

La résine de pin, source de nouveaux polymères ?

Audrey Llevot, Étienne Grau, Stéphane Carlotti, Stéphane Grelier et Henri Cramail

Résumé Les monomères traditionnellement utilisés par l'industrie chimique sont dérivés du pétrole, avec la perspective proche d'un passage à la biomasse végétale issue de bioraffineries. La colophane issue de la résine de pin ou du tall oil (sous-produit de l'industrie papetière) contient 90 % d'un mélange d'acides organiques, principalement de l'acide abiétique. La structure tricyclique des acides résiniques confère à ces composés des caractéristiques intéressantes pour la synthèse de polymères biosourcés rigides et semi-rigides. Dans cette étude, nous présentons sa dimérisation suivie d'estérification avec l'undécénol (dérivé des huiles végétales), puis sa polymérisation par métathèse avec d'excellents rendements pour produire notamment un homopolymère d'acide amorphe possédant une température de transition vitreuse relativement élevée (100 °C).

Mots-clés Bioraffinerie, acide abiétique, polymères thermoplastiques, polymérisation par métathèse.

Abstract Pine resin: feedstock for the synthesis of new polymers?

Monomers currently used in chemical industry originated from petroleum, but will be replaced, in a near future, by biomass resources produced in biorefineries. Resin issued by tapping living pine trees, or tall oil, is composed of 90% of resin acids, mainly abietic acid. The tricyclic skeleton of resin acids appears to be an interesting platform towards stiff bio-based polymers. In this study, abietic acid has been dimerized, then esterified with undecanol (derived from vegetal oils), and polymerized by metathesis with excellent results to produce in particular the homopolymer of abietic acid dimer with a Tg around 100°C.

Keywords Biorefinery, abietic acid, thermoplastic polymers, metathesis polymerisation.

Les polymères, largement utilisés dans notre vie quotidienne (emballage, transport, cosmétique, bâtiment, etc.) ont connu un essor très important dans les soixante dernières années, passant d'une production mondiale de 2 millions de tonnes en 1950 à 280 millions de tonnes en 2011. Les monomères traditionnels, à partir desquels les polymères sont synthétisés, sont en très grande majorité dérivés du pétrole. Aujourd'hui, la consommation de pétrole pour la synthèse de polymères représente 7 % de sa production annuelle (environ 4 gigatonnes par an) [1]. Cependant, la demande grandissante de ressources fossiles, pétrole et gaz, utilisées majoritairement pour la production d'énergie, ajoutée à la diminution de ces ressources disponibles, entraînent inexorablement une tension de plus en plus forte sur leurs cours (prix). À cela, se rajoutent des problématiques environnementales (émission croissante de CO₂ dans l'atmosphère) et de santé publique qui incitent à la recherche de solutions plus durables, plus respectueuses de l'Homme et de son environnement [2].

La biomasse constitue la seule source abondante de carbone renouvelable. En effet, le temps de régénération du carbone issu de ressources renouvelables se compte en années (ou dizaine d'années), alors qu'il s'agit de millions d'années pour les ressources fossiles ! Notre société n'a donc plus le choix que de créer des bioraffineries pour produire des carburants, de l'énergie et nombre de produits chimiques

indispensables à notre vie moderne. En sélectionnant la bioressource et la transformation appropriée (extraction, fermentation, pyrolyse), une grande variété de molécules est accessible. De plus en plus de travaux traitent du développement de telles bio-plateformes [3-4].

Les polymères biosourcés nouveaux, tel le polylactide, ou identiques aux polymères pétro-sourcés, tel le biopolyéthylène, font désormais partie de l'économie avec une production globale de 1,1 million de tonnes en 2011. Leur développement se poursuit et leur production en 2016 devrait atteindre 5,8 millions de tonnes [5].

Les huiles végétales permettent l'accès à une large gamme de molécules aliphatiques et sont considérées comme une biomasse majeure pour le développement de polymères biosourcés (*figure 1* p. 80). Cette bioressource permet ainsi de mimer une grande partie des polymères aliphatiques issus du pétrole [6-7].

La recherche de molécules cycliques et aromatiques, issues de la biomasse, est également un défi majeur aujourd'hui, car de telles structures confèrent généralement de bonnes propriétés mécaniques et thermiques aux matériaux polymères qui en dérivent. Les sucres et les dérivés du bois (terpènes, tanins, polyphénols, polysaccharides) sont des sources majeures donnant accès à des substrats (poly)cycliques et/ou aromatiques, comme illustré dans la *figure 2* (p. 80).

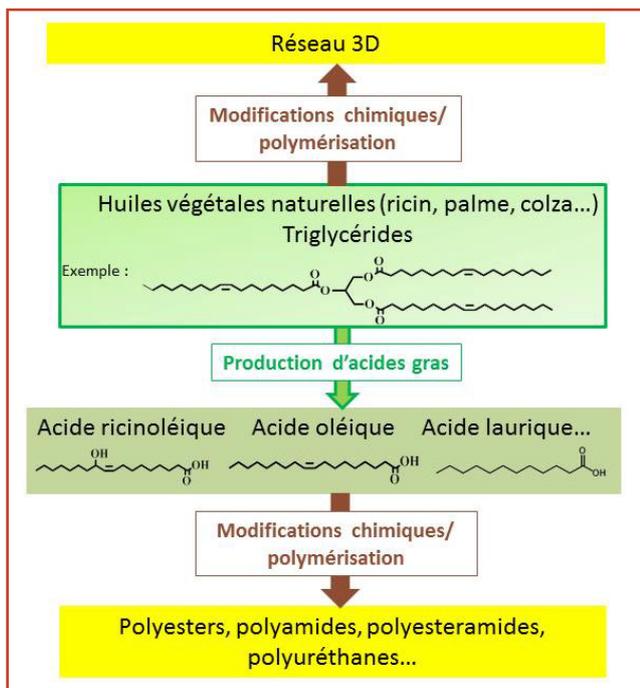


Figure 1 - Stratégies d'utilisation des huiles végétales pour la synthèse de polymères biosourcés.

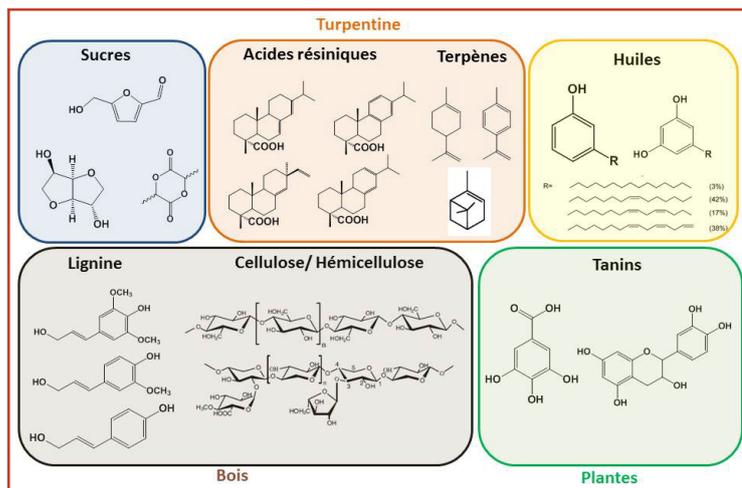


Figure 2 - Exemples de molécules biosourcées cycliques et aromatiques issues de la biomasse.

La colophane, un bon candidat pour la synthèse de polymères biosourcés

La colophane est obtenue par distillation de la résine de pin ou du tall oil (sous-produit de l'industrie papetière) ; sa production est supérieure à 1 million de tonnes par an (figure 3). Elle est traditionnellement utilisée pour des applications biomédicales ou dans les peintures, encres et adhésifs. Elle contient 10% de composés neutres (terpènes) et 90% d'un mélange d'acides organiques, principalement de l'acide abiétique. La structure tricyclique des acides résiniques confère à ces composés des caractéristiques intéressantes pour la synthèse de polymères biosourcés rigides et semi-rigides.

Peu d'exemples de polymérisation des acides résiniques ont été décrits [8-10]. Dans ces études traitant de la synthèse de polymères thermoplastiques possédant le motif

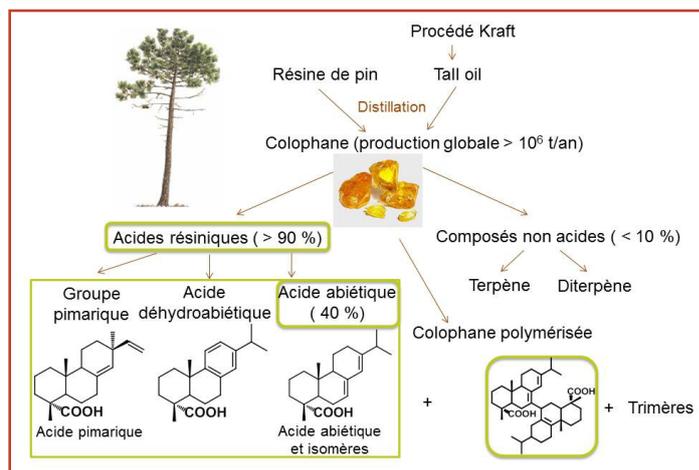


Figure 3 - Extraction de l'acide abiétique.

abiétique dans la chaîne principale, le monomère difonctionnel est synthétisé par réaction de Diels-Alder entre l'acide lévopimarique et un diéophile, tels l'acide acrylique ou l'anhydride maléique. Les polymères obtenus possèdent généralement de faibles masses molaires.

Dans nos travaux, la synthèse de polyesters à partir du dimère de l'acide abiétique a été étudiée (figure 4). Le produit de dimérisation de l'acide abiétique est un mélange d'acide abiétique, de ses dimères et de ses trimères. Afin de synthétiser des polymères linéaires thermoplastiques, il est donc nécessaire d'isoler le dimère par chromatographie flash. La fraction récoltée la plus riche en dimères présente une pureté de 98% par chromatographie en phase gazeuse (GC). Ces dimères ont ensuite été estérifiés avec de l'undécénol (dérivé des huiles végétales) afin d'obtenir un composé bisaturé **A**, qui est ensuite (co)polymérisé par polymérisation par métathèse selon le procédé ADMET (« acyclic diene metathesis ») avec l'undécénoate d'undécényle **B** (également synthétisé à partir d'huiles végétales).

La copolymérisation statistique des monomères **A** et **B** permet de moduler les propriétés thermomécaniques des polymères ainsi obtenus. Une série de polyesters thermoplastiques totalement amorphes (100% **A**, $T_g = 102\text{ °C}$) ou semi-cristallins (100% **B**, $T_f \approx 50\text{ °C}$), et présentant une température de dégradation supérieure à 300 °C , ont été synthétisés. L'analyse enthalpique différentielle (AED) des différents copolymères **AB** ainsi obtenus montre une diminution de l'enthalpie de fusion avec l'incorporation progressive de motifs dimère d'acide abiétique (**A**) (de 10 à 90%) dans les chaînes polymères (figure 5). Les propriétés thermomécaniques de

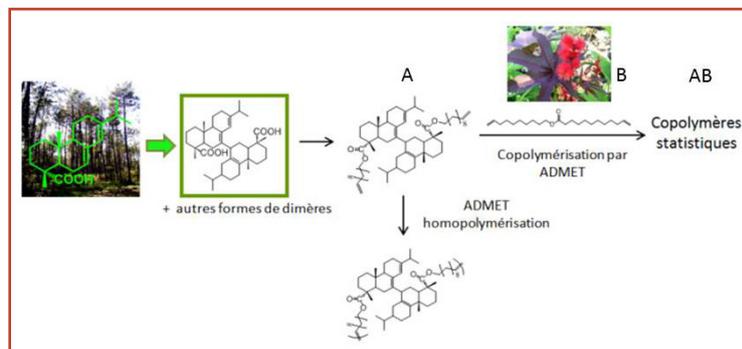


Figure 4 - Stratégie de synthèse de polymères biosourcés à partir du dimère de l'acide abiétique.

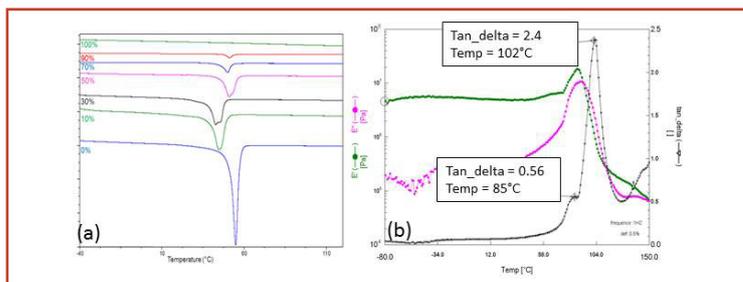


Figure 5 - (a) Analyse enthalpique différentielle (AED) des copolymères de l'acide abiétique et de l'undécénoate d'undécényle ; (b) Analyse mécanique dynamique (DMA) de l'homopolymère de l'acide abiétique.

l'homopolymère d'acide abiétique, **A**, ont été déterminées par analyse mécanique dynamique (DMA), révélant une température de transition vitreuse de 102 °C pour ce matériau. Ces premiers travaux menés au laboratoire illustrent l'intérêt de la colophane (produit extrait de la biomasse) et peuvent donner accès à de nouveaux polymères biosourcés. Ils ouvrent des perspectives intéressantes dans la recherche de matériaux polymères biosourcés rigides, investigations actuellement menées au laboratoire.

Références

- [1] Mülhaupt R., Green polymer chemistry and bio-based plastics: dreams and reality, *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, *214*, p. 159.
- [2] Sorrell S., Speirs J., Bentley R., Miller R., Thompson E., Shaping the global oil peak: a review of the evidence on field sizes, reserve growth, decline rates and depletion rates, *Energy*, **2012**, *37*, p. 709.

- [3] Numéro spécial « Biotechnologies et chimie : nouveaux développements », J. Buendia, J.-M. Paris (coord.), *L'Act. Chim.*, **2013**, 375-376.
- [4] Clark J.H., Deswarte F.E.I., Farmer T.J., The integration of green chemistry into future biorefineries, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **2009**, *3*, p. 72.
- [5] Shen L., Haufe J., Patel M.K., Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, *Pro-Bip Report*, **2009**.
- [6] Lligadas G., Ronda J.C., Galia M., Cadiz V., Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective, *Material Today*, **2013**, *16*, p. 337.
- [7] Maisonneuve L., Lebarbe T., Grau E., Cramail H., Structure-properties relationship of fatty acid-based thermoplastics as synthetic polymer mimics, *Polymer Chemistry*, **2013**, *4*, p. 5472.
- [8] Wilbon P.A., Chu F., Tang C., Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin, *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, *34*, p. 8.
- [9] Brocas A.L., Llevot A., Mantzaridis C., Cendejas G., Auvergne R., Caillol S., Carlotti S., Cramail H., Epoxidized rosin acids as coprecursors for epoxy resins, *Des. Monomers Polym.*, **2013**, *17*, p. 301.
- [10] Mantzaridis C., Brocas A.L., Llevot A., Cendejas G., Auvergne R., Caillol S., Carlotti S., Cramail H., Rosin acid oligomers as precursors of DGEBA-free epoxy resins, *Green. Chem.*, **2013**, *11*, p. 3091.



A. Llevot

Audrey Llevot est doctorante, **Étienne Grau**, maître de conférences, **Stéphane Carlotti**, **Stéphane Grelier** et **Henri Cramail**, professeurs, à l'ENSCBP, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), Bordeaux*.

* ENSCBP, LCPO, 16 avenue Pey-Berland, F-33607 Pessac Cedex.

Courriels : audrey.llevot@enscbp.fr ;

etienne.grau@enscbp.fr ;

stephane.grelier@enscbp.fr ;

stephane.carlotti@enscbp.fr ;

henri.cramail@enscbp.fr

"Made in Europe for the World"
Oui, mais avec vos contributions !

Analytical and Bioanalytical Chemistry
Springer
the language of science

WILEY-VCH ChemPubSoc Europe
Les journaux de ChemPubSoc*
* ChemPubSoc regroupe 14 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

- European Journal of Inorganic Chemistry
- European Journal of Organic Chemistry
- Chemistry, a European Journal
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemElectroChem
- ChemMedChem
- ChemPhysChem
- ChemPlusChem
- ChemSusChem
- ChemistryOPEN
- ChemViews

L'Actualité Chimique
SCF
Société Chimique de France

Pour montrer la vitalité de la chimie française, toutes ces revues attendent vos communications