4 (s, 1C, Cm), 131.9 (s, 1C, Cg), 134.3 (s, 1C, Ci), 147.6 (s, 1C, Ck), 151.7 (s, 1C, Cj), 161.7 (s, 1C, Cl), 191.5 (s, 1C, Ch), 191.9 (s, 1C, Ca).

### Syr-BzAld:

### Figure Exp.27- Structure chimique du Syr-BzAld.

RMN  $^{1}$ H (400.1 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm)  $\delta$  : 3.82 (s, 6H, Hc), 6.97 (m, 2H, Hb), 7.29 (m, 2H, Hd), 7.86 (m, 2H, He), 9.98 (s, 1H, Hf), 10.01 (s, 1H, Ha).

# Références

- [1] L. H. Baekeland, US942809, 1909.
- [2] K. Hirano; M. Asami, Reactive and Functional Polymers, 2013, 73, 256.
- [3] A. Pizzi; K. L. Mittal *Handbook of Adhesive Technology: Second Edition, Revised and Expanded*; Marcel Dekker, Inc., **2003**.
- [4] W. Hesse, Phenolic resins, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 2003, 26.
- [5] P. Sanoj; B. Kandasubramanian, J. Compos., 2014, 825607/1.
- [6] Annex VI of Regulation (EC) No1272/2008 (CLP Regulation), European Chemicals Agency, 2015.
- [7] T. Vu; T. Wilks, WO2014153040A2, 2014.
- [8] T. Takeichi; N. Furukawa In Polymer Science: A Comprehensive Reference; Elsevier, 2012, 723.
- [9] L. Pilato *Phenolic Resins: A Century of Progress*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2010**.
- [10] C. Kamoun; A. Pizzi, Holzforsch. Holzverwert., 2000, 52, 66.
- [11] C. Kamoun; A. Pizzi, Holzforsch. Holzverwert., 2000, 52, 16.
- [12] M. Zanetti; A. Pizzi, J. Appl. Polym. Sci., 2003, 90, 215.
- [13] N. Megson, Journal of Polymer Science, **1959**, 35, 564.
- [14] R. A. Pethrick; B. Thomson, Br. Polym. J., 1986, 18, 380.
- [15] R. A. Haupt; T. Sellers, Jr., Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994, 33, 693.
- [16] I. S. Chuang; G. E. Maciel, Macromolecules, 1991, 24, 1025.
- [17] S. So; A. Rudin, J. Appl. Polym. Sci., 1990, 41, 205.
- [18] A. Pizzi; E. Orovan; F. A. Cameron, Holz Roh- Werkst., 1984, 42, 467.
- [19] N. Gabilondo; M. Larranaga; C. Pena; M. A. Corcuera; J. M. Echeverria; I. Mondragon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, *102*, 2623.
- [20] E. Kumpinsky, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994, 33, 285.
- [21] M. Smith; J. March *March's advanced organic chemistry: reactions mechanisms and structure, 6th edition*; Society of Chemical Industry, **2007**.
- [22] R. A. Haupt; T. Sellers, Jr., Ind. Eng. Chem. Res., 1994, 33, 693.
- [23] P. S. Parameswaran; M. G. Bhuvaneswary; E. T. Thachil, J. Appl. Polym. Sci., 2009, 113, 802.
- [24] K. P. Singh; G. R. Palmese, J. Appl. Polym. Sci., 2004, 91, 3096.
- [25] J. Monni; L. Alvila; T. T. Pakkanen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, *46*, 6916.
- [26] Z. Bu; J. Hu; B. Li, Thermochim. Acta, 2014, 575, 244.
- [27] H. Jiang; J. Wang; S. Wu; Z. Yuan; Z. Hu; R. Wu; Q. Liu, Polym. Degrad. Stab., 2012, 97, 1527.
- [28] S. Wang; X. Jing; Y. Wang; J. Si, Polymer Degradation and Stability, 2014, 99, 1.
- [29] D.-P. Zhou; S. Du; L. Yu; Z. Liu, J. Appl. Polym. Sci., 2011, 121, 1938.

- [30] G. Vazquez; J. Gonzalez-Alvarez; F. Lopez-Suevos; S. Freire; G. Antorrena, J. Therm. Anal. Calorim., **2002**, *70*, 19.
- [31] Y. Ma; W. Zhang; C. Wang; Y. Xu; F. Chu, Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129, 3096.
- [32] J. M. Laza; J. L. Vilas; M. Rodriguez; M. T. Garay; F. Mijangos; L. M. Leon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, *83*, 57.
- [33] L. Halasz; O. Vorster; A. Pizzi; K. Guasi, J. Appl. Polym. Sci., 2001, 80, 898.
- [34] M. N. Fineman; I. E. Puddington, Industrial & Engineering Chemistry, 1947, 39, 1288.
- [35] E. C. Ramires; J. D. Megiatto; C. Gardrat; A. Castellan; E. Frollini, Bioresour. Technol., 2010, 101, 1998.
- [36] Organisation for Economic Co-operation and Development, *Series on Testing and Assessment,* **2012**,  $n^{\circ}166$ .
- [37] G. Dressaire; A. Schouteeten, EP607722A1, 1994.
- [38] C. Lacoste; M. C. Basso; A. Pizzi; M. P. Laborie; D. Garcia; A. Celzard, *Industrial Crops and Products*, **2013**, *45*, 401.
- [39] A. Despres; A. Pizzi; C. Vu; H. Pasch, J. Appl. Polym. Sci., 2008, 110, 3908.
- [40] M. Properzi; S. Wieland; F. Pichelin; A. Pizzi; A. Despres, J. Adhes. Sci. Technol., 2010, 24, 1787.
- [41] W. H. Organization, IARC MONOGRAPHS, 2012, 100F.
- [42] N.-E. El Mansouri; Q. Yuan; F. Huang, *BioResources*, **2011**, *6*, 4523.
- [43] Institute for Health and Consumer Products, Scientific committee and consumer products,, 2005, 0881.
- [44] Registres de l'European Chemicals Society, **2015**.
- [45] A. Gandini; M. N. Belgacem, *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, *22*, 1203.
- [46] R. Aguilar; J. A. Ramírez; G. Garrote; M. Vázquez, Journal of Food Engineering, 2002, 55, 309.
- [47] M. Ropars; C. Aymard; F. Ghisoni; S. Menir, FR2945544A1, 2010.
- [48] O. Yemiş; G. Mazza, Bioresource Technology, 2012, 109, 215.
- [49] Q. Bu; H. Lei; S. Ren; L. Wang; J. Holladay; Q. Zhang; J. Tang; R. Ruan, *Bioresour. Technol.,* 2011, 102, 7004.
- [50] Scientific Committee on Consumer Safety 2012, SCCS/1461/12
- [51] L. H. Brown, J. Ind. Eng. Chem., 1952, 44, 2673.
- [52] L. H. Brown; D. D. Watson, J. Ind. Eng. Chem., 1959, 51, 683.
- [53] F. B. Oliveira; C. Gardrat; C. Enjalbal; E. Frollini; A. Castellan, J. Appl. Polym. Sci., 2008, 109, 2291.
- [54] E. Windeisen; G. Wegener In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Elsevier, **2012**, 255.
- [55] D. Slamenova; E. Horvathova; M. Bartkova; Z. Krajcovicova; J. Labaj; B. Kosikova; I. Masterova, *Neoplasma*, **2006**, *53*, 485.
- [56] V. Grafe, Monatsh. Chem. Wissen, 1904, 25, 987.
- [57] H.-R. Bjorsvik; F. Minisci, Org. Process Res. Dev., 1999, 3, 330.
- [58] Z. Wong; K. Chen; J. Li, *BioResources*, **2010**, *5*, 1509.

- [59] E. A. Borges da Silva; M. Zabkova; J. D. Araujo; C. A. Cateto; M. F. Barreiro; M. N. Belgacem; A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2009**, *87*, 1276.
- [60] M. Gobley, Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, **1858**, 534.
- [61] M. Zabkova; d. S. E. A. Borges; A. E. Rodrigues, Sep. Purif. Technol., 2007, 55, 56.
- [62] J. D. P. Araujo; C. A. Grande; A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2010**, 88, 1024.
- [63] T. Shimasaki; S. Yoshihara; M. Shibata, *Polym. Compos.*, **2012**, *33*, 1840.
- [64] V. Jain; D. P. Green; J. W. Thackeray; B. C. Bailey; S. J. Kang, US20130078569A1, 2013.
- [65] L. Luo; Y. Meng; T. Qiu; X. Li, J. Appl. Polym. Sci., 2013, 130, 1064.
- [66] A. L. Holmberg; J. F. Stanzione, III; R. P. Wool; T. H. Epps, III, ACS Sustainable Chem. Eng., 2014, 2, 569.
- [67] M. Fache; E. Darroman; V. Besse; R. Auvergne; S. Caillol; B. Boutevin, *Green Chem.*, 2014, 16, 1987.
- [68] A. S. Amarasekara; A. Razzaq, ISRN Polym. Sci., 2012, 532171.
- [69] A. G. Pemba; M. Rostagno; T. A. Lee; S. A. Miller, Polym. Chem., 2014, 5, 3214.
- [70] J. F. Stanzione; J. M. Sadler; S. J. J. La; K. H. Reno; R. P. Wool, *Green Chem.*, 2012, 14, 2346.
- [71] N. K. Sini; J. Bijwe; I. K. Varma, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2014, 52, 7.
- [72] M. Fache; R. Auvergne; B. Boutevin; S. Caillol, Eur. Polym. J., 2015, 67, 527.
- [73] F. Brühne; E. Wright In *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**; *Benzaldehyde*.
- [74] H. Kano; Y. Sone; K. Yoshimura; H. Kouyama, *US5721332A*, **1998**.
- [75] R. A. Ploeger; W. E. F. Rupprecht, US3317473, 1967.
- [76] R. B. Jambusaria; S. P. Potnis, *Polym. J.*, **1974**, *6*, 333.
- [77] G. Rivero; A. Vazquez; L. B. Manfredi, J. Appl. Polym. Sci., 2010, 117, 1667.
- [78] G. Rivero; V. Pettarin; A. Vázquez; L. B. Manfredi, Thermochimica Acta, 2011, 516, 79.
- [79] H. H. Jaffe, Chem. Rev. , 1953, 53, 191.
- [80] M. L. Bird; C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1938, 918.
- [81] E. A. Braude; E. S. Stern, J. Chem. Soc., 1947, 1096.
- [82] E. F. Pratt; E. Werble, J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 4638.
- [83] J. W. Baker; G. F. C. Barrett; W. T. Tweed, J. Chem. Soc., 1952, 2831.
- [84] C. Hansch; A. Leo; R. W. Taft, Chem. Rev., 1991, 91, 165.
- [85] W. M. Haynes; D. R. Lide *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*; CRC Press: Boca Raton, **2011**.
- [86] M. Ragnar; C. T. Lindgren; N.-O. Nilvebrant, J. Wood Chem. Technol., 2000, 20, 277.
- [87] A. J. Mancuso; S.-L. Huang; D. Swern, J. Org. Chem., 1978, 43, 2480.
- [88] R. J. Highet; W. C. Wildman, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 4399.
- [89] Y. Gao; Y. Lam, Adv. Synth. Catal., 2008, 350, 2937.

- [90] A. Dijksman; A. Marino-Gonzalez; I. P. A. Mairata; I. W. Arends; R. A. Sheldon, *J Am Chem Soc,* **2001**, 123, 6826.
- [91] R. Liu; X. Liang; C. Dong; X. Hu, Journal of the American Chemical Society, 2004, 126, 4112.
- [92] C. Schwartz; J. Raible; K. Mott; P. H. Dussault, Tetrahedron, 2006, 62, 10747.
- [93] C. Schwartz; J. Raible; K. Mott; P. H. Dussault, Org. Lett., 2006, 8, 3199.
- [94] P. Hodge, Polymer, 1992, 33, 3542.
- [95] E. G. Howard, Jr.; R. V. Lindsey, Jr., J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 158.
- [96] H. Hibbert; J. A. Timm, J. Am. Chem. Soc., 1924, 46, 1283.
- [97] A. J. Showler; P. A. Darley, *Chem. Rev.*, **1967**, *67*, 427.
- [98] G. David; E. Ortega; K. Chougrani; A. Manseri; B. Boutevin, React. Funct. Polym., 2011, 71, 599.
- [99] W. Li; J. Li; Y. Wu; N. Fuller; M. A. Markus, J. Org. Chem., 2010, 75, 1077.
- [100] J.-C. Chapuis; O. Khdour; X. Cai; J. Lu; S. M. Hecht, Bioorg. Med. Chem., 2009, 17, 2204.
- [101] P. J. Kocienski Protecting Groups; Thieme, 2000.
- [102] I. E. Marko; A. Ates; A. Gautier; B. Leroy; J.-M. Plancher; Y. Quesnel; J.-C. Vanherck, *Angew. Chem., Int. Ed.,* **1999**, *38*, 3207.
- [103] V. Sridharan; J. C. Menendez, Chem. Rev., 2010, 110, 3805.
- [104] J. Sun; Y. Dong; L. Cao; X. Wang; S. Wang; Y. Hu, J. Org. Chem., 2004, 69, 8932.
- [105] T. W. Greene Protective Groups in Organic Synthesis; John Wiley and Sons, 1981.
- [106] E. Vigano; M. Arrighi; R. Molteni; S. Lanfranconi; E. Landonio, WO2009071528A2, 2009.
- [107] W. L. Nelson; M. L. Powell; D. C. Dyer, J. Med. Chem., 1979, 22, 1125.
- [108] V. M. Vlasov, Journal of Fluorine Chemistry, 1993, 61, 193.
- [109] H. Mayr, Angew. Chem., Int. Ed., 2014, 53, 7119.
- [110] Y. Zhou; N. Wang; M. Li; L. Wu; T. Wu; J. Xu; P. Liu, J. Appl. Polym. Sci., 2013, 129, 2393.
- [111] P. Patel; T. R. Hull; R. W. McCabe; D. Flath; J. Grasmeder; M. Percy, *Polymer Degradation and Stability*, **2010**, *95*, 709.
- [112] H. Koyama; J. K. Boueres; W. Han; E. J. Metzger; J. P. Bergman; D. F. Gratale; D. J. Miller; R. L. Tolman; K. L. MacNaul; J. P. Berger; T. W. Doebber; K. Leung; D. E. Moller; J. V. Heck; S. P. Sahoo, *Bioorg. Med.*
- Chem. Lett., 2003, 13, 1801.
- [113] M. Cervera; J. Marquet; X. Martín, Tetrahedron, 1996, 52, 2557.
- [114] L. Tripathi; R. Singh; J. P. Stables, Eur. J. Med. Chem., 2011, 46, 509.
- [115] J. Gawronski; M. Brzostowska; M. Kwit; A. Plutecka; U. Rychlewska, J. Org. Chem., 2005, 70, 10147.
- [116] G. W. Yeager; D. N. Schissel, Synthesis, 1991, 63.
- [117] J. Crosby; C. J. M. Stirling, J. Chem. Soc. B, 1970, 4, 671.
- [118] C. Kohlpaintner; M. Schulte; J. Falbe; P. Lappe; J. Weber; G. D. Frey In *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**; *Aliphatic aldehydes*.

- [119] D. L. Head; C. G. McCarty, Tetrahedron Letters, 1973, 14, 1405.
- [120] Y. Hayashi; M. Kojima, ChemCatChem, 2013, 5, 2883.
- [121] S. E. Denmark; S. K. Ghosh, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 8636.
- [122] A. B. Northrup; I. K. Mangion; F. Hettche; D. W. C. MacMillan, Angew. Chem., Int. Ed., 2004, 43, 2152.
- [123] S. Neupane; S. Adhikari; Z. Wang; A. J. Ragauskas; Y. Pu, *Green Chem.*, 2015, 17, 2406.
- [124] G. Foyer; B.-H. Chanfi; B. Boutevin; S. Caillol, European Polymer Journal, 2016, 74, 296.
- [125] G. Foyer; B.-H. Chanfi; B. Boutevin; G. David; S. Caillol, Green Chemistry, submitted.
- [126] G. Foyer; C. Negrell; N. Rodriguez; G. David; S. Caillol, FR1500127, 2015.
- [127] G. Foyer; N. Rodriguez; S. Caillol; G. David, FR1500128, 2015.
- [128] G. Foyer; G. David; D. François; S. Caillol, FR1560070, 2015.
- [129] L. Ping; N. Brosse; L. Chrusciel; P. Navarrete; A. Pizzi, Ind. Crops Prod., 2010, 33, 253.
- [130] L. Ping; A. Pizzi; Z. D. Guo; N. Brosse, Ind. Crops Prod., 2011, 34, 907.
- [131] V. Barbosa, Jr.; E. C. Ramires; I. A. T. Razera; E. Frollini, Ind. Crops Prod., 2010, 32, 305.
- [132] A. Pizzi; R. Kueny; F. Lecoanet; B. Massetau; D. Carpentier; A. Krebs; F. Loiseau; S. Molina; M. Ragoubi, *Ind. Crops Prod.*, **2009**, *30*, 235.
- [133] E. C. Ramires; E. Frollini, Composites Part B: Engineering, 2012, 43, 2851.
- [134] G. Tondi; W. Zhao; A. Pizzi; G. Du; V. Fierro; A. Celzard, Bioresour. Technol., 2009, 100, 5162.
- [135] W. Zhao; A. Pizzi; V. Fierro; G. Du; A. Celzard, Materials Chemistry and Physics, 2010, 122, 175.
- [136] M. V. Alonso; M. Oliet; J. C. Dominguez; E. Rojo; F. Rodriguez, J. Therm. Anal. Calorim., 2011, 105, 349.
- [137] M. V. Alonso; M. Oliet; F. Rodriguez; G. Astarloa; J. M. Echeverria, J. Appl. Polym. Sci., 2004, 94, 643.
- [138] A. Tejado; G. Kortaberria; C. Pena; J. Labidi; J. M. Echeverria; I. Mondragon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, *106*, 2313.
- [139] P. Navarrete; A. Pizzi; S. Tapin-Lingua; B. Benjelloun-Mlayah; H. Pasch; K. Rode; L. Delmotte; S. Rigolet, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2012**, *26*, 1667.
- [140] H. R. Mansouri; P. Navarrete; A. Pizzi; S. Tapin-Lingua; B. Benjelloun-Mlayah; H. Pasch; S. Rigolet, *Eur. J. Wood Wood Prod.*, **2011**, *69*, 221.
- [141] G. J. Karabatsos; D. J. Fenoglio, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 3577.
- [142] W. Jellen; M. Mittelbach; H. Junek, Monatsh. Chem., 1996, 127, 167.

### **RESUME:**

Les résines phénoliques de type résole présentent des propriétés applicatives et thermiques adaptées à l'élaboration de matériaux composites pour l'industrie aérospatiale. En particulier, ces résines peuvent être polymérisées en plusieurs étapes et présentent des propriétés de charbonnement très élevées. Seulement, ces résines sont principalement synthétisées à partir de formaldéhyde et de phénol. Ces précurseurs sont classés Cancérigène Mutagène Reprotoxique (CMR) respectivement de catégorie 1B et 2 et sont issus de ressources pétrolières. Du fait de cette classification CMR et de la raréfaction des ressources pétrolières, la société SAFRAN-Herakles souhaite substituer le formaldéhyde par des précurseurs non classés CMR et d'origine renouvelable. Les précurseurs aldéhyde aromatiques issus des lignines, 4-hydroxybenzaldéhyde, vanilline et syringaldéhyde, ne sont pas toxiques et peuvent être issus d'une ressource renouvelable abondante et bon marché, les lignines. Néanmoins, nous avons montré que ces trois précurseurs biosourcés ne sont pas réactifs en synthèse de résines résole. Nous avons également montré que le formaldéhyde doit être substitué par des précurseurs dialdéhyde aromatiques réactifs pour synthétiser des résines phénoliques avec d'excellentes propriétés de charbonnement. Ainsi, nous avons mis au point deux méthodes de fonctionnalisation pour transformer ces composés aldéhyde aromatiques bio-sourcés en de tels précurseurs dialdéhyde aromatiques réactifs. Les précurseurs obtenus ont ensuite été utilisés en synthèses de résines résole sans formaldéhyde et bio-sourcées. Après caractérisation de ces résines, nous avons enfin identifié des précurseurs donnant accès à des résines résole bio-sourcées avec des propriétés de charbonnement supérieures aux résines formophénoliques actuelles. En résumé, ces nouveaux précurseurs aldéhyde bio-sourcés représentent des alternatives prometteuses à l'usage de formaldéhyde pour la synthèse de résines résole avec des propriétés cibles pour des applications dans l'industrie aéropatiale.

MOTS CLES: résines phénoliques, formaldéhyde, bio-sourcé, non toxique, vanilline, charbonnement.

#### **ABSTRACT:**

Resol-type phenolic resins present applicative and thermal properties suitable for applications such as composite manufacture in aeropatial industry. Especially, resols can be polymerized stage-wise and present after curing high char yield properties. However, those resins are typically synthesized from formaldehyde and phenol. Those precursors are both classified as Carcinogenic Mutagenic Reprotoxic (CMR), respectively 1B and 2, and are petrobased. Because of this classification and of the fossil feedstock depletion, SAFRAN-Herakles wants to substitute formaldehyde by non-toxic and biobased aldehyde precursors. Aromatic aldehyde precursors such as 4-hydroxybenzaldehyde, vanillin and syringaldehyde are interestingly nontoxic and can be produced from the cheap and abundant lignins. Nevertheless, we have shown that those precursors are not reactive in resol synthesis conditions. Also, 99we have shown that difunctional and reactive aromatic aldehyde precursors are suitable for the synthesis of high char yield resins. Then, we have designed two functionalization methods to turn the biobased aldehyde precursors into difunctional and reactive ones. Finally, those precursors have been used for the synthesis of biobased resols without formaldehyde. Those new resins can be polymerized stage-wise and present higher char yield properties than the current formophenolic resins. Hence, those new biobased aldehyde precursors represent promising alternatives to formaldehyde for the synthesis of resols with target properties for aerospatial industry applications.

KEY WORDS: phenolic resins, formaldehyde, biobased, non-toxic, vanillin, high char yield.