



HAL
open science

Valorisation du divinylglycol (DVG), dérivé du glycérol, pour la synthèse de polymères originaux

Léa Bonnot

► **To cite this version:**

Léa Bonnot. Valorisation du divinylglycol (DVG), dérivé du glycérol, pour la synthèse de polymères originaux. Autre. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0828 . tel-01738246

HAL Id: tel-01738246

<https://theses.hal.science/tel-01738246>

Submitted on 20 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Ecole Doctorale des Sciences Chimiques

Spécialité : Polymères

Par Léa Bonnot

**Valorisation du divinylglycol (DVG), dérivé du glycérol, pour la
synthèse de polymères originaux**

Sous la direction de : Pr. Henri, CRAMAIL

Co-encadrant : Dr. Etienne, GRAU

Soutenue le 15/12/2017, devant le jury composé de :

M. AVEROUS Luc	Professeur, Université de Strasbourg	Rapporteur
M. CAILLOL Sylvain	Chargé de recherche, ENSCM-CNRS	Rapporteur
M. LEN Christophe	Professeur, Université de Technologie Compiègne	Examineur
M. CARLOTTI Stéphane	Professeur, Bordeaux INP	Président du jury
M. CRAMAIL Henri	Professeur, Université de Bordeaux	Directeur de thèse
M. GRAU Etienne	Docteur, Université de Bordeaux	Examineur
M. LE NOTRE Jérôme	Docteur, PIVERT	Invité

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Henri Cramail et Etienne Grau pour m'avoir encadrée et fait confiance pour cette thèse. Malgré les hauts et les bas, j'ai beaucoup appris et grandi durant ces trois années.

Je vais maintenant passer à des remerciements plus personnels des personnes (sans en oublier, je l'espère) qui m'ont entourée, soutenue, faite rire...

Simon, quatre années inoubliables passées ensemble. Tu m'as tant apportée, je ne serais pas arrivée là sans toi et ta passion pour la chimie (fichtre, la moyenne à l'examen de Landais !).

Alex, aaaaah Alex, merci Radiohead, merci Thom Yorke et merci à toi surtout ! J'espère que nous allons créer un joli avenir ensemble tout en continuant de rire...

Ma team Ananas docteurs ! Mémé & RiRi, des femmes en or sans qui ces trois années auraient été bien plus difficiles à supporter ! Tellement fière de vous, de nous #Yolo #onlèvelesbras #jevousaime

Les copains du labo qui font du LCPO, un lieu de travail exceptionnel :

PL, binôme de cette thèse, un genou en carton mais merci de m'avoir appris à faire des plaquages.

Hélène, toujours présente pour regarder ou partager des vidéos marrantes (surtout de chats), toujours à vérifier si j'allais bien dans les moments les plus difficiles (merci). Même si tu es lente et que tu ne peux pas faire deux choses en même temps, ne change pas, tu es tellement géniale !

Tic & Tac dit Sav' (oooh bordel) et QP, des mecs fous mais tellement drôles (enfin pas toujours, ne t'enflamme pas Quentin).

La team labo N1-03 (Berto, l'animal ou le hibou et Poto Jérémie), niveau folie, ils n'ont pas réalisé ce qu'ils faisaient en nous mettant les trois ensemble ! Merci pour ces débuts de thèse et avec Nostalgie surtout !

La team labo N1-36, j'ai eu peur du changement mais vous m'avez bien accueillie (bien que Nostalgie ne soit plus autorisée). Geoffrey le bricoleur, chef QSE. Une passion commune pour le fromage et surtout des discussions sur nos croyances et l'amour (tu as bien changé !). Océane,

une relation compliquée mais nos moments #chant et tes moments de #panok ont été indispensables.

Team coude coude, je crois que je n'ai pas de mots mais surtout des gestes ! Merci LouLou pour cette bonne humeur au quotidien. #cinqplis #caféclaque #ohohoh

Un grand merci aussi à toutes les autres personnes du labo ou non : Geoffrey (un sacré coloc), Mélissa (16 ans déjà), Benjamin, Michou, YoYo, Vedov, Lucie (et chouchou), Bakka, Werner, Julien, Quentin, Boris, Martin, Christopher, Fiona, Margot, Cindy, Ségolène, Gauvin, Camille, Nicolas, Thomas, Sylwia, Dounia, Sofiem, Leila, Pauline, Cédric ...

Je tiens également à remercier les deux stagiaires que j'ai pu encadrer, **Roxanne** et **Margaux**. Ce fut des stages de courtes durées mais vous m'avez été d'une grande aide pour l'avancée de cette thèse. Je vous souhaite tout le meilleur pour la suite de vos études.

Merci à **ma famille**, plus particulièrement ma maman et ma sœur Aurélie pour leur soutien indéniab le et leur aide !

Enfin, je ne pouvais pas terminer sans remercier celui qui est à mes côtés depuis 5 ans, **Harnold** "Nonold" qui a vécu toute cette thèse au jour le jour, bien qu'il ait principalement dormi ! De nouvelles aventures nous attendent.

Table des matières générale

Abréviations.....	9
Introduction générale.....	11
Chapitre I : Etat de l'art : Du glycérol au divinylglycol	
Introduction.....	17
I. Production et valorisation du glycérol.....	18
I.1 Synthèse et voies d'accès du glycérol.....	18
I.1.1 Transestérification.....	22
I.1.1.1 Catalyse acide.....	22
I.1.1.2 Catalyse basique.....	24
I.1.1.3 Catalyse enzymatique.....	25
I.1.2 Hydrolyse des triglycérides.....	28
I.1.3 Réaction de saponification.....	28
Conclusion.....	29
I.2 Valorisation du glycérol.....	30
I.2.1 Utilisation directe du glycérol.....	30
I.2.1.1 Applications industrielles.....	30
I.2.1.2 Le glycérol comme source de polymères.....	31
I.2.1.3 Transformation du glycérol en produits à haute valeur ajoutée.....	36
II. Etat de l'art sur la valorisation du DVG.....	47
II.1 Le divinylglycol : une molécule plateforme.....	47
II.1.1 Synthèse de molécules naturelles à partir du DVG.....	47
II.1.2 Synthons d'intérêt synthétisés à partir du DVG.....	48
II.2 Synthèse de polymères et copolymères à partir du DVG.....	50
Conclusion générale.....	55
Références bibliographiques.....	56

Chapitre II : Etude de la réactivité des fonctions hydroxyles du DVG en polycondensation et polyaddition

Introduction.....	63
I. Réaction de polytransestérification	64
I.1 Synthèse de polyesters à partir de DVG : influence du catalyseur.....	64
I.2 Synthèse de copolyesters à partir d'un mélange de diols	73
II. Post-modification des copolyesters par réaction thiol-ène	77
III. Synthèse de polyuréthanes à partir de DVG	82
Conclusion	86
Références.....	88
Partie expérimentale.....	89

Chapitre III : Polymérisation du DVG par méthodologie ADMET (Acyclic Diene Metathesis)

Introduction.....	95
I. Synthèse de poly(DVG) par polymérisation par ADMET	99
I.1 Etude des catalyseurs de métathèse et des additifs	99
I.2 Hydrogénation du poly(DVG).....	107
II. Synthèse de copolymères à partir de DVG et d'un divinyl ester.....	110
II.1 Synthèse de copolymères statistiques.....	110
II.2 Synthèse de copolymères multi-blocs	112
II.3 Etude de l'auto-assemblage en solution des copolymères	118
III. Synthèse de dérivés du DVG et étude de leur polymérisation par ADMET	120
III.1 Protection des fonctions alcool du DVG par acétalisation et carbonatation.....	120
III.1.1 Synthèse des dérivés.....	120
III.1.2 Polymérisation par ADMET des dérivés synthétisés	122
III.1.2.1 Synthèse du P(DVG-A) par ADMET et étude des catalyseurs.....	122
III.1.2.2 Déprotection du poly(DVG-A)	124
III.1.3 Etude de la réactivité du DVG-C.....	126

III.2 Etude de la polymérisation de dérivés éthers et esters du DVG.....	128
Conclusion.....	130
Références.....	132
Partie expérimentale.....	133

Chapitre IV : Etude de la synthèse de réseaux époxyde/amine à partir du DVG

Introduction.....	139
I. Synthèse de réseaux époxyde/amine à partir du DVG bis-époxydé	141
I.1 Synthèse du DVG bis-époxydé, DVG-E	141
I.2 Synthèse des matériaux et études de leurs propriétés	146
I.2.1 Synthèse de réseaux époxyde/amine avec des diamines courtes.....	146
I.2.2 Réseaux époxyde/amine à partir de diamines longues	149
I.2.2.1 Etude de la réactivité et synthèse des matériaux.....	149
I.2.2.2 Etude des propriétés des matériaux	151
II. Etude de l'incorporation du DVG-E dans des réseaux époxyde/amine DGEBA/IPDA	157
II.1 Synthèse des matériaux et étude de leurs propriétés	157
II.2 Test de dégradation des matériaux DGEBA/DVG-E/IPDA	161
Conclusion.....	163
Références.....	164
Partie expérimentale.....	165

Chapitre V : Etude de la réactivité du DVG par réaction thiol-ène

Introduction.....	169
I. Synthèse de polymères linéaires à partir du DVG par réaction thiol-ène.....	170
II. Polymères réticulés par réaction thiol-ène.....	176
II.1 Synthèse de matériaux réticulés à partir du DVG et du PTM.....	177
II.2 Synthèse de matériaux réticulés à partir d'un mélange de PTM et TTM	182
II.3 Synthèse de matériaux réticulés à partir d'un mélange de PTM et TMI.....	186

Conclusion	190
Références	191
Partie expérimentale.....	192
Conclusion générale.....	195
Matériels et méthodes.....	199

Abréviations

Techniques :

DLS = Dynamic Light Scattering
DMA = Analyse Dynamique Mécanique
DSC = Calorimétrie différentielle à balayage
FTIR = Infrarouge par transformation de Fourier
MALDI-TOF = Désorption-ionisation laser assistée par matrice – Temps de vol
RMN = Résonance magnétique nucléaire
SEC = Chromatographie d'exclusion stérique
ATG = Analyse thermo-gravimétrique
ELSD = Evaporative light scattering detector

Produits chimiques :

AcOEt = Acétate d'éthyle
AIBN = 2,2'-Azobis(2-méthylpropionitrile)
APTS = Acide paratoluènesulfonique
BDT = Butanedithiol
CDCl₃ = Chloroforme deutéré
DBTDL = Dibutylétain dilauréate
DCM = Dichlorométhane
1,12-DD = 1,12-Dodécane diol
DDI = Dodécane diisocyanate
DEC = Carbonate de diéthyle
DETA = Diéthylènetriamine
CHMA = 1,3-Cyclohexanebis(méthylamine)
DMPA = 2,2-Diméthoxy-2-phénylacétophénone
DMSe = Sébacate de diméthyle
DMSu = Succinate de diméthyle
DMSO-d₆ = Diméthylsulfoxyde deutéré
DVG = Divinylglycol
HDT = Hexanedithiol
HDI = Hexaméthylène diisocyanate
IPDA = Isophorone diamine
IPDI = Isophorone diisocyanate
mCPBA = Acide *mé*ta-3-Chloroperbenzoïque

NDT = Nonanedithiol
1,3-PD = 1,3-Propanediol
PTM = Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)
TBD = 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene
THF = Tétrahydrofurane
TDI = Toluène diisocyanate
TMI = Tris[2-(3-mercaptopropionyloxy)ethyl]isocyanurate
TTM = Triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate)

Paramètres caractéristiques :

AHEW = Amine hydrogen equivalent weight
 \bar{D} = Dispersité
 ρ = Densité de réticulation
 E' = Module de Young ou de conservation
EEW = Epoxide equivalent weight
 ΔH = Enthalpie de réaction
 k_{app} = Vitesse de réaction apparente
 M_n = Masse molaire moyenne en nombres
 M_w = Masse molaire moyenne en poids
 p = Conversion des doubles liaisons
 T_α = Température alpha
TA = Température ambiante
 $tg\delta$ = Tangente delta
 $T_d^{5\%}$ = Température de dégradation à 5%
 T_f = Température de fusion
 T_{onset} = Température de début de polymérisation
 T_g = Température de transition vitreuse
 X_n = Degré de polymérisation

Autres :

ADMET = Acyclic diene metathesis
DVE = Divinyl ester
DVG-A = DVG acétal
DVG-C = DVG carbonate
DVG-E = DVG bis-époxyde

“This document is confidential and was prepared within the frame of the GENESYS research program of the SAS PIVERT. No copy, no distribution, and no exploitation are allowed without the authorization of the SAS PIVERT.”

Introduction générale

En 2015, la production mondiale de polymères, communément appelés ‘matières plastiques’ a atteint 322 millions de tonnes dont 39,9% alloués au domaine de l’emballage.¹ Il est important de rappeler que cette production de matières plastiques consomme aux alentours de 7% du pétrole extrait chaque année.² Cependant, de par le caractère non pérenne des ressources fossiles, la fluctuation du prix du baril de pétrole et les problématiques environnementales liées notamment à la transformation/combustion de ces ressources sous la forme de gaz à effet de serre, l’emploi des ressources fossiles doit être mieux maîtrisé dans un objectif de durabilité. Dans ce contexte, la valorisation de la biomasse pour la production d’énergie et de dérivés chimiques est une alternative qui suscite aujourd’hui un intérêt grandissant tant aux plans académique qu’industriel.

La biomasse est produite à partir d’eau, de dioxyde de carbone et d’énergie solaire selon le processus de biosynthèse.³ Le temps de régénération du carbone issu de la biomasse est compris entre 1 et 50 ans contre plusieurs millions d’années pour les ressources fossiles. Ainsi, un des objectifs d’une bio-raffinerie est de créer des bio-plateformes de molécules (ou synthons) permettant le développement de substituts bio-sourcés aux dérivés issus de la pétro-chimie. Le développement de ces synthons bio-sourcés impose également d’appliquer les principes de la chimie verte⁴ à toutes les étapes du développement de ces produits.

L’une des bio-ressources les plus étudiées est la ressource oléagineuse. Le raffinage des huiles végétales permet d’accéder au glycérol et aux acides gras, ou leurs esters utilisés comme source d’énergie (biodiesel).⁵ Même si le développement de biodiesel semble aujourd’hui décliner en raison de choix politiques,⁶ il n’en demeure pas moins que le raffinage des huiles végétales génère une production conséquente de glycérol, sous-produit à fort potentiel qu’il est nécessaire de valoriser.⁷

C’est dans cet objectif que le projet DVGPolym (WP3P13) a été financé par la SAS PIVERT.⁸ Il implique le *Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques* (LCPO), l’Université de Technologie de Compiègne (UTC), l’*Unité de Catalyse et de Chimie du Solide* (UCCS, Artois) et *Centre Technologique Industriel des Huiles et des Corps Gras* (ITERG). Cette thèse porte sur la valorisation du divinylglycol (DVG), dérivé synthétisé à partir du glycérol⁹ pour la synthèse de polymères originaux.

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres. Le premier chapitre illustre l'état de l'art concernant l'obtention et la valorisation du glycérol puis se focalise plus particulièrement sur la synthèse du DVG et ses applications. Dans un premier temps, les différentes voies d'accès au glycérol sont exposées. Une attention particulière est portée sur la réaction de transestérification des huiles végétales qui est la réaction la plus utilisée actuellement. Cette réaction peut être catalysée selon différentes voies, acide, basique et enzymatique, qui sont comparées. Dans une seconde partie, l'utilisation et la valorisation du glycérol sont discutées. Le glycérol est soit utilisé directement comme additif alimentaire ou comme monomère pour la production de polymères servant de tensio-actifs ou pour la synthèse de résines alkydes. Le glycérol est également transformé en molécules d'intérêts telles que le DVG. Dans une dernière partie, l'état de l'art sur les utilisations et applications du DVG est ainsi rapporté.

Les chapitres suivants de ce manuscrit portent sur les résultats expérimentaux concernant la synthèse de polymères linéaires ou réticulés à partir des deux types de fonctions disponibles (hydroxyle et doubles liaisons) du DVG. Pour ce faire, une première étude (chapitre II) vise sur la synthèse de polyesters par polytransestérification du DVG avec des diesters et d'autres co-diols. L'influence des catalyseurs sur les dimensions des chaînes polyester est étudiée. La post-fonctionnalisation des polyesters ainsi formés par réaction thiol-ène sur les doubles liaisons pendantes a été ensuite investiguée dans l'objectif de réaliser des réactions d'extension de chaînes ou de synthétiser des matériaux polymères réticulés.

La seconde étude (chapitre III) porte sur la polymérisation par métathèse du DVG à partir de ses doubles liaisons et plus précisément par polymérisation ADMET (Acyclic Diene METathesis). Une première partie consiste à étudier l'influence du catalyseur de métathèse et d'additifs dans l'objectif de supprimer certaines réactions secondaires telle la réaction d'isomérisation de la double liaison. Dans une seconde partie, la même étude est menée sur des monomères dérivés du DVG, dérivés obtenus après acétalisation, carbonatation ou transestérification du DVG. Enfin, dans une dernière partie, la synthèse de copolymères par copolymérisation par voie ADMET du DVG et d'un divinyl ester, synthétisé par transestérification entre le 10-undécenol et le 10-undécenoate de méthyle, est étudiée.

Le chapitre IV consiste, quant à lui, en l'étude de la synthèse de réseaux époxy/amine à partir du DVG bis-époxydé. Dans un premier temps, les conditions de synthèse du DVG bis-époxydé, DVG-E, par époxydation des doubles liaisons du DVG ont été optimisées afin d'atteindre les meilleurs rendements possibles. Des réseaux epoxy/amines sont ensuite synthétisés par réaction du DVG-E avec différentes diamines. Le DVG-E présentant une réactivité très élevée, le choix des diamines possibles s'est avéré limité à des diamines portées par de longues chaînes carbonées. Les propriétés des différents réseaux ainsi formés sont discutées. Le caractère dégradable des réseaux par clivage des unités diol-1,2 est notamment abordé. Dans un second temps, le DVG-E est utilisé comme comonomère dans des formulations DGEBA/IPDA afin de moduler les propriétés des réseaux et d'apporter, *via* le clivage des unités diol 1,2, la possibilité de dégrader ces réseaux tridimensionnels.

Enfin, le dernier chapitre (chapitre V) porte sur l'étude de la réactivité des doubles liaisons du DVG par réaction thiol-ène. Des polymères linéaires par polyaddition du DVG avec des dithiols aliphatiques sont synthétisés en utilisant un amorçage thermique ou photochimique. La synthèse de réseaux tridimensionnels par voie photochimique est ensuite réalisée par réaction du DVG avec des trithiols et d'un tétrathiol. Une étude de la relation structure-propriétés des réseaux formés est ensuite présentée.

Ces travaux de thèse ont permis d'étudier *via* ses doubles liaisons ou ses fonctions alcool la réactivité du DVG en tant que monomère ou co-monomère en réaction de polymérisation. Dans la mesure du possible, des méthodes de transformation chimique simples et sûres (transestérification, métathèse, addition thiol-ène...) ont été adoptées, ainsi que le procédé masse a majoritairement été retenu afin d'être en accord avec les principes de la chimie verte qui prônent la limitation de sous-produits et de solvants.

Références bibliographiques

- (1) PlasticsEurope. Plastics - the Facts 2016
https://issuu.com/plasticseuropeebook/docs/plastics_the_facts_2016_final_ver1.
- (2) Mülhaupt, R. Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics: Dreams and Reality. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214* (2), 159–174.
- (3) Okkerse, C.; Bekkum, H. van. From fossil to green. *Green Chem.* **1999**, *1* (2), 107–114.
- (4) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 301–312.
- (5) Singh, S. P.; Singh, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14* (1), 200–216.
- (6) Smith, M. E.; Lappin, J.; Rossetti, A. *EU-28 EU to implement WTO ruling and to cut Anti-Dumping Duties on Argentinian Biodiesel*; 2017.
- (7) Quispe, C. A. G.; Coronado, C. J. R.; Carvalho, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *27*, 475–493.
- (8) Institut PIVERT <http://www.institut-pivert.com/>.
- (9) Sotto, N.; Cazorla, C.; Villette, C.; Billamboz, M.; Len, C. Toward the Sustainable Synthesis of Biosourced Divinylglycol from Glycerol. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (12), 6996–7003.

Chapitre I :
Etat de l'art : Du glycérol au
divinylglycol

Table des matières

Introduction.....	17
I. Production et valorisation du glycérol.....	18
I.1 Synthèse et voies d'accès du glycérol.....	18
I.1.1 Transestérification.....	22
I.1.1.1 Catalyse acide.....	22
I.1.1.2 Catalyse basique.....	24
I.1.1.3 Catalyse enzymatique.....	25
I.1.2 Hydrolyse des triglycérides.....	28
I.1.3 Réaction de saponification.....	28
Conclusion.....	29
I.2 Valorisation du glycérol.....	30
I.2.1 Utilisation directe du glycérol.....	30
I.2.1.1 Applications industrielles.....	30
I.2.1.2 Le glycérol comme source de polymères.....	31
I.2.1.3 Transformation du glycérol en produits à haute valeur ajoutée.....	36
II. Etat de l'art sur la valorisation du DVG.....	47
II.1 Le divinylglycol : une molécule plateforme.....	47
II.1.1 Synthèse de molécules naturelles à partir du DVG.....	47
II.1.2 Synthons d'intérêt synthétisés à partir du DVG.....	48
II.2 Synthèse de polymères et copolymères à partir du DVG.....	50
Conclusion générale.....	55
Références bibliographiques.....	56

Chapitre I : Etat de l'art : Du glycérol au divinylglycol

Introduction

Les polymères sont omniprésents dans notre vie quotidienne ; les secteurs de l'automobile, de l'emballage, de la santé et du textile, pour ne citer que ces quelques exemples, sont très significatifs. Avec la raréfaction des ressources fossiles et les préoccupations environnementales, la recherche de solutions plus durables, plus respectueuses de l'Homme et de son environnement devient une nécessité. Depuis le début du 21^{ème} siècle, la chimie biosourcée est en plein développement avec l'utilisation de ressources renouvelables telle que la biomasse qui est une source abondante de structures carbonées.¹ Afin de valoriser la biomasse, le concept de bioraffinerie a vu le jour dans l'objectif de produire de l'énergie, des carburants et des plateformes de molécules biosourcées, substituts des molécules pétro-sourcées.²

Les huiles végétales sont la seconde ressource renouvelable utilisée après la biomasse ligno-cellulosique.³ Elles sont peu onéreuses, non toxiques et présentent un large potentiel pour le développement de polymères biosourcés. Ces huiles sont composées de triglycérides qui après réaction avec un alcool, de l'eau ou une base vont se dissocier en trois molécules d'acides gras et une molécule de glycérol. Dans la chimie des polymères, les acides gras sont très largement étudiés comme précurseurs de polymères thermoplastiques ou thermodurcissables.^{4,5} Le glycérol est une molécule simple, non toxique et polyvalente qui permet d'accéder à une large palette de molécules biosourcées de hautes valeurs ajoutées (Figure 1).

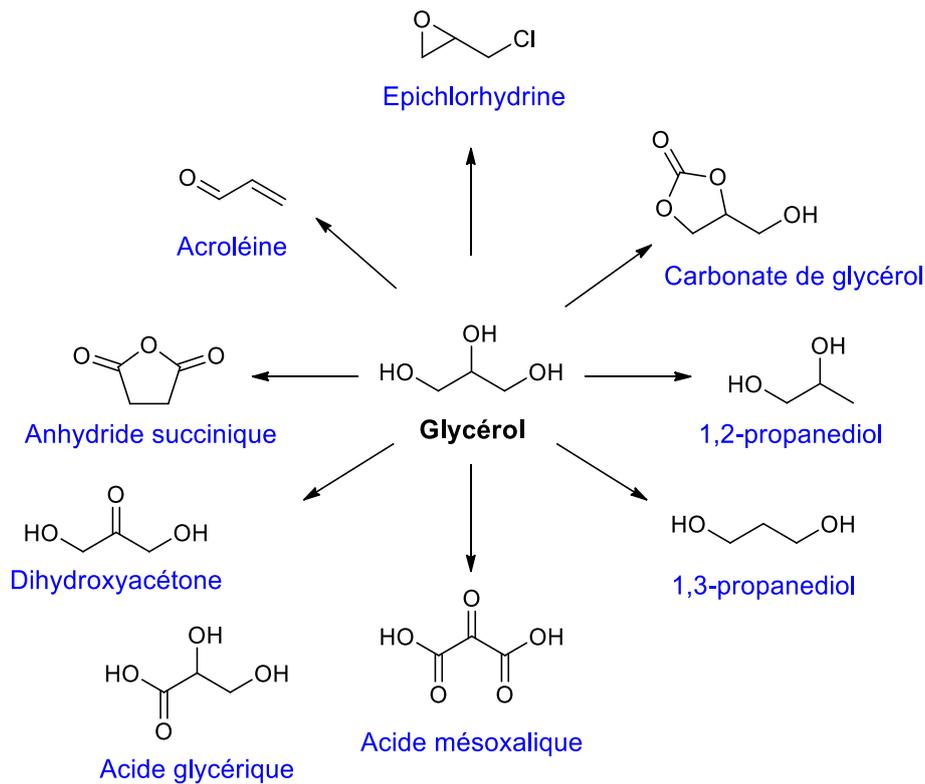


Figure 1 : Exemples de molécules synthétisées à partir du glycérol comme bio-plateforme

I. Production et valorisation du glycérol

I.1 Synthèse et voies d'accès du glycérol

Le glycérol est un liquide incolore, visqueux et inodore au goût sucré découvert pour la première fois par un chimiste suédois C.W. Scheele en 1779⁶, lorsqu'il a fait chauffer un mélange de litharge (oxyde de plomb, PbO) et d'huile d'olive. C'est seulement en 1811 que le nom « glycérol » est utilisé par le chimiste français M. E. Chevreul qui publia en 1823, le premier brevet sur la procédure pour obtenir des acides gras en utilisant une base.⁶ En 1857, Pasteur a montré que le glycérol pouvait être produit à partir de sucres *via* la fermentation alcoolique. Citons également, l'une des application historique du glycérol, la production de la dynamite inventée par Alfred Nobel qui consiste à stabiliser la nitroglycérine, liquide volatile explosif issu du glycérol (Figure 2), avec de la silice pour donner une pâte malléable et transportable.⁷

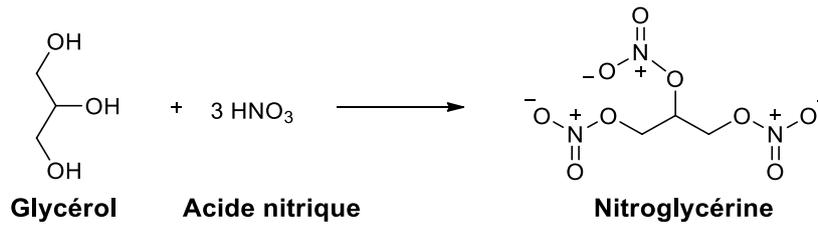


Figure 2 : Synthèse de la nitroglycérine à partir du glycérol

Aujourd'hui, le glycérol provient principalement de la production de biodiesel par transestérification de triglycérides. En 1999, le biodiesel représentait seulement 9% du marché ; en 10 ans ce chiffre a été multiplié par 7 et la production de glycérol de synthèse, à partir de propylène (Figure 3), a totalement disparu, en raison du surplus produit par le biodiesel (Figure 4).⁷ D'autres voies de production sont possibles telles que l'hydrolyse ou la saponification des triglycérides qui représentent encore 21% et 6% du marché. La dernière source consiste en l'hydrogénation d'huile végétale pour obtenir des alcools gras et du glycérol mais en faible quantité^{8,9} ; cette voie ne représente que 8% du marché.

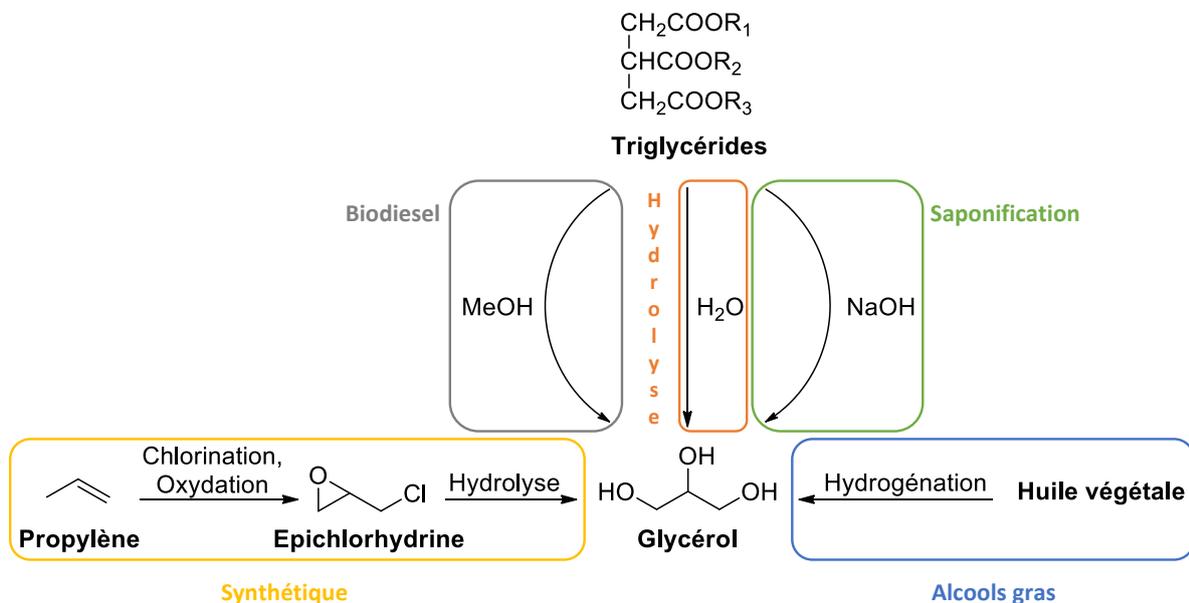


Figure 3 : Voies de production du glycérol

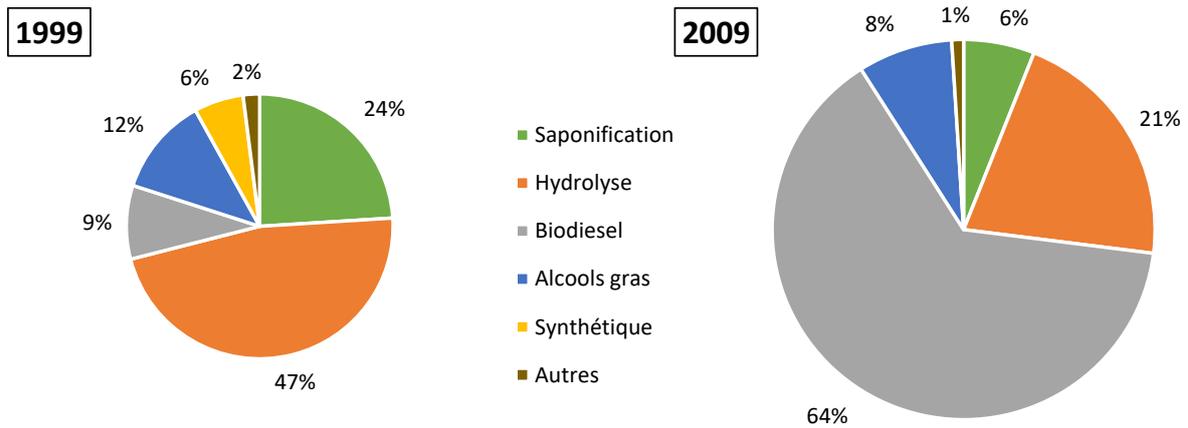


Figure 4 : Principales sources du glycérol en 1999 et 2009¹⁰

Les résultats de la Figure 4 sont confirmés par l'évolution de la production de biodiesel au cours de ces 15 dernières années (Figure 5). Cette production dans le monde ne cesse d'augmenter depuis une dizaine d'années ; en 2007, le biodiesel représentait environ 1 million de litres et, aujourd'hui, ce chiffre est pratiquement multiplié par 4. Plus particulièrement aux Etats-Unis, la fabrication de biodiesel s'est intensifiée depuis 2011 et ne cesse de croître. Dans l'Union Européenne, la croissance est plus progressive depuis 2006 où 0,55 millions de litres de biodiesel ont été produits pour atteindre 1,3 millions en 2017. Cette hausse de production du biodiesel s'explique par la volonté de réduire les émissions de gaz à effet de serre. Dans cette perspective, l'Union Européenne s'est fixée pour objectif qu'en 2020, 10% des carburants utilisés dans chaque pays européen devront provenir de ressources renouvelables.¹¹

Dans le contexte actuel, suite aux décisions politiques de l'Union Européenne de diminuer les taxes sur le biodiesel importé, une baisse de la production du biodiesel est à craindre sur le marché européen d'ici 2018.

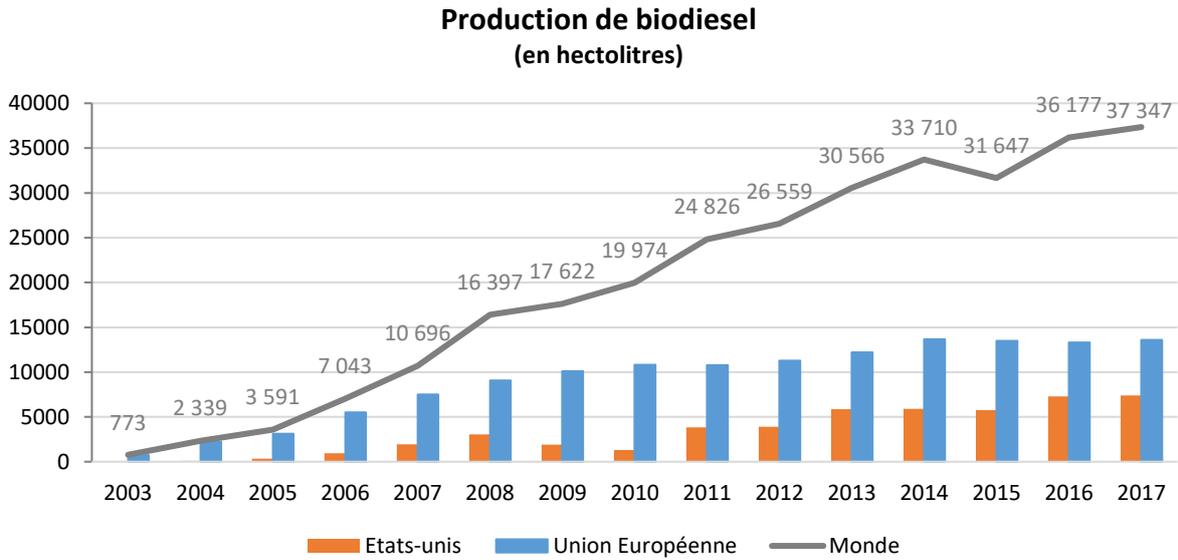


Figure 5 : Production de biodiesel aux Etats-Unis, en Europe et dans le monde par année (Source : OECD-FAO Agricultural Outlook Database)¹²

Cette augmentation de production du biodiesel a entraîné successivement une hausse de la production de glycérol et donc une baisse de son prix (Figure 6). En plus d'être une molécule biosourcée, le glycérol a vu son prix divisé par deux en seulement 10 ans, ce qui le rend très attractif comme réactif de synthèse.

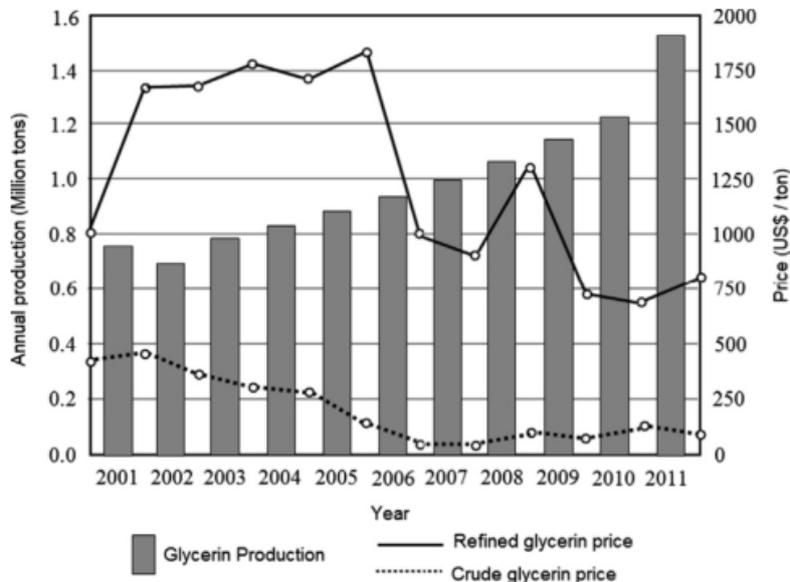


Figure 6 : Production et prix du glycérol au cours des années¹³

I.1.1 Transestérification

L'une des principales voies d'obtention du glycérol est par réaction de transestérification des huiles pour produire des esters d'acides gras (appelés biodiesel). La transestérification est généralement conduite sur les triglycérides qui réagissent avec un alcool, le méthanol ou l'éthanol, pour donner des esters d'acides gras et le glycérol comme sous-produit de réaction. Ainsi pour 1 tonne de biodiesel produit, environ 100kg de glycérol sont obtenus (10%*m/m*). Industriellement, le méthanol est le plus utilisé mais celui-ci étant obtenu par les ressources fossiles, la recherche se tourne de plus en plus vers l'utilisation du bio-éthanol, obtenu par fermentation de sucres.^{14,15} Les esters gras de méthanol et d'éthanol ont des propriétés équivalentes^{16,17} mais lors de la synthèse, l'utilisation d'éthanol présente moins de risque sanitaire (HSE). La réaction de transestérification nécessite un catalyseur ; un vaste choix est disponible pour effectuer cette réaction. Le catalyseur peut être acide, basique ou enzymatique mais aussi homogène ou hétérogène. Le choix est, entre autres, dicté par la quantité d'acides gras libres (AGL) présents dans l'huile. Industriellement, les catalyseurs basiques sont favorisés pour leur haute réactivité dans des conditions douces mais leur utilisation nécessite un faible taux d'acides gras libres. En effet, la base peut réagir avec ces acides gras et former du savon (c'est-à-dire un sel d'acide gras) générant une séparation difficile des produits et donc un faible rendement en biodiesel. Dans ces conditions, un prétraitement de l'huile est nécessaire pour éliminer les acides gras libres et les catalyseurs acides sont préférés.¹⁸

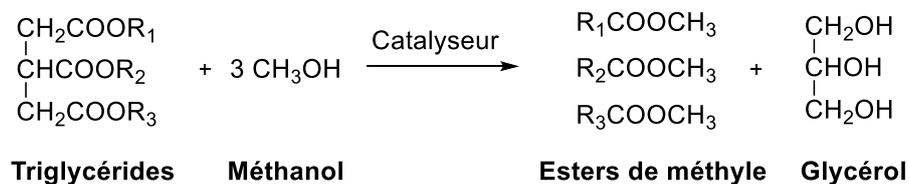


Figure 7 : Réaction de transestérification des triglycérides

I.1.1.1 Catalyse acide

La transestérification catalysée par un acide se fait surtout sur des huiles non raffinées ou déchets (ex : l'huile de friture) car celles-ci possèdent un taux d'acides gras libres (AGL) élevé et les catalyseurs acides peuvent à la fois estérifier les AGL et transestérifier les triglycérides. Mais la réaction est lente et nécessite des conditions sévères avec un rapport

molaires entre le méthanol et les triglycérides élevé. Pour cette raison, la catalyse acide n'est pas très utilisée industriellement. Le mécanisme de la réaction catalysée par un acide commence par la protonation d'un groupe carbonyle du triglycéride pour générer un carbocation. Une attaque nucléophile de l'alcool sur le carbocation génère un intermédiaire tétraédrique qui, après élimination, produit l'ester d'acide gras. Ce mécanisme se reproduit ensuite pour conduire au glycérol et aux trois molécules d'ester d'acides gras (Schéma 1).

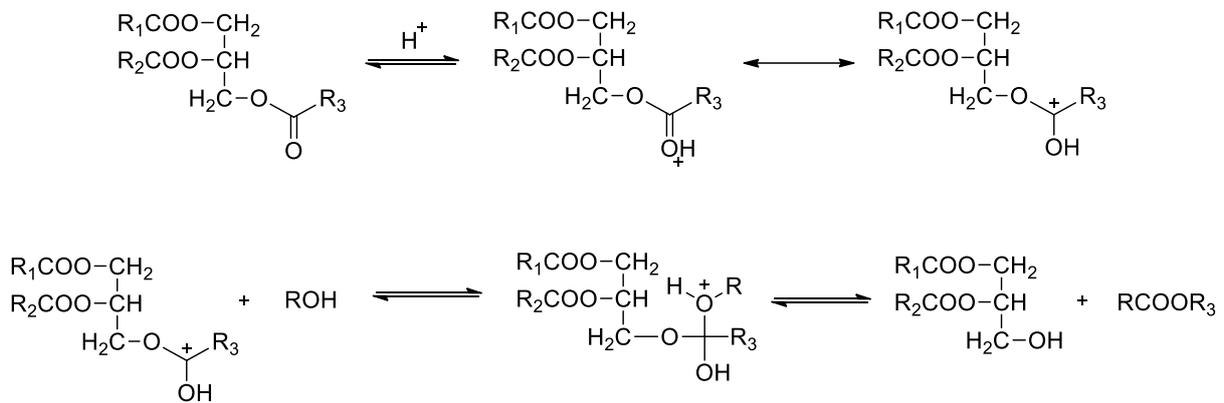


Schéma 1 : Mécanisme de réaction de transestérification des triglycérides catalysée par un acide¹⁹

La transestérification peut se dérouler en milieu homogène ou hétérogène. En catalyse acide homogène, les acides de Brønsted sont le plus couramment utilisés tels que l'acide sulfurique ou hydrochlorique. Des rendements élevés sont obtenus mais la réaction est lente, au moins 3h pour une complète conversion, et nécessite une température au-dessus de 100°C. Par exemple, Miao *et al.* rapportent une conversion de 98% en biodiesel à partir de l'huile de soja. La réaction de transestérification est conduite en une étape en présence d'acide trifluoroacétique pendant 5h à 120°C et un rapport méthanol:huile de 20:1.²⁰

Dans la recherche de procédés plus efficaces, de nombreux travaux s'orientent vers l'emploi de catalyseurs acides solides en milieu hétérogène ; leurs avantages sont nombreux, telle la facilité de les séparer du milieu après réaction et la possibilité de les réutiliser ; ils sont insensibles aux acides gras libres et limitent la corrosion des réacteurs comme l'acide sulfurique peut le faire. En revanche, les inconvénients de ces catalyseurs sont leur coût et les conditions de réactions 'dures' (température et pression élevées) qu'il faut utiliser ainsi que la cinétique de réaction qui est lente. Plusieurs catalyseurs ont déjà

été étudiés tels que les oxydes de zirconium, d'étain ou de titane (ZrO_2 , SnO_2 ou TiO_2) ou les zéolites.²¹⁻²³ Jilputti *et al.*²⁴ ont montré que les oxydes de métaux tels ZrO_2 permettaient d'obtenir 50 à 65% de conversion en biodiesel après 4h à 200°C. Mais en augmentant les propriétés acides de l'oxyde par un revêtement de surface ($ZrO_2-SO_4^{2-}$), des conversions de 90% sont obtenues dans les mêmes conditions.

Une étude sur la réaction de transestérification de l'huile de graine de coton avec l'oxyde de zirconium ou de titane traités à l'acide sulfurique, a montré qu'une meilleure conversion de 90% est obtenue avec $TiO_2-SO_4^{2-}$ car la réactivité du catalyseur est proportionnelle à sa surface spécifique qui est de 99,5 m²/g pour l'oxyde de titane contre 91,5 m²/g pour l'oxyde de zirconium.²³

I.1.1.2 Catalyse basique

Contrairement aux catalyseurs acides, la transestérification catalysée par des bases est rapide avec des quantités de catalyseur faibles. Les catalyseurs basiques les plus utilisés sont des hydroxydes ou alcoolates de métaux alcalins tels que les hydroxydes ou les carbonates de sodium ou potassium. Bien que les alcoolates soient les plus réactifs, les hydroxydes de sodium ou de potassium sont les catalyseurs les plus utilisés en catalyse homogène en milieu industriel pour plusieurs raisons : 1) ils sont capables de catalyser la réaction à basse température et pression atmosphérique, 2) une haute conversion est atteinte en peu de temps et 3) ils sont disponibles en grande quantité et leur prix est bas.^{22,25}

Vicente *et al.*²⁶ ont comparé 4 catalyseurs homogènes acides, les hydroxydes et méthanolates de sodium ou potassium. Après 45 min de réaction à 65°C, des conversions en ester gras de 90% sont obtenues avec les hydroxydes et sont totales avec les méthanolates. Cela s'explique par une réaction secondaire de saponification des triglycérides comme qui se produit avec les hydroxydes et non avec les méthanolates.

Le mécanisme de la réaction de transestérification catalysée par une base commence par la formation d'un ion alcoolate pour générer un intermédiaire tétraédrique après une attaque nucléophile d'un carbonyle du triglycéride. Cette étape est suivie de l'élimination d'une molécule d'ester d'acide gras et la régénération de l'ion alcoolate sur le diglycéride. Ce mécanisme se répète à nouveau pour donner le monoglycéride et la deuxième

molécule d'ester puis une dernière fois pour donner le glycérol et la troisième molécule d'ester (Schéma 2).

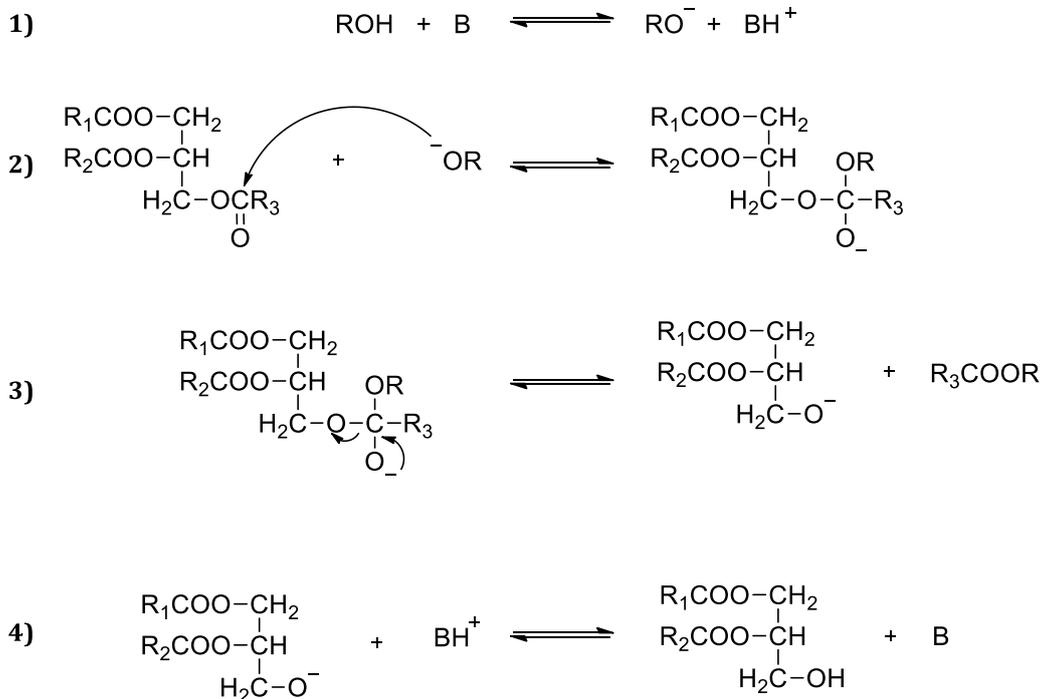


Schéma 2 : Réaction de transestérification des triglycérides catalysée par une base (B)²⁵

Des catalyseurs basiques hétérogènes peuvent également être utilisés tels que des oxydes de métaux alcalino-terreux (CaO ou MgO). Par exemple, Kouzu *et al.* ont obtenu à partir d'huile de soja, 93% de rendement en biodiesel en 1h de réaction à 65°C, catalysée par CaO. L'avantage de ce catalyseur hétérogène est qu'il est relativement bon marché mais présente l'inconvénient de devoir être utilisé avec des huiles raffinées contenant moins de 2% m d'acides gras libres (AGL). La même réaction que précédemment a été testée avec une huile contenant 2,6% m d'AGL et le rendement final est de 66% seulement. Cela est expliqué par un empoisonnement de la base par les AGL à la surface du catalyseur.²⁷ D'un autre côté, MgO ne montre aucune réactivité à 60°C et nécessite des températures de réaction plus élevées ; à 180°C, l'huile de soja est convertie jusqu'à 90% en ester méthylique d'acides gras.²⁸

I.1.1.3 Catalyse enzymatique

La voie enzymatique a été envisagée pour lutter contre les désavantages des catalyseurs acides et basiques tels que la pollution environnementale, le besoin élevé en énergie et notamment la difficulté de séparation pour les catalyseurs homogènes. En effet, les

avantages de la catalyse par voie enzymatique sont les conditions douces de réaction, la réutilisation du catalyseur et une étape de purification simple par filtration. La recherche concernant des procédés enzymatiques se développe mais les résultats ne permettent pas encore leur utilisation à l'échelle industrielle, notamment en raison du coût élevé des catalyseurs, de la vitesse de réaction lente et de la désactivation de l'enzyme par la présence d'alcool.¹⁹ Les enzymes généralement utilisées sont les lipases pour catalyser des réactions d'hydrolyse, d'estérification et de transestérification de triglycérides. Par exemple, il a été rapporté que la lipase *Candida antarctica* ou Novozym 435 était un bon catalyseur pour produire du biodiesel avec un rendement de 98,4% en 48h ; afin d'éviter l'inhibition de l'enzyme, le méthanol est ajouté en 3 fois à basse température (30°C). De plus, l'enzyme a pu être réutilisée 50 fois avec une conversion toujours égale ou supérieure à 95%.²⁹ Un autre avantage de la transestérification catalysée par une enzyme est la possibilité d'utiliser une huile usagée de cuisson ; Chen *et al.* obtiennent 90% de conversion des triglycérides en biodiesel en 72h et sans solvant, en utilisant la lipase *Bacillus subtilis* comme catalyseur.³⁰

Les avantages et les inconvénients de chaque type de catalyseurs sont résumés dans le Tableau 1, ci-dessous. En conclusion, d'un point de vue économique, les catalyseurs solides acides présentent le plus d'avantages. Bien que ceux-ci soient onéreux et nécessitent des températures élevées donc une consommation d'énergie élevée, ils permettent la production de biodiesel à partir d'huile usagée et peuvent être réutilisés et facilement séparés du milieu. De plus, le glycérol formé en sous-produit est d'une pureté plus élevée et peut donc être vendu à un prix plus élevé.^{31,32}

Sur le plan de la productivité, les catalyseurs homogènes basiques sont les plus adaptés car ils permettent une production rapide et efficace de biodiesel dans des conditions douces mais à partir d'huiles vierges.

Enfin d'un point de vue environnemental, les enzymes sont préférables. Bien que la réaction soit lente et que l'alcool puisse les désactiver, elles sont insensibles aux AGL donc permettent l'utilisation d'huile usagée et sont facilement purifiables et réutilisables.

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des différents types de catalyses utilisés pour la réaction de transestérification des triglycérides^{22,33}

Type de catalyse	Avantages	Inconvénients
Acide homogène	<ul style="list-style-type: none"> - Insensibles aux AGL et à l'eau présents dans l'huile - Utilisation d'huile usagée - Réactions d'estérification et de transestérification en même temps 	<ul style="list-style-type: none"> - Cinétique lente et température élevée - Séparation problématique - Corrosion des réacteurs
Acide hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> - Insensibles aux AGL et à l'eau présents dans l'huile - Utilisation d'huile usagée - Réactions d'estérification et de transestérification en même temps - Séparation facile et réutilisation du catalyseur - Problème de corrosion évité 	<ul style="list-style-type: none"> - Synthèse compliquée des catalyseurs et cout élevé - Réaction lente - Température et pression très élevées - Consommation d'énergie intensive
Basique homogène	<ul style="list-style-type: none"> - Cinétique rapide et conversion totale - Conditions douces, consommation d'énergie faible 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensibles aux AGL, formation de savon si huile avec AGL > 2%_m - La production excessive de savon peut causer des problèmes de séparation des produits et un rendement moindre
Basique hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> - Cinétique plutôt rapide - Conditions douces, consommation d'énergie faible - Séparation facile et réutilisation du catalyseur 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensibles aux AGL, formation de savon si huile avec AGL > 2%_m - La production excessive de savon peut causer des problèmes de séparation des produits et un rendement moindre
Enzyme	<ul style="list-style-type: none"> - Insensibles aux AGL et à l'eau présents dans l'huile - Utilisation d'huile usagée - Purification simple - Température basse 	<ul style="list-style-type: none"> - Cinétique plus lente que la catalyse acide - Désactivation avec l'alcool - Cout élevé

I.1.2 Hydrolyse des triglycérides

L'hydrolyse des triglycérides est une réaction réversible qui conduit à la formation d'acide gras et de glycérol (Figure 8). Une molécule d'eau vient séparer un acide gras du squelette glycérol, conduisant à la formation d'une mole de glycérol et de trois moles d'acides gras. Durant la réaction, deux phases sont obtenues ; l'une contient les acides gras et l'autre le glycérol avec des impuretés, cette dernière doit être retirée continuellement pendant la réaction afin d'atteindre une conversion complète.³³

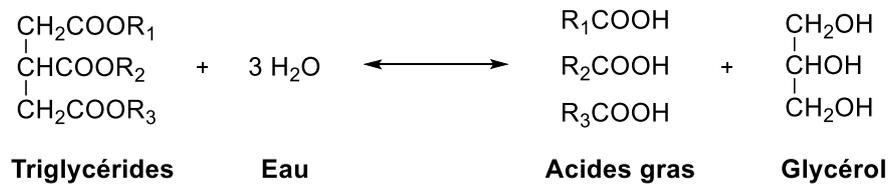


Figure 8 : Réaction d'hydrolyse des triglycérides

L'hydrolyse est rapide et ne nécessite pas de catalyseur si elle est effectuée à haute température (210-260°C). Pour de plus basses températures, notamment pour l'hydrolyse d'huile polyinsaturée ou fonctionnalisée (ex : huile de ricin), l'utilisation de catalyseurs peut-être requis comme l'acide chlorhydrique ou une enzyme.³⁴

En 1898, Ernest Twitchell^{35,36} est le premier a utilisé un catalyseur à partir d'un mélange de benzène, d'acide oléique et d'acide sulfurique. Après 24h de réaction à 100°C et 1%v de catalyseur dans l'eau, une conversion de 85% en acides gras est constatée.

Lorsque l'hydrolyse est catalysée par une enzyme, les lipases sont les plus utilisées. Leurs avantages est que la réaction se fait à basse température (30 à 60°C) et les réactions secondaires sont limitées grâce à leur haute sélectivité, mais des temps de réaction longs sont nécessaires.³⁷ Une combinaison de deux lipases, l'une non-spécifique et l'autre spécifique pour cliver les positions 1 et 3 des triglycérides, permet d'obtenir une conversion de 84% en 24h à une température de 55°C.³⁸

I.1.3 Réaction de saponification

La réaction de saponification est l'hydrolyse des triglycérides en présence de soude pour former des sels d'acides gras (communément appelés savon) et du glycérol (Figure 9). La soude réagit instantanément avec l'huile pour former les sels d'acides gras dans des conditions adéquates d'agitation. La réaction est exothermique et la chaleur générée est

suffisante pour mener à une conversion totale. Les deux produits obtenus sont séparés par un lavage à l'eau salée dans laquelle le glycérol est soluble.¹³



Figure 9 : Saponification des triglycérides

Généralement, une conversion partielle est obtenue ; il est possible néanmoins d'ajouter un peu de méthanol pour obtenir une conversion complète. Dans un brevet, Bradshaw³⁹ montre qu'après 1h de réaction à 80°C, une conversion de 98% en savon est obtenue à partir d'huile de coco. De plus, le glycérol formé est très pur et peut être utilisé directement.

Conclusion

Industriellement, la transestérification et l'hydrolyse des triglycérides sont les réactions les plus utilisées ; la production de sels d'acides gras par saponification a été réduite en raison des changements de mode de vie des consommateurs (Figure 4). Pour chaque réaction, il est possible de trouver une voie plus respectueuse de l'environnement et économiquement viable. Actuellement, l'utilisation de catalyseurs acides solides semble être une solution adéquate, bien que les enzymes soient une solution plus 'verte' ; ces dernières présentent néanmoins l'inconvénient d'être désactivées par l'alcool lors de la réaction de transestérification.

I.2 Valorisation du glycérol

La principale source de glycérol utilisé industriellement est celle des bioraffineries qui produisent du biodiesel. Cependant le glycérol « brut » (GB) formé lors de la réaction de transestérification des huiles n'est pur qu'à 40-70% ; il contient de l'eau, des sels, du méthanol résiduel et des acides gras libres. Ce glycérol brut est utilisé dans la nourriture pour animaux ou brûlé pour produire de l'énergie. Pour l'industrie alimentaire et le domaine des cosmétiques, le glycérol doit être raffiné avant utilisation en un glycérol pur (GP) à 99,5% qui coûte 8 fois plus cher. Un grade intermédiaire purifié à 98% par distillation ou par chromatographie d'échange d'ions, appelé glycérol technique est utilisé par l'industrie chimique.¹³

Aujourd'hui, il existe d'innombrables façons d'utiliser le glycérol, soit directement ou après modification. Depuis 10 ans, la recherche s'intensifie sur l'utilisation et la valorisation du glycérol brut, celui-ci étant peu onéreux et disponible en grande quantité.⁴⁰⁻⁴³

Dans ce manuscrit, les applications majeures du glycérol seront détaillées, ainsi que la possibilité d'utiliser du glycérol brut comme matière première.

I.2.1 Utilisation directe du glycérol

I.2.1.1 Applications industrielles

Comme montré sur la Figure 10, le glycérol est utilisé dans de nombreux domaines tels que l'industrie pharmaceutique, alimentaire, de l'hygiène, des cosmétiques, etc.

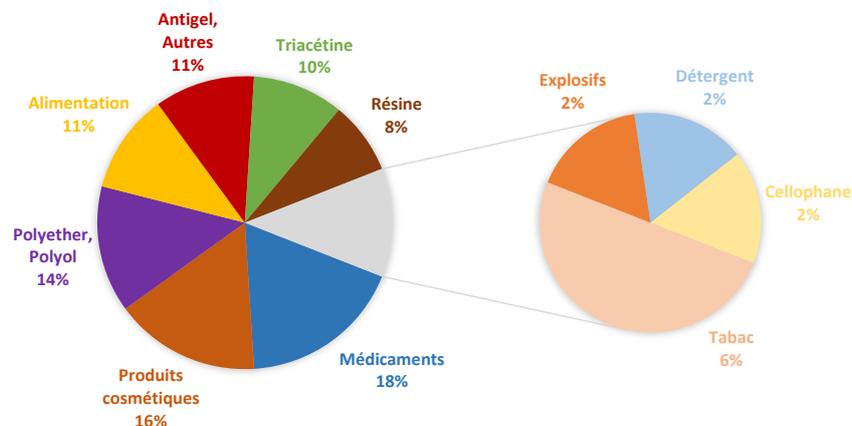


Figure 10 : Applications industrielles du glycérol. (Source: Novaol, May 2002.)

Le glycérol possède des propriétés physico-chimiques polyvalentes et uniques. Chimiquement, c'est une molécule faiblement volatile ($T_{\text{éb}} = 290^{\circ}\text{C}$) soluble dans l'eau et les alcools aliphatiques. Ses fonctions hydroxyle forment avec l'eau des liaisons hydrogène entraînant une diminution du point de congélation de l'eau de 0 à -45°C lorsque la glycérol est ajouté à 40%*m*.⁴⁴ Cela permet de l'utiliser pour remplacer l'éthylène glycol comme antigel qui est connu pour sa toxicité.

Physiquement, le glycérol est un solvant visqueux, inodore, non toxique et au goût sucré.⁶ Il est utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme conservateur, support d'arôme, humectant (rétention d'humidité), émulsifiant et agent sucrant ; par exemple, il sert dans la fabrication de thé, café, pain, fromage, bonbons...⁷ En Europe, il est utilisé comme additif alimentaire sous le numéro E422. En 1976, le JECFA (Joint Expert Committee on Food Additives) a attribué au glycérol une dose journalière admissible non spécifiée, mais limitée, depuis 2017, à 460 mg/kg par jour pour les enfants.⁴⁵

Dans l'industrie pharmaceutique et médicale, le glycérol est surtout utilisé comme solvant/adjuvant, agent sucrant pour rendre les médicaments appétant et comme agent épaississant pour augmenter la viscosité des médicaments liquides.⁴⁶

Sa nature hygroscopique est utile dans les formulations cosmétiques dans lesquelles il est utilisé comme solvant, hydratant et plastifiant pour de nombreux produits pour la peau ou le capillaire. Le glycérol est l'ingrédient principal du dentifrice, il permet d'éviter que celui-ci durcisse ou sèche une fois hors du tube ; de plus cette molécule a un meilleur goût et est plus soluble que le sorbitol qui le remplace souvent. Cette propriété sert également à préserver la fraîcheur du tabac et réguler sa teneur en humidité afin d'éliminer le goût irritant et, plus récemment, il est utilisé dans les liquides pour les cigarettes électroniques.⁶

1.2.1.2 Le glycérol comme source de polymères

Le glycérol est un triol qui peut être utilisé dans la chimie des polymères, notamment pour synthétiser des polyesters ou des polyuréthanes. Iglesias *et al.*⁴⁷ ont étudié la synthèse de polyesters à partir de glycérol et d'acide adipique catalysé par une enzyme. Après 72h à 30°C , des oligomères de $M_n = 1400$ g/mol sont obtenus et utilisés comme pré-polymères pour l'élaboration de matériaux polyester ou polyuréthane. Des précurseurs

d'élastomères ont également été synthétisés à partir de glycérol et d'acide dodécanedioïque ou d'acide sébacique, pour la synthèse de biomatériaux dégradables par voie enzymatique.^{48,49}

Mohanty *et al.*⁵⁰ ont étudié la synthèse de polyesters élastomères à partir d'acide succinique et de différents lots de glycérol de puretés variables (brut, technique et pur). Des polymères similaires ont été obtenus entre le glycérol pur et technique mais avec le GB, les rendements sont considérablement diminués en raison des impuretés présentes telles que des acides gras et des sels d'acides gras. Ces impuretés ont un effet sur les propriétés thermomécaniques du polyester formé ; en effet, elles induisent une diminution de la tenue en température et une augmentation de la T_g par la présence de groupements carboxyliques qui entraîneraient des liaisons intra-moléculaires et donc réduiraient la mobilité de la chaîne.

S'agissant de la synthèse de polyuréthanes, le glycérol est principalement utilisé comme agent réticulant et permet d'améliorer les propriétés mécaniques des polyuréthanes réticulés. Par exemple, la rigidité des polyuréthanes synthétisés à partir d'huile de soja et de MDI (diisocyanate de diphenylméthylène), et réticulés avec le glycérol est augmentée. La T_g et la force de traction des polyuréthanes sont doublées, pour passer de 50 à 110°C et 35 à 70 MPa, respectivement.⁵¹ Dans les matériaux à mémoire de forme qui sont des copolymères à blocs réticulés, leur capacité de remise en forme s'accroît en fonction du taux de réticulation avec le glycérol.⁵²

Le glycérol peut également être utilisé comme polyol dans la synthèse de mousses polyuréthanes. Par exemple, il est utilisé dans la synthèse de polyuréthane, à partir de lysine diisocyanate, composé non toxique et biodégradable, et pouvant servir pour la délivrance de médicaments. Sa T_g étant de 103°C, ce matériau est approprié pour une utilisation dans le système biologique qui nécessite des polymères avec une structure stable et rigide.⁵³ Le glycérol 'brut' peut aussi être utilisé comme polyol après un traitement à l'acide sulfurique afin d'augmenter son indice d'acide par acidification des impuretés tel les sels d'acides gras. Les polyuréthanes synthétisés à partir de polyol de glycérol ont une densité de 43 kg/m³ et une tension de compression de 185 kPa ; ces valeurs sont comparables à des polyuréthanes rigides synthétisés à partir de polyols obtenus après hydroformylation d'huile de soja.^{54,55}

Des polyols linéaires sont synthétisables à partir du glycérol et sont appelés polyglycérols. Les polyglycérols sont des oligomères préparés par étherification du glycérol à haute température (230-270°C) avec ou sans catalyseur (Figure 11).⁵⁶ Cette réaction se caractérise par de faibles rendements et une sélectivité pour la formation de diglycérol. Par exemple, Torres *et al.*⁵⁷ montrent qu'en utilisant un système catalytique d'oxyde mixte MgAl, une conversion maximale de 51% est atteinte pour une sélectivité de 43% en diglycérol après 24h de réaction à 220°C. De plus, il a été démontré que le glycérol brut pouvait être transformé en polyglycérol par irradiation micro-ondes et sans catalyseur. Dans un brevet déposé par la Malaysian Palm Oil Board (MPOB), les auteurs obtiennent 100% de conversion du glycérol brut (GB) pour 50% de sélectivité en diglycérol ; cette conversion sans catalyseur s'explique par la présence de savon dans le GB qui joue le rôle de catalyseur.⁵⁸

Les polyglycérols sont utilisés comme tensio-actifs pour stabiliser les suspensions et émulsions en cosmétique, additifs dans les polymères (agent antibuée ou antistatique) ou lubrifiants.⁵⁹ Ils sont également une source de polyols pour synthétiser des polyesters ou des polyuréthanes.⁶⁰

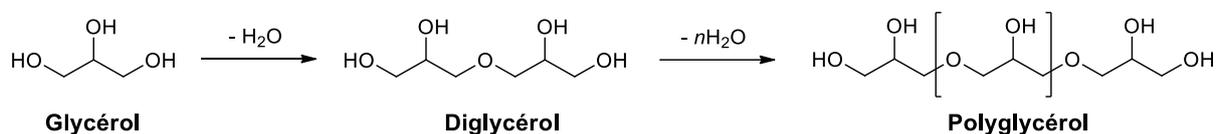


Figure 11 : Synthèse de polyglycérol à partir de glycérol

Des esters de polyglycérol peuvent également être obtenus par estérification du polyglycérol avec un acide gras (Figure 12). La réaction ne nécessite pas de catalyseur si elle est effectuée à $T > 200^\circ\text{C}$ mais, à une température inférieure, un catalyseur basique ou acide est utilisé. La structure finale est souvent complexe et dépend du degré de polymérisation du polyglycérol ainsi que du taux d'alcools estérifiés. Les esters de polyglycérol sont des polymères amphiphiles, leur HLB est déterminée en fonction de la masse molaire de l'acide gras, du degré d'estérification du polyglycérol et du nombre d'unités glycérol dans le polyglycérol. La nature hydrophile de l'ester de polyglycérol sera augmentée si la masse molaire de l'acide gras est basse et si le nombre de motifs glycérol est élevé. La nature lipophile sera élevée si le degré d'estérification est élevé.^{61,62}

Les esters de polyglycérol sont utilisés comme tensio-actifs non ioniques pour des applications en cosmétique, pharmaceutique et alimentaire. En cosmétique, ils servent à émulsifier, contrôler la viscosité et disperser (pigments...). Dans l'alimentaire, ce sont des agents émulsifiants (additif E476, polyricinoléate de polyglycérol, réduit la viscosité du chocolat) et remplaçant du gras.³⁴

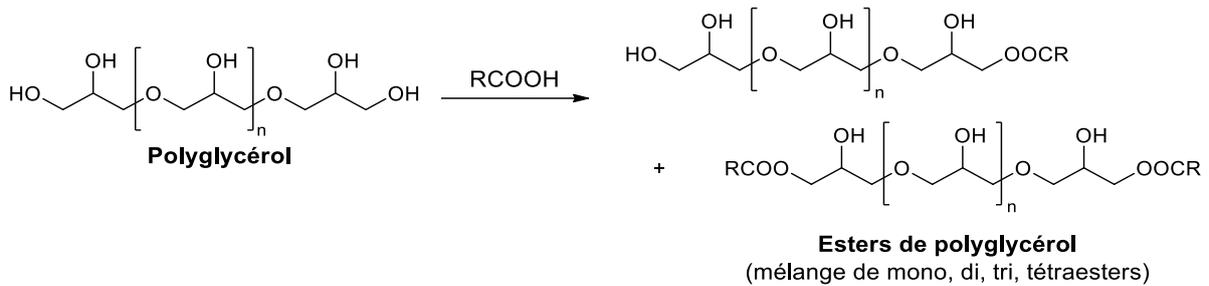


Figure 12 : Synthèse d'esters de polyglycérol

Une autre grande utilisation du glycérol dans les polymères est la synthèse de résines alkydes ou glycéro-phthalates qui sont des polyesters combinés avec des huiles végétales ; ces résines servent de liants dans les peintures ou les vernis. Les premières résines polyesters datent des années 1900⁶³, à partir de glycérol et d'acide tartrique ou d'anhydride phtalique mais ces résines étaient insolubles et cassantes. C'est en 1914 que Kiele utilise des acides gras avec les résines polyesters conférant au matériau final de bonnes propriétés filmogènes.

Deux méthodes sont utilisées pour synthétiser les résines alkydes : le procédé monoglycéride et le procédé acide gras. Le premier est une synthèse en 2 étapes à partir de glycérol et de triglycérides (Schéma 3). La première étape est un échange d'esters entre le glycérol et le triglycéride à 240-270°C avec un catalyseur basique ; le produit obtenu est appelé monoglycéride mais il consiste en un mélange de mono-, di-, triglycérides et de glycérol. La seconde étape est la polymérisation du monoglycéride avec un anhydride d'acide pour obtenir la résine alkyde.⁶³

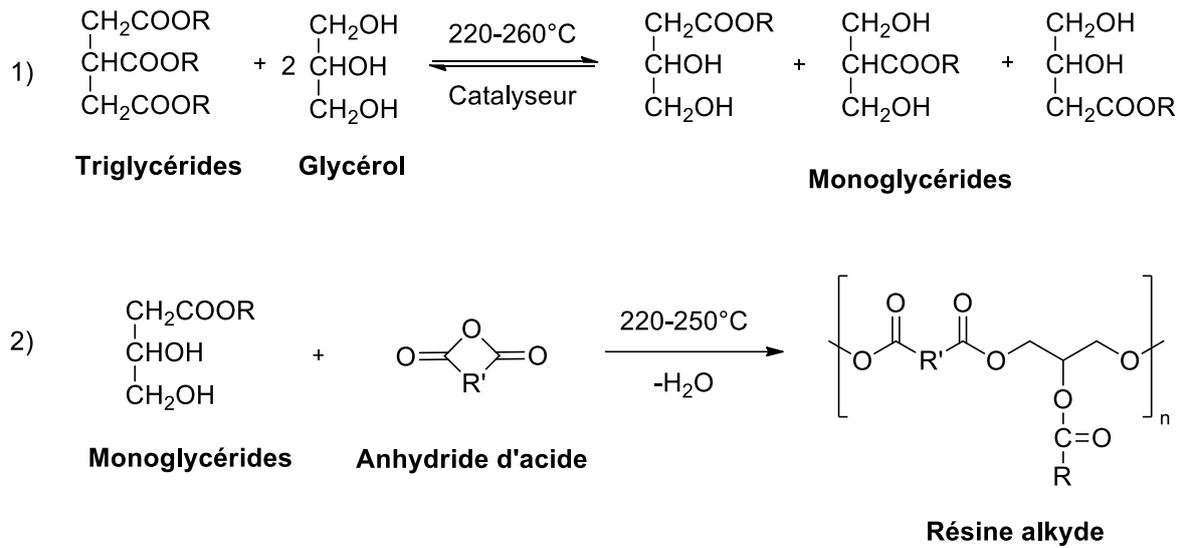


Schéma 3 : Synthèse de résine alkyde à partir de glycérol par le procédé monoglycéride

Le second procédé se fait en une étape à partir d'un mélange d'acides gras, de glycérol et d'anhydride d'acide qui est chauffé à 190-240°C. Les composés acides vont alors entrer en compétition pour réagir avec le polyol mais les alcools primaires du glycérol réagissent plus rapidement avec l'acide carboxylique de l'anhydride que de l'acide gras. Ce procédé permet un meilleur contrôle de la structure, notamment en faisant d'abord réagir le glycérol avec l'anhydride et choisir le degré de polycondensation et ensuite ajouter l'acide gras (Figure 13). Les résines synthétisées avec ce procédé possèdent de plus hautes viscosités et des meilleures propriétés asséchantes et durcissantes.⁶³

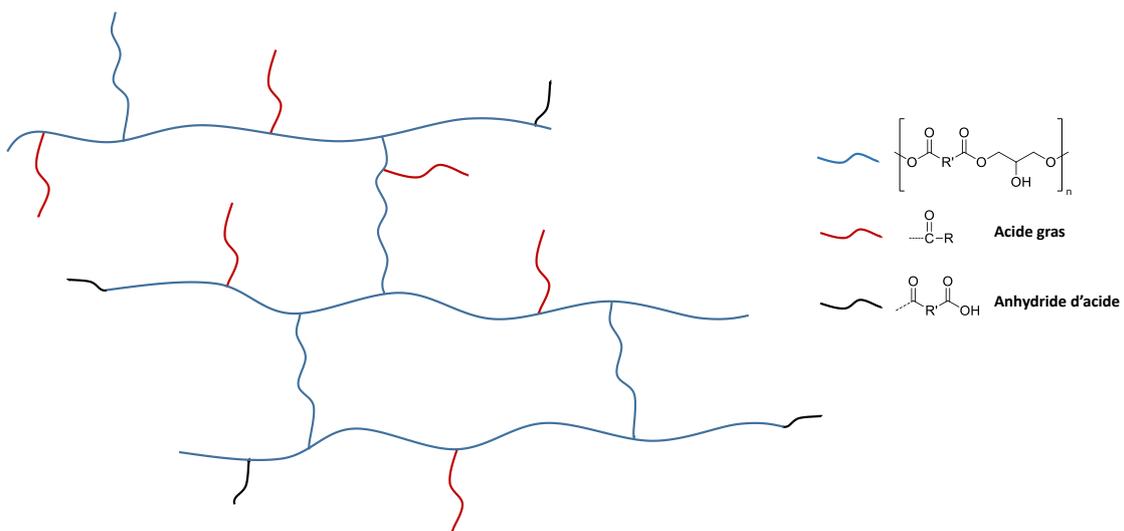


Figure 13 : Structure d'une résine alkyde à partir de glycérol

Les propriétés des résines alkydes sont modifiables selon l'huile ou l'acide gras utilisés, la quantité d'acide gras et l'anhydride d'acide utilisé. Le nombre d'insaturations présentes dans l'huile ou l'acide gras sélectionné aura un impact sur les propriétés et la vitesse de séchage de la résine alkyde ; un acide gras sans insaturations aura des propriétés de séchage très faibles alors que la présence d'insaturations conjuguées va augmenter la vitesse de séchage par oxydation.⁶⁴

Les résines alkydes sont divisées en trois familles selon la quantité d'acide gras présente ; les résines alkydes 'courtes' possèdent <40% d'acide gras, les résines alkydes 'moyennes' possèdent 40 à 60% d'acide gras et les résines alkydes longues, >60% d'acides gras. Selon cette quantité, la résine va posséder les propriétés du squelette polyester ou des acides gras. Les alkydes courts seront utilisés dans l'automobile car ils permettent une bonne dispersion des pigments, les moyens seront utilisés comme revêtement d'apprêt pour le bois ou le métal car ils ont des temps de séchage rapides à température ambiante et les longs dans la peinture pour les ponts, les bateaux car ils sont résistants aux intempéries, à l'oxydation et respectueux de l'environnement.⁶⁵

L'anhydride utilisé aura également un impact sur la vitesse de séchage et la viscosité des résines.

Afin d'apporter de nouvelles propriétés aux résines, celles-ci peuvent être modifiées.⁶⁶ La copolymérisation par réaction de la double liaison de l'acide gras avec une molécule vinylique ou acrylique ou du styrène permet d'augmenter les propriétés de résistance à l'eau ou aux bases. Mais la réduction des insaturations implique une baisse de la siccation et des temps de séchage. Enfin, la réaction du groupe hydroxyle des résines alkydes avec un diisocyanate génère des liaisons uréthane qui vont augmenter la résistance aux rayures et aux bases des matériaux ainsi obtenus.

I.2.1.3 Transformation du glycérol en produits à haute valeur ajoutée

- Dihydroxyacétone

L'oxydation de l'alcool secondaire du glycérol mène à la dihydroxyacétone (DHA) qui est le composé principal dans les auto-bronzants en cosmétique. La DHA réagit avec les acides aminés présents à la surface de la peau, ce qui développe un effet bronzé. C'est une

molécule non toxique principalement obtenue par fermentation de la canne à sucre et du glycérol, et commercialisée par Merck et Daicel.³⁴

La fermentation peut se faire à partir de glycérol brut, la présence de méthanol et de savon dans celui-ci à un effet négatif sur la production de DHA mais par simple évaporation et précipitation, ces deux impuretés peuvent être retirées du milieu.⁶⁷

Une autre voie simple de synthèse de la DHA à partir du glycérol est par oxydation électro-catalytique (Schéma 4).⁶⁸ En appliquant une tension électrique dans une solution tampon à pH 9,1 en présence de TEMPO, la DHA est synthétisée en une étape et avec des rendements équivalents à ceux obtenus par fermentation. De plus, le TEMPO peut être séparé par simple extraction et réutilisé.

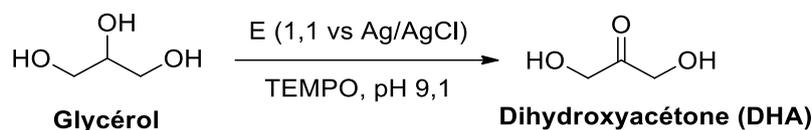


Schéma 4 : Synthèse de la dihydroxyacétone par oxydation électro-catalytique

- Carbonate de glycérol et glycidol

Plusieurs voies d'accès au carbonate de glycérol sont possibles à partir du glycérol (Figure 14).⁶⁹ La plus utilisée industriellement est la réaction de transcarbonatation du glycérol par le carbonate de diméthyle (DMC) mis en excès pour déplacer l'équilibre de la réaction et catalysée par une base (Schéma 5).⁷⁰ Le DMC est considéré comme une molécule respectueuse de l'environnement puisqu'il est produit par réaction entre le méthanol et l'urée.

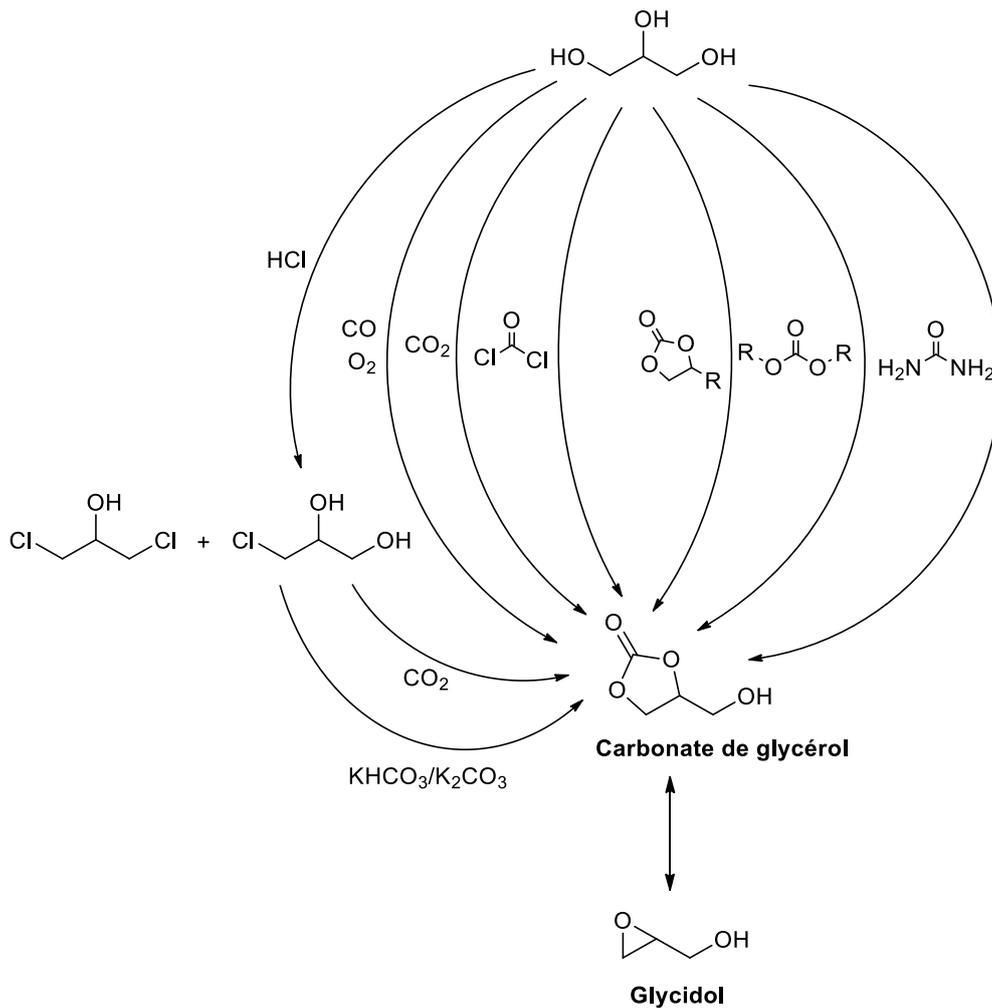


Figure 14 : Voies de synthèse possibles du carbonate de glycérol à partir du glycérol⁶⁹

La seconde voie la plus étudiée et la plus 'verte' est l'utilisation de dioxyde de carbone mais celle-ci a besoin d'être améliorée car de faibles rendements sont obtenus jusqu'à présent. En effet, un rendement maximal de 7% en carbonate de glycérol est obtenu en présence de CO₂ avec un catalyseur à l'étain.⁷¹ Cela s'explique par le fait que la réaction du glycérol avec le CO₂ est thermodynamiquement limitée. Un meilleur rendement de 80% est obtenu en passant par la formation du 3-chloro-1,2-propandiol à partir du glycérol puis réaction avec le CO₂.

Le carbonate de glycérol est un monomère très utilisé en chimie organique notamment comme solvant, additif et également comme intermédiaire pour la synthèse de polyuréthanes sans isocyanates par réaction avec des diamines.

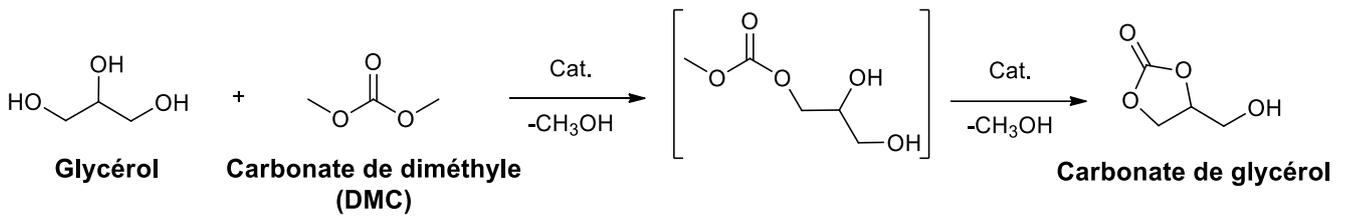


Schéma 5 : Synthèse du carbonate de glycérol par transcarbonatation

Une autre molécule d'intérêt peut être synthétisée à partir du glycérol ou du carbonate de glycérol ; il s'agit du glycidol qui est un époxyde utilisé comme intermédiaire dans la synthèse de polymère ou comme additif (desémulsifiant, stabilisant ou agent de gélification). Il peut être préparé à partir du glycérol par réaction avec le carbonate d'éthylène à haute température et basse pression en présence de sel métallique comme catalyseur.⁷² La seconde voie, plus simple, est la synthèse du glycidol à partir du carbonate de glycérol en utilisant un catalyseur hétérogène, de type zéolite A (Silicate aluminosodique), à 180°C et 35 mbar. Après 1h30 de réaction, un rendement de 86% est obtenu avec une pureté en glycidol >92%.⁷³

Ces deux molécules, carbonate de glycérol et glycidol, sont très utilisés dans le milieu biomédical pour la synthèse de dendrimères utilisés comme vecteurs pour la délivrance de médicaments, comme scellant ophtalmique de la cornée, ou encore en tant qu'agent antibactérien et anti-inflammatoire.⁷⁴⁻⁷⁷

- Epichlorhydrine

Traditionnellement, l'épichlorhydrine (ECH) est synthétisée à partir de propylène en trois étapes mais le nombre d'étapes peut être réduit à deux en partant du glycérol comme matière première (Schéma 6). Tout d'abord, le glycérol subit une hydrochloration par réaction avec l'acide chlorhydrique conduisant à un mélange d'alcools ; la deuxième phase aboutit à la formation de l'épichlorhydrine par traitement avec la soude.⁷⁸ La réaction se fait sans solvant et permet la diminution de sous-produits chlorés. Cette voie de synthèse permet d'obtenir l'épichlorhydrine bio-sourcée sous la marque Epicerol® commercialisée par Solvay. Malgré tout, l'épichlorhydrine reste un composé toxique et même CMR de niveau 1B.

Dow Global Technologies Llc ont breveté la synthèse de chlorohydrines (en particulier l'épichlorhydrine) à partir de glycérol brut.⁷⁹ Dans ces travaux, l'acide chlorhydrique est utilisé sous forme gazeuse contrairement au procédé Epicérol où il est aqueux. De plus, une pression dite superatmosphérique est appliquée ; cette procédure permet d'éviter de retirer l'eau formée au cours de la réaction et d'utiliser un glycérol brut contenant jusqu'à 25% m d'eau.

L'épichlorhydrine est principalement utilisée comme précurseur de résines époxy, notamment pour la synthèse de la DGEBA (diglycidyl éther de bisphenol-A) à partir de bisphénol-A et d'ECH.

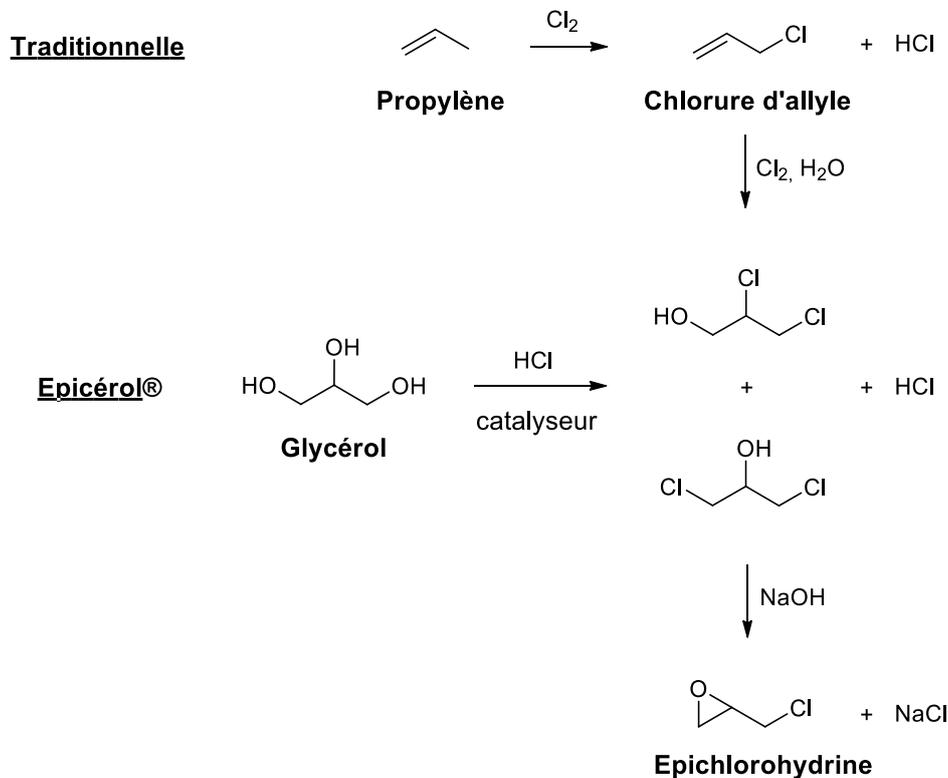


Schéma 6 : Synthèse de l'épichlorhydrine par la voie traditionnelle et la voie Epicérol®⁸⁰

- Hydrogène

Depuis plusieurs années, la demande en hydrogène augmente, notamment avec le développement de la pile à combustible à l'hydrogène. Il existe plusieurs procédés pour obtenir de l'hydrogène à partir du glycérol (Figure 15). Le procédé de valorisation en phase aqueuse (Figure 15, A)) est le plus utilisé industriellement pour produire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone ; la réaction nécessite une température entre 225-

300°C, une pression entre 10 et 50 bars et un catalyseur à base de platine. Cette réaction se fait en une étape dans un réacteur et sans production de monoxyde de carbone (CO).⁸¹ Le second procédé utilisé est le reformage par vapeur (Figure 15, B)) qui nécessite des températures beaucoup plus élevées allant jusqu'à 950°C et une pression de l'ordre de 20-30 bars ; cette réaction est catalysée par du nickel.

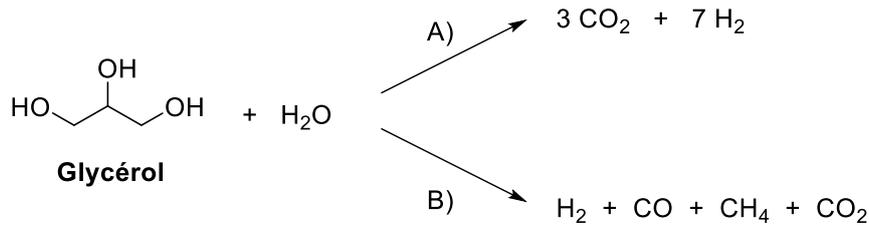


Figure 15 : Production d'hydrogène à partir du glycérol par A) procédé de valorisation en phase aqueuse et B) procédé de reformage à la vapeur

Ces deux procédés ont été testés avec du glycérol pur et brut, afin de déterminer si les impuretés avaient un effet sur la production d'hydrogène. Dupont *et al.*⁸² montrent qu'à 600°C et pour le procédé de reformage à la vapeur, une conversion de 100% est obtenue à partir du glycérol brut alors que 97% sont atteints à partir du glycérol pur. En revanche, pour le procédé en phase aqueuse, seulement 42% de conversion sont obtenus après 3h de réaction à 225°C.⁸³ Ces résultats sont dus aux impuretés, d'une part la présence d'eau et de méthanol améliore la production d'H₂ pour le procédé B) alors que d'autre part, la présence de sel résiduel (NaCl) désactive le catalyseur au platine utilisé dans la voie A).⁴⁰

Une étude récente⁸⁴ étudie la possibilité de produire de l'hydrogène à partir de glycérol brut par fermentation microbienne. En utilisant une co-culture de *Enterobacter aerogenes* et *Clostridium butyricum*, Brar et coll. ont pu produire 1,5 mmol/L d'H₂ à partir de 1% de glycérol brut.

- 1,3-Propanediol

Le 1,3-propanediol est utilisé pour de nombreuses applications couvrant les domaines de la cosmétique, des lubrifiants, des adhésifs et surtout des textiles avec la production de fibres polyester (polytéréphtalate de triméthylène) pour la fabrication de tapis.³⁴ Le 1,3-propanediol peut être synthétisé par trois voies à partir du glycérol : l'hydrogénolyse, la déhydroxylation et la fermentation par des micro-organismes.

L'hydrogénolyse du glycérol se fait avec un catalyseur métallique et de l'hydrogène, conduisant à la formation de 1,2-propanediol (1,2-PD), 1,3-propanediol (1,3-PD) et d'éthylène glycol (EG) (Figure 16). Cette voie de synthèse ne permet pas d'obtenir une bonne sélectivité pour former le 1,3-propanediol. A titre d'exemple, Nakagawa *et al.*⁸⁵ obtiennent 38% de rendement après 36h de réaction avec un catalyseur au Rhenium en milieu aqueux.

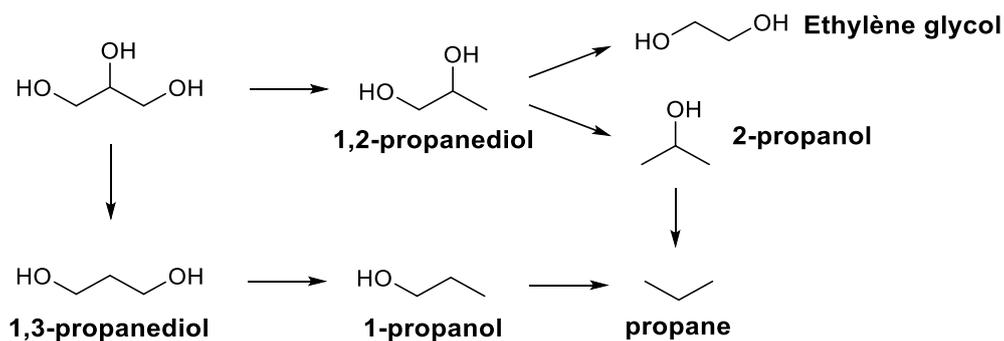
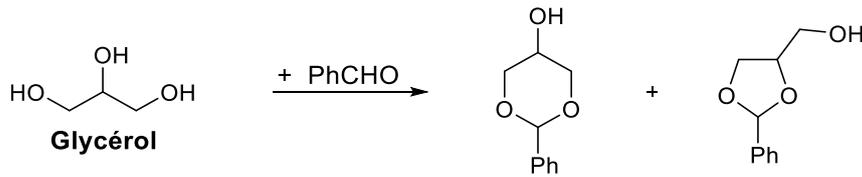


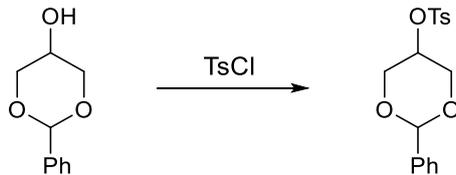
Figure 16 : Différentes voies de l'hydrogénolyse du glycérol⁸⁶

L'hydrogénolyse ne permettant pas d'obtenir de bon rendement, une autre voie a été étudiée. La déhydroxylation du glycérol qui permet d'obtenir le 1,3-PD en trois étapes : acétalisation, tosylation et détosylation (Schéma 7). Suivant ce procédé, Wang *et al.*⁸⁷ ont réussi à synthétiser sélectivement 72% de 1,3-PD et ont validé sa faisabilité industrielle dans la mesure où les réactions sont rapides et peuvent être effectuées en flux continu.

1) Acétalysation



2) Tosylation



3) Détosylation

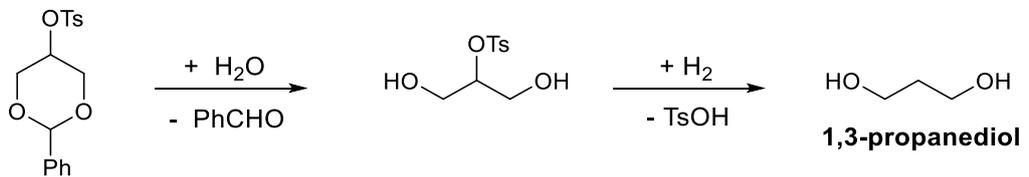


Schéma 7 : Déhydroxylation de glycérol pour synthétiser le 1,3-propanediol⁸⁷

La dernière voie de synthèse est la fermentation microbienne du glycérol qui se déroule en deux étapes (Figure 17). Une déshydratase catalyse la conversion du glycérol en 3-hydroxypropionaldéhyde (3-HPA) puis la 3-HPA est réduite en 1,3-propanediol par le nicotinamide adénine dinucléotide.⁷⁸

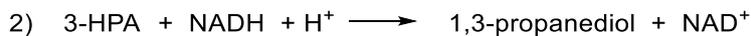
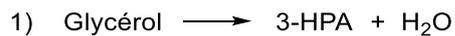


Figure 17 : Synthèse du 1,3-PD par fermentation du glycérol

Par cette voie, Mu *et al.*⁸⁸ ont montré que la production de 1,3-PD était la même en utilisant du glycérol brut ou pur, 51,3g/L et 53 g/L respectivement, en partant d'un glycérol obtenu par transestérification de l'huile de soja. Cette valeur peut être augmentée en utilisant du glucose comme co-réactif qui va lui-même produire du glycérol.⁸⁹

- Acroléine

Conventionnellement, l'acroléine est synthétisée par oxydation du propène avec un catalyseur hétérogène mixte de type oxyde de BiMo.⁹⁰ La baisse de ressources pétrolières et la hausse de production du glycérol engendrent une diminution du prix de revient de l'acroléine et rend compétitive sa synthèse par déshydratation du glycérol. Cette voie de synthèse est largement étudiée depuis une décennie (Figure 18) et se fait principalement en phase gazeuse catalysée par un acide.

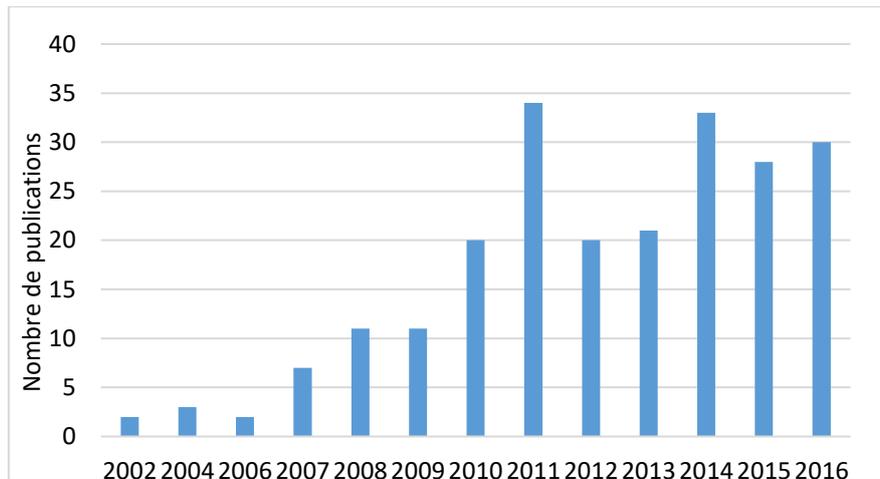


Figure 18 : Evolution du nombre de publications/an traitant de la déshydratation du glycérol en acroléine (données collectées sur Scopus™ en cherchant « glycerol, dehydration, acrolein » comme mots-clés)

Cette méthode a été introduite par Degussa dans les années 1990 ; un mélange de glycérol (10 à 40%*m*) et d'eau est chauffé entre 250-340°C avec un catalyseur solide acide.⁹¹ Une conversion totale du glycérol en acroléine est obtenue mais l'inconvénient de cette méthode est la présence de produits secondaires (hydroxyacétone, acide acétique) (Figure 19).⁹² Aujourd'hui, l'utilisation d'hétéropolyacides supportés sur silice permet d'obtenir une sélectivité de 85% d'acroléine avec une très faible production de sous-produits.⁹³ La déshydratation du glycérol peut aussi être effectuée en phase liquide ou supercritique. Hoyt et Manninen⁹⁴ ont publié un brevet sur la synthèse d'acroléine en phase liquide où une conversion de 72% a été obtenue. En condition supercritique, Ramayya *et al.*⁹⁵ ont étudié la déshydratation du glycérol à 350°C et 34.5 MPa dans l'eau en présence d'acide sulfurique (5mmol/L) comme catalyseur. Une conversion de 55% du glycérol et une sélectivité de 86% en acroléine ont été observées. Les conditions

supercritiques présentent un désavantage important à savoir le besoin élevé en énergie pour atteindre de telles conditions de température et de pression.

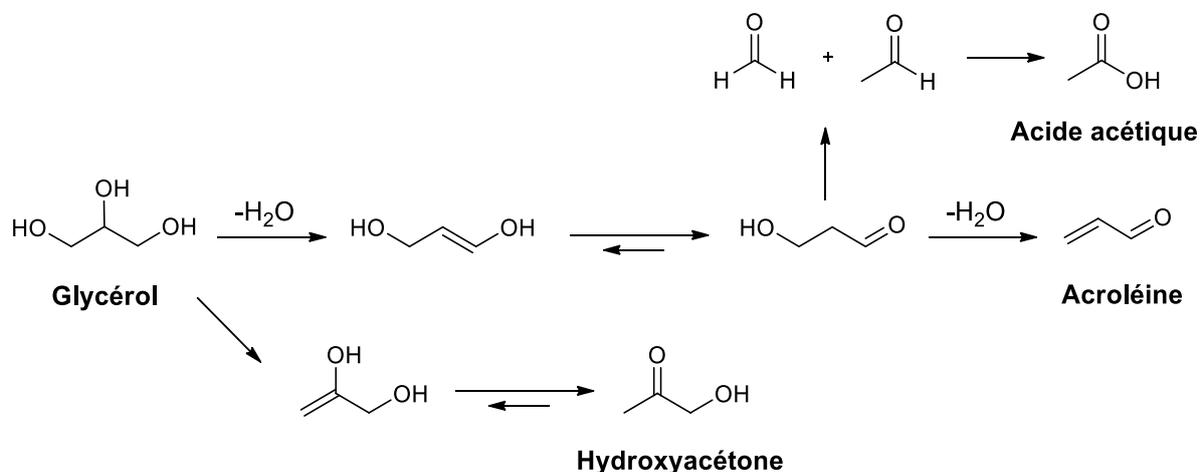


Figure 19 : Synthèse de l'acroléine à partir du glycérol

Toutes les études précédentes ont été effectuées avec un glycérol ne présentant pas d'impuretés afin d'éviter les réactions secondaires. Chen *et al.*⁹⁶ ont comparé l'utilisation du glycérol pur ou brut dans les mêmes conditions de réaction (catalyse acide homogène dans l'eau) pour synthétiser l'acroléine. Un même rendement est obtenu dans les deux cas, l'utilisation de glycérol brut nécessite juste d'augmenter la quantité de catalyseur acide car ce dernier peut être désactivé par les impuretés basiques.

L'acroléine étant très toxique, elle est souvent transformée en produits de haute valeur ajoutée, tels que l'acide acrylique qui est utilisé pour former le polyacrylate de sodium, polymère super-absorbant fortement utilisé dans les couches pour bébés.⁹⁷

- Divinylglycol (DVG)

Le divinylglycol aussi appelé 1,5-hexadiène-3,4-diol est un diol vicinal à 6 carbones. Il peut être synthétisé à partir du mannitol⁹⁸⁻¹⁰¹ ou de l'acide tartrique¹⁰² mais cela nécessite des étapes de protection/déprotection et un rendement plutôt faible est obtenu (20 à 52%). Une troisième voie de synthèse du DVG à partir de l'acroléine est possible par un couplage pinacolique avec un rendement de 90% (Figure 20).^{103,104} Comme expliqué précédemment, l'acroléine peut être synthétisée à partir du glycérol mais cette molécule étant toxique, C. Len et coll. ont alors proposé une synthèse directe du DVG à partir du glycérol.¹⁰⁵

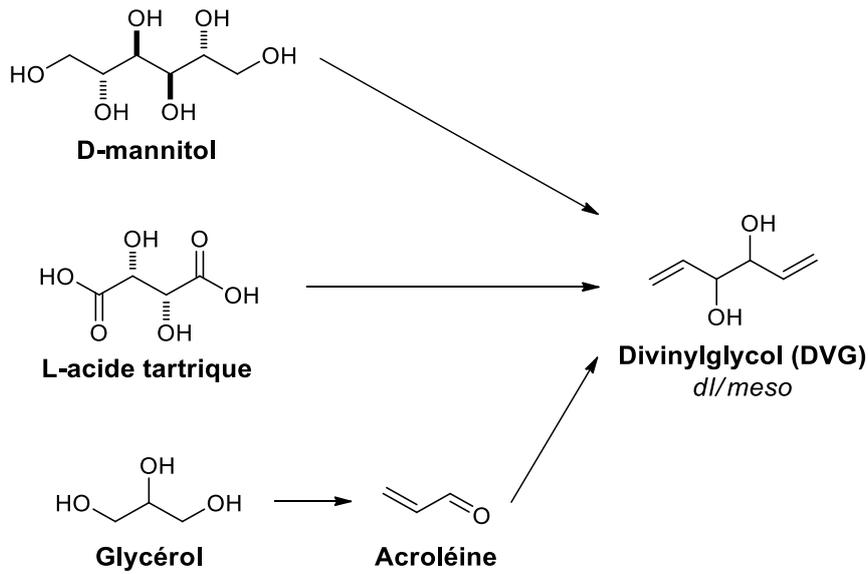


Figure 20 : Voies de synthèse du divinylglycol (DVG)

Cette voie de synthèse proposée par Len est une réaction en deux étapes, *one pot* (Figure 21). La première étape consiste en une déshydratation du glycérol, lequel est ajouté goutte à goutte sur un acide immobilisé sur un gel de silice à très haute température, (320°C) pour former l'acroléine. L'acroléine formée est directement distillée et ajoutée dans un mélange de zinc et d'acide acétique solubilisé dans de l'éthanol pour mener au divinylglycol par un couplage pinacolique. Un rendement maximal de 72% en DVG est obtenu et des sous-produits sont observés (alcool allylique et acide acrylique) mais en faible quantité, malgré une purification par chromatographie flash. Le plus important est qu'aucune trace résiduelle d'acroléine n'est détectée.

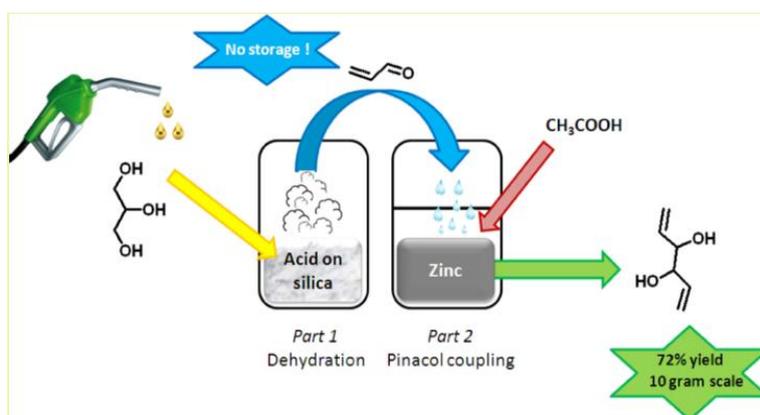
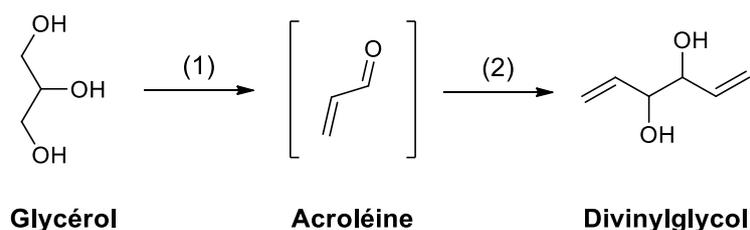


Figure 21 : Synthèse du DVG à partir du glycérol¹⁰⁵

II. Etat de l'art sur la valorisation du DVG

II.1 Le divinylglycol : une molécule plateforme

II.1.1 Synthèse de molécules naturelles à partir du DVG

Le divinylglycol est utilisé comme réactif dans la synthèse totale de plusieurs analogues de molécules naturelles. De par son mélange racémique, il permet de synthétiser des composés stéréocontrôlés.¹⁰⁶⁻¹¹⁴

Deux exemples sont présentés ci-dessous (Schéma 8). La (+)-*exo*-Brevicomine est une phéromone d'agrégation (moyen de communication) produite par un coléoptère du pin qui est le principal organisme nuisible dans les régions boisées de la côte ouest de l'Amérique du Nord et la (-)-Muricatacine est extraite des graines de corossolier ; celle-ci montre un profil biologique intéressant par sa cytotoxicité envers les cellules tumorales humaines et peut être utilisée comme précurseur pour la synthèse de molécules plus complexes telles que les acétogénines.

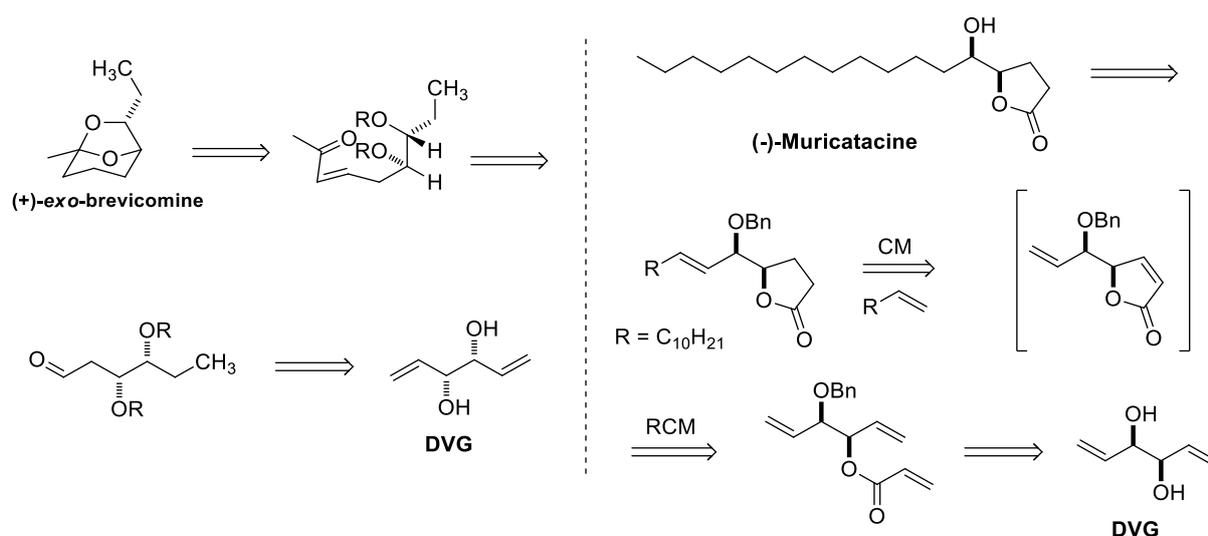


Schéma 8 : Exemples de rétrosynthèse pour synthétiser la (+)-exo-Brevicomine et la (-)-Muricatacine à partir du DVG^{110,112}

Le DVG intervient dans un certain nombre de procédés industriels qui sont décrits dans les deux paragraphes suivants. Cet état de l'art est peu fourni et principalement composé de brevets. Les informations données sont donc succinctes et ne traitent pas de la réactivité du DVG et des propriétés physico-chimiques des produits obtenus.

II.1.2 Synthons d'intérêt synthétisés à partir du DVG

- Dioxolanes^{115,116}

Les 1,3-dioxolanes ou bis-1,3-dioxolanes (Figure 22) sont utilisés comme agents filmogènes liquides qui peuvent être appliqués et séchés à température ambiante pour donner des films durs, adhérents et résistants aux solvants. Ils sont synthétisés à partir d'un diol, le DVG par exemple, avec un aldéhyde ou dialdéhyde voulu en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide sulfurique. Dans le cas du 1,3-dioxolane, l'ajout de sels de cobalt est nécessaire pour que le film sèche à l'air ambiant. Les bis-1,3-dioxolanes étant riches en groupements vinyliques, ils peuvent servir comme agents réticulants de polymères.

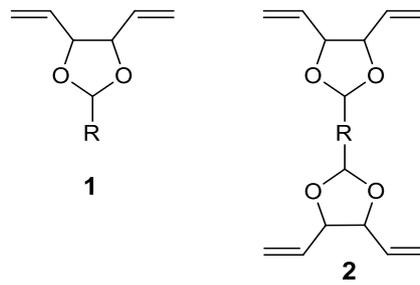


Figure 22 : Structures de 1) 1,3-dioxolanes et 2) bis-1,3-dioxolane

- 2,4,5,7,8-pentavinylnyl-1,3,6-trioxacyclooctane¹¹⁷

Cette molécule (Figure 23) résulte de la condensation du divinylglycol en présence d'un catalyseur de type chlorure, bromure ou nitrate de cuivre. Pour éviter les réactions secondaires de polymérisation des fonctions vinyliques, un inhibiteur est utilisé, l'hydroquinone. Le 2,4,5,7,8-pentavinylnyl-1,3,6-trioxacyclooctane est une molécule utilisée comme les dioxolanes comme agent filmogène ou comme agent réticulant grâce à ses doubles liaisons.

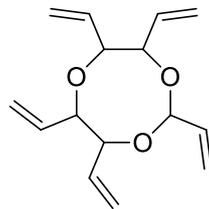


Figure 23 : Structure du 2,4,5,7,8-pentavinylnyl-1,3,6-trioxacyclooctane

- Dichlorohexadiènes¹¹⁸

Les dichlorohexadiènes sont synthétisés à partir du DVG par une réaction avec du chlorure d'hydrogène et des sels de cuivre, aluminium, magnésium, zinc ou de fer comme catalyseurs. La réaction peut être effectuée dans un milieu aqueux ce qui permet au 1,6-dichloro-2,4-hexadiène qui est formé en majorité, de précipiter ; la séparation se fait par simple filtration. Le produit formé majoritairement peut être ensuite hydrogéné pour former le 1,6-dichlorohexane qui peut lui-même être transformé en hexaméthylènediamine par réaction avec l'ammoniac (Figure 24). L'hexaméthylènediamine est un comonomère pour la synthèse de polyamides tel que le PA-6,6 par polycondensation avec l'acide adipique.

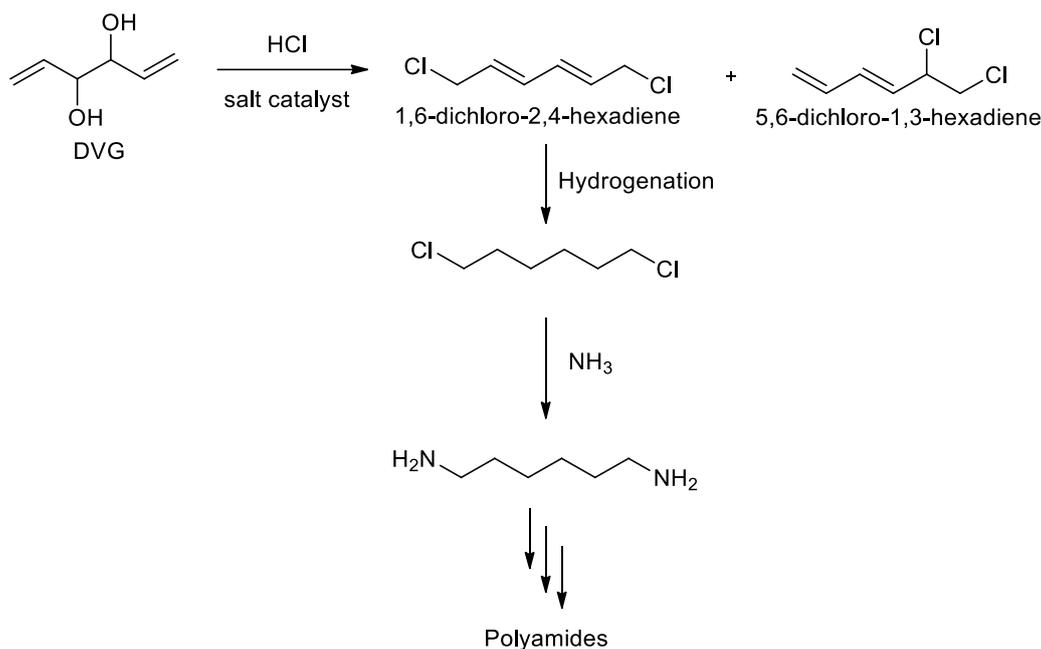


Figure 24 : Synthèse de dichlorohexadiènes et de ses dérivés, à partir du DVG

- Polyènes

Le DVG est utilisé comme réactif de départ et modifié en dibromohexadiène pour mener à des diphenyls polyènes par réaction de Wittig (Schéma 9).¹¹⁹ Ces molécules peuvent servir comme matériau optique organique ou pour synthétiser des oligonucléotides.¹²⁰

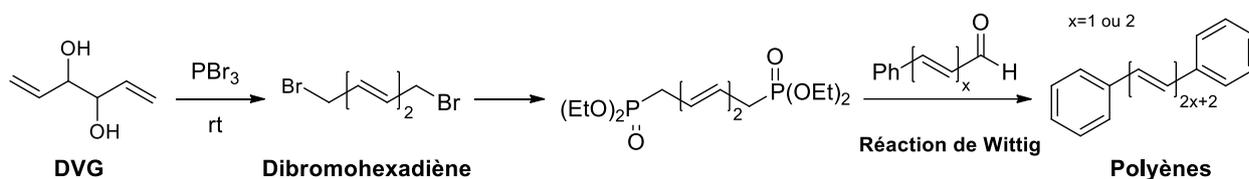


Schéma 9 : Synthèse de polyènes à partir du DVG

II.2 Synthèse de polymères et copolymères à partir du DVG

- Polycarbophile

Le polycarbophile (Figure 25) est un poly(acide acrylique) de haute masse molaire (500 à 1000 kg/mol) réticulé avec le DVG. Il est synthétisé par polymérisation radicalaire durant 2h à 95°C.^{121,122} Le pourcentage de DVG intégré dans le polymère a un effet sur la densité de celui-ci qui augmente avec le pourcentage de DVG.¹²³ Le polycarbophile possède des propriétés bio-adhésives et est utilisé pour la délivrance de molécules actives

à travers les muqueuses.¹²⁴⁻¹²⁶ Il peut être aussi sous la forme polycarboxyphile de calcium qui est un médicament antidiarrhéique (Figure 25).¹²⁷

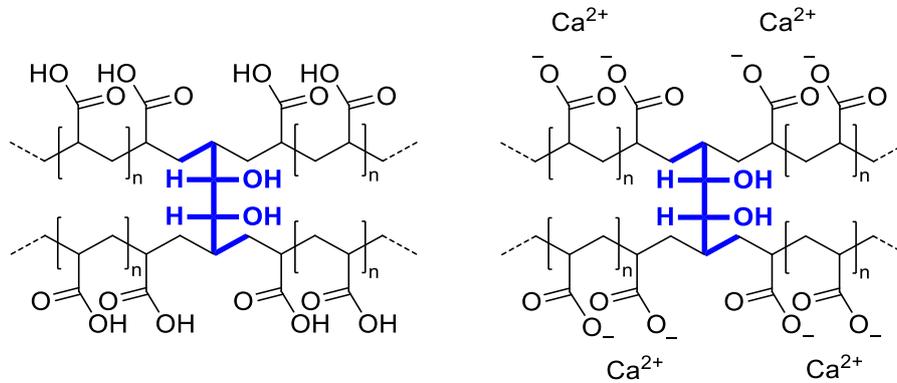


Figure 25 : Structures du polycarboxyphile¹²⁴

Des éponges hydrophiles ont été synthétisées dans le but de les utiliser comme matériau biomédical en remplacement du corps vitré qui est une substance transparente, gélatineuse qui remplit la cavité oculaire à l'arrière du cristallin. Ces matériaux sont des homopolymères de type 1-vinyl-2-pyrrolidinone ou 2-hydroxyéthyl méthacrylate ou des copolymères des deux molécules citées précédemment. Ces polymères sont ensuite réticulés à l'aide de molécule hydrophile (DVG) ou hydrophobe (éthylène glycol diméthacrylate, EDMA). Une analyse des propriétés mécaniques de ces matériaux a montré que les biomatériaux réticulés avec le DVG sont plus robustes et élastiques, ils seraient donc de bons candidats pour remplacer le corps vitré.¹²⁸⁻¹³⁰

- Copolymères vinyliques¹³¹

Le DVG est utilisé dans la synthèse de copolymères vinyliques dans l'objectif d'améliorer les propriétés d'isolation électrique, d'adhésion et de résistance thermique. A titre d'exemple, citons des terpolymères comportant des motifs DVG, acrylonitrile et acrylique comme décrit ci-après (Figure 26).

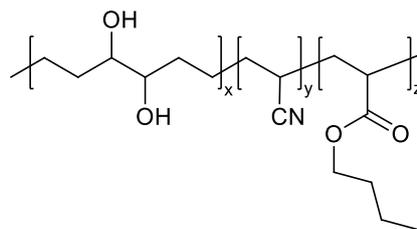


Figure 26 : Exemple de terpolymère¹³¹

En variant la nature et les ratios de monomères, des copolymères présentant des propriétés très différentes peuvent être obtenus. Par exemple, un terpolymère pourra servir comme revêtement de fil magnétique ($x = 5$, $y = 60$ et $z = 35\%$ m) ou dans les cellophanes pour le rendre imperméable ($x = 0,5$, $y = 93,5$ et $z = 6\%$ m).

- Divinyl oxyde d'éthylène^{132,133}

Le divinyl oxyde d'éthylène (DVEO) est synthétisé en chauffant du DVG avec du chlorure d'acétyle et du chlorure de calcium. Un intermédiaire chloro-ester est formé qui par réaction avec un hydroxyde alcalin, conduit au DVEO (Schéma 10).

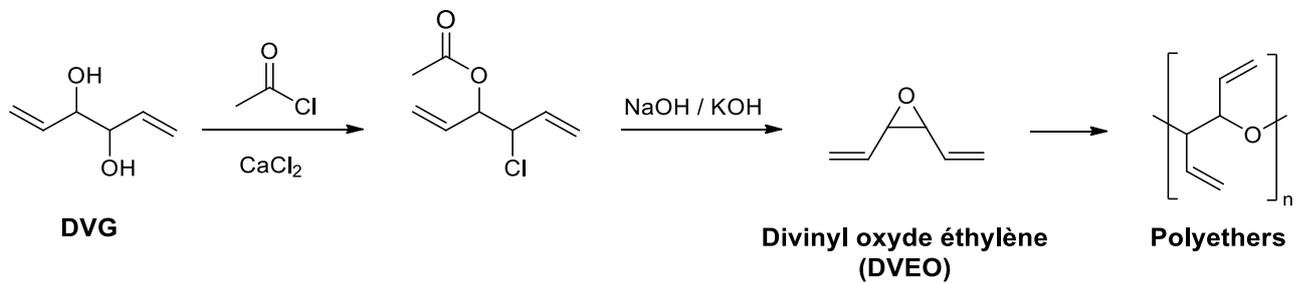


Schéma 10 : Synthèse du DVEO à partir du DVG

A partir de ce monomère époxydé, des polyéthers peuvent être synthétisés en masse avec 0,5 à 2%_m de catalyseur (ex : PF_5 , NaOMe , $\text{Al}(i\text{Bu})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et à une température allant de 0 à 150°C. Cette polymérisation donne des polyéthers possédant des doubles liaisons pendantes et des hydroxyles en bout de chaîne. Les doubles liaisons sont modifiables par halogénéation, nitration, oxydation ou utilisables pour former un réseau par réticulation.¹³² A partir des bouts de chaîne, il est possible de synthétiser des copolymères tels que des polyuréthanes par réaction avec un diisocyanate ou des polyesters avec un diacide.¹³³

- Polyalkylène glycol¹³⁴

Le polyalkylène glycol est synthétisé par ouverture de cycle d'un époxyde par les alcools du DVG à l'aide d'un catalyseur basique tel que l'hydroxyde de benzyltriméthylammonium (Schéma 11).¹³⁴ Ces polymères sont utilisés comme réactifs diluants pour les résines alkydes et les polyesters insaturés linéaires ou comme vernis durcissant à l'air ou à la

chaleur. A partir des bouts de chaîne, des copolymères tels que des polyuréthanes par réaction avec un diisocyanate ou des polyesters avec un diacide peuvent être synthétisés.

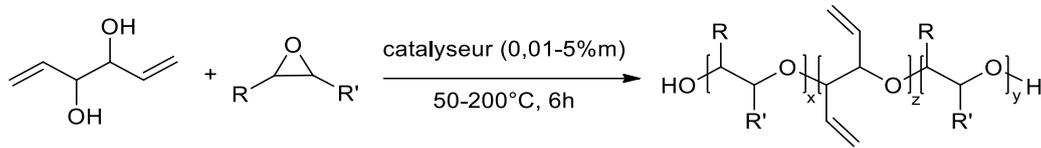


Schéma 11 : Synthèse de polyalkylène glycol à partir du DVG

- Polyuréthanes¹³⁵⁻¹³⁸

Trois brevets traitant de la synthèse de polyuréthane contenant des motifs DVG ont été publiés respectivement par du Pont de Nemours, Michelin et Goodyear au cours des années 60.¹³⁵⁻¹³⁸ Ces polyuréthanes ont des applications différentes suivant leurs structures.

Du Pont de Nemours étudie l'incorporation de doubles liaisons dans le squelette du polyuréthane pour synthétiser des matériaux filmogènes rigides, non élastomères, utilisés dans l'emballage. Les polymères sont synthétisés par réaction entre un diisocyanate aromatique et le DVG ; un diol aliphatique saturé (ex : éthylène, propylène glycol) peut être ajouté afin de faire varier le pourcentage de doubles liaisons pendantes dans le polymère et ainsi faire varier les propriétés mécaniques (Figure 27).

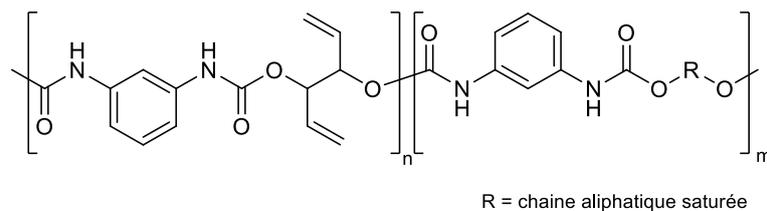


Figure 27 : Polyuréthane synthétisé à partir de DVG

Dans le brevet publié par Michelin, l'étude porte sur des polyuréthanes élastomères contenant des doubles liaisons le long de la chaîne polymère et en bout de chaîne. Ces polymères sont ensuite vulcanisés pour augmenter leurs propriétés mécaniques et leur résistance à la chaleur. L'application visée est le remplacement du caoutchouc naturel dans les pneus, tuyaux, courroies... Ces polyuréthanes sont synthétisés par réaction entre un polyester polyol (ou un polyester amide) de masse molaire entre 750 à 10000 g/mol, un diisocyanate aromatique, le DVG qui amène ses doubles liaisons pendantes et un

monoalcool insaturé permettant d'apporter des doubles liaisons en bout de chaîne (Figure 28). Ces polyuréthanes sont ensuite vulcanisés avec un peroxyde.

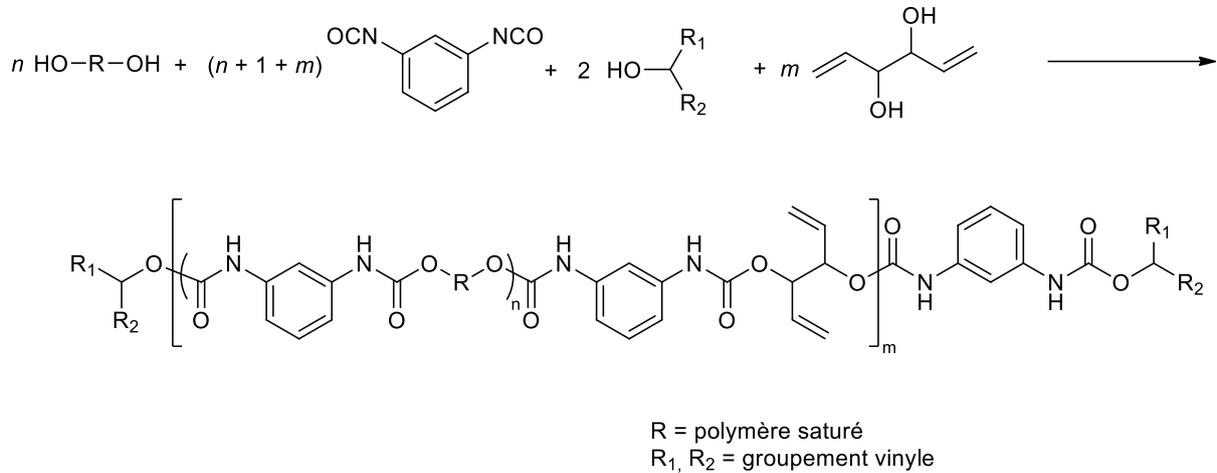


Figure 28 : Polyuréthane élastomère issu du DVG selon la référence ¹³⁷

Les polyuréthanes synthétisés par Goodyear sont similaires à ceux décrits par Michelin. La polymérisation se fait aussi par réaction entre un polyol et un diisocyanate mais cette fois-ci les monomères insaturés sont incorporés au polyol (Figure 29). Le polyol insaturé est synthétisé avec un acide carboxylique ou un anhydride et le DVG ; un glycol saturé peut aussi être ajouté pour varier le nombre de doubles liaisons dans la chaîne. Ce polyester polyol est ensuite copolymérisé avec un diisocyanate aromatique ; le polyuréthane final est vulcanisé avec un peroxyde. Ces polymères sont utilisés comme matériaux isolants et résistants au feu.

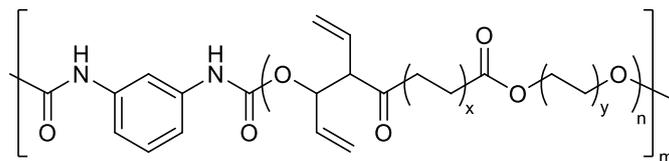


Figure 29 : Polyuréthane élastomère issu du DVG selon la référence ¹³⁸

Conclusion générale

La chimie biosourcée connaît une forte croissance, ainsi que la production de biodiesel qui induit une surproduction de glycérol pour lequel de nouvelles valorisations doivent être trouvées. Bien que le prix du glycérol brut soit bas (450 €/tonne), celui-ci peut être sensiblement accru si l'application nécessite un glycérol raffiné (850 €/tonne) notamment pour des applications dans l'industrie alimentaire et cosmétique.

Le glycérol est une molécule plateforme à 3 carbones qui permet d'accéder à de nombreuses molécules à haute valeur ajoutée, tel le DVG qui est une molécule à 6 carbones. Le DVG est symétrique, hydrophile et possède deux fonctions potentiellement polymérisables ou modifiables. Celui-ci est principalement utilisé comme réactif de départ pour la synthèse de molécules plus complexes ou comme élément constitutif de copolymères pour apporter des groupements vinyle ou hydroxyle. En général, la littérature concernant le DVG reste parcellaire et principalement composée de brevets. Ainsi, le but de cette thèse est d'étudier la réactivité de ce monomère et de l'utiliser comme molécule plateforme pour la synthèse de différents polymères selon des méthodologies/procédés éco-compatibles et de déterminer les propriétés physico-chimiques et mécaniques de ces nouveaux polymères bio-sourcés pour en évaluer les applications potentielles.

Références bibliographiques

- (1) Okkerse, C.; Bekkum, H. van. From fossil to green. *Green Chem.* **1999**, *1* (2), 107–114.
- (2) Marion, P.; Bernela, B.; Piccirilli, A.; Estrine, B.; Patouillard, N.; Guilbot, J.; Jerome, F. Sustainable chemistry: how to produce better and more from less? *Green Chem.* **2017**, *19* (4973–4989).
- (3) Gallezot, P. Process options for converting renewable feedstocks to bioproducts. *Green Chem.* **2007**, *9* (4), 295–302.
- (4) Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schubert, U. S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (11), 1788–1802.
- (5) Maisonneuve, L.; Lebarbé, T.; Grau, E.; Cramail, H. Structure–properties relationship of fatty acid-based thermoplastics as synthetic polymer mimics. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (22), 5472–5517.
- (6) Miner, C.; Dalton NN. Glycerine: An Overview. *Chem Soc Monogr.* **1953**, *117* (212), 1–27.
- (7) Rossi, M.; Pagliaro, M. Glycerol : Properties and Production. In *Future of Glycerol. New Usages for a Versatile Raw Material*; RSC Green Chemistry Book Series, 2008; pp 1–17.
- (8) Fleckenstein, T.; Goebel, G.; Bremus, N.; Eicher, R. Process for producing fatty alcohols and C3 diols by catalytic hydrogenation. US 4942266, 1990.
- (9) Tatsumi, N.; Application, F.; Data, P. Process for producing glycerin and fatty alcohol via hydrogenation. US 7667059 B2, 2010.
- (10) Ciriminna, R.; Pina, C. Della; Rossi, M.; Pagliaro, M. Understanding the glycerol market. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2014**, *116* (10), 1432–1439.
- (11) Biofuels <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/renewable-energy/biofuels>.
- (12) Perspectives Agricoles de l'OCDE et de la FAO <http://www.agri-outlook.org/fr/basededonnees/>.
- (13) Quispe, C. A. G.; Coronado, C. J. R.; Carvalho, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *27*, 475–493.
- (14) Kim, S.; Dale, B. E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass and Bioenergy* **2004**, *26* (4), 361–375.
- (15) Wong, Y. C.; Fikri, A. M. Synthesis of Bio-Ethanol from corn stalk by fermentation process. *Orient. J. Chem.* **2014**, *30* (2), 637–642.
- (16) Dantas, M. B.; Conceição, M. M.; Fernandes, V. J.; Santos, N. A.; Rosenhaim, R.; Marques, A. L. B.; Santos, I. M. G.; Souza, A. G. Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *87* (3), 835–839.
- (17) Yilmaz, N. Comparative analysis of biodiesel-ethanol-diesel and biodiesel-methanol-diesel blends in a diesel engine. *Energy* **2012**, *40* (1), 210–213.
- (18) Helwani, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Fernando, W. J. N.; Kim, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90* (12), 1502–1514.
- (19) Koh, M. Y.; Ghazi, T. I. M. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15* (5), 2240–2251.
- (20) Miao, X.; Li, R.; Yao, H. Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production. *Energy Convers. Manag.* **2009**, *50* (10), 2680–2684.
- (21) Melero, J. A.; Iglesias, J.; Morales, G. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. *Green Chem.* **2009**, *11* (9), 1285–1308.
- (22) Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28* (4), 500–518.
- (23) Chen, H.; Peng, B.; Wang, D.; Wang, J. Biodiesel production by the transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts. *Front. Chem. Eng. China* **2007**, *1* (1), 11–15.
- (24) Jitputti, J.; Kitiyanan, B.; Rangsunvigit, P.; Bunyakiat, K.; Attanatho, L.; Jenvanitpanjakul, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chem. Eng. J.* **2006**, *116* (1), 61–66.
- (25) Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, *92* (5), 405–416.
- (26) Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J. Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresour. Technol.* **2004**, *92* (3), 297–305.
- (27) Kouzu, M.; Kasuno, T.; Tajika, M.; Sugimoto, Y.; Yamanaka, S.; Hidaka, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel* **2008**, *87* (12), 2798–2806.
- (28) Di Serio, M.; Ledda, M.; Gozzolino, M.; Minutillo, G.; Tesser, R.; Santacesaria, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (9), 3009–3014.
- (29) Shimada, Y.; Watanabe, Y.; Samukawa, T.; Sugihara, A.; Noda, H.; Fukuda, H.; Tominaga, Y. Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76* (7), 789–793.
- (30) Ying, M.; Chen, G. Study on the production of biodiesel cell biocatalyst based on lipase-producing *Bacillus subtilis*. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2007**, *136–140*, 793–804.
- (31) West, A. H.; Posarac, D.; Ellis, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99* (14), 6587–6601.
- (32) Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. *Fuel Process. Technol.* **2008**, *89* (8), 740–748.
- (33) Tan, H. W.; Abdul Aziz, A. R.; Aroua, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renew. Sustain.*

- Energy Rev.* **2013**, *27*, 118–127.
- (34) Corma Canos, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2411–2502.
- (35) Twitchell, E. Process of decomposing fats or oils into fatty acids and glycerin. US 601603, 1898.
- (36) Twitchell, E. Benzenestearosulphonic acid and other sulphonic acids containing the stearic radical. *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22* (1), 22–26.
- (37) Anneken, D.; Both, S.; Christoph, R.; Fieg, G.; Steinberner, U.; Westfechtel, A. Fatty Acids. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; 2006; Vol. 14, pp 73–112.
- (38) Christensen, M.; Holm, H.; Abe, K. Fat splitting process. WO 03040091 A2, 2003.
- (39) Bradshaw, G. B.; Meuly, W. Process for making pure soaps. US 2271619, 1942.
- (40) Kong, P. S.; Aroua, M. K.; Daud, W. M. A. W. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *63*, 533–555.
- (41) Konaka, A.; Tago, T.; Yoshikawa, T.; Shitara, H.; Nakasaka, Y.; Masuda, T. Conversion of biodiesel-derived crude glycerol into useful chemicals over a zirconia-iron oxide catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (44), 15509–15515.
- (42) Garlapati, V. K.; Shankar, U.; Budhiraja, A. Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products. *Biotechnol. Reports* **2016**, *9*, 9–14.
- (43) Luo, X.; Ge, X.; Cui, S.; Li, Y. Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers. *Bioresour. Technol.* **2016**, *215*, 144–154.
- (44) Christoph, R.; Schmidt, B.; Steinberner, U.; Dilla, W.; Karinen, R. Glycerol. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; 2006; Vol. 17, pp 67–81.
- (45) Mortensen, A.; Aguilar, F.; Crebelli, R.; Di Domenico, A.; Dusemund, B.; Frutos, M. J.; Galtier, P.; Gott, D.; Gundert-Remy, U.; Leblanc, J.; et al. Re-evaluation of glycerol (E 422) as a food additive. *EFSA J.* **2017**, *15* (3), 4720.
- (46) Parlement, E. *E422*; 1998.
- (47) Iglesias, L. E.; Fukuyama, Y.; Nonami, H.; Erra-Balsells, R.; Baldessari, A. A simple enzymatic procedure for the synthesis of a hydroxylated polyester from glycerol and adipic acid. *Biotechnol. Tech.* **1999**, *13* (12), 923–926.
- (48) Tang, J.; Zhang, Z.; Song, Z.; Chen, L.; Hou, X.; Yao, K. Synthesis and characterization of elastic aliphatic polyesters from sebacic acid, glycol and glycerol. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42* (12), 3360–3366.
- (49) Migneco, F.; Huang, Y. C.; Birla, R. K.; Hollister, S. J. Poly(glycerol-dodecanoate), a biodegradable polyester for medical devices and tissue engineering scaffolds. *Biomaterials* **2009**, *30* (33), 6479–6484.
- (50) Valerio, O.; Horvath, T.; Pond, C.; Manjusri Misra; Mohanty, A. Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *78*, 141–147.
- (51) Guo, A.; Demydov, D.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S. Polyols and polyurethanes from hydroformylation of soybean oil. *J. Polym. Environ.* **2002**, *10* (1–2), 49–52.
- (52) Chun, B. C.; Chong, M. H.; Chung, Y. C. Effect of glycerol cross-linking and hard segment content on the shape memory property of polyurethane block copolymer. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (16), 6524–6531.
- (53) Zhang, J. Y.; Beckman, E. J.; Piesco, N. P.; Agarwal, S. A new peptide-based urethane polymer: Synthesis, biodegradation, and potential to support cell growth in vitro. *Biomaterials* **2000**, *21* (12), 1247–1258.
- (54) Luo, X.; Hu, S.; Zhang, X.; Li, Y. Thermochemical conversion of crude glycerol to biopolyols for the production of polyurethane foams. *Bioresour. Technol.* **2013**, *139*, 323–329.
- (55) Guo, A.; Javni, I.; Petrovic, Z. Rigid polyurethane foams based on soybean oil. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77* (2), 467–473.
- (56) Sivaiah, M. V.; Robles-Manuel, S.; Valange, S.; Barrault, J. Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. *Catal. Today* **2012**, *198* (1), 305–313.
- (57) García-Sancho, C.; Moreno-Tost, R.; Mérida-Robles, J. M.; Santamaría-González, J.; Jiménez-López, A.; Torres, P. M. Etherification of glycerol to polyglycerols over MgAl mixed oxides. *Catal. Today* **2011**, *167* (1), 84–90.
- (58) Soi, H. S.; Bakar, Z. A.; Din, N.; Idris, Z.; Kian, Y. S.; Hassan, H.; Ahmad, S. Process of producing polyglycerol from crude glycerol. US 8816132 B2, 2014.
- (59) SOLVAY CHEMICALS: Polyglycerols Publication <http://www.adhesivesmag.com/articles/85900-solvay-chemicals-polyglycerols-publication>.
- (60) Singhabhandhu, A.; Tezuka, T. A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. *Energy* **2010**, *35* (6), 2493–2504.
- (61) McIntyre, R. T. Polyglycerol esters. *J. Am. Oil Chem.* **1979**, *56*, 835–840.
- (62) Márquez-Alvarez, C.; Sastre, E.; Pérez-Pariente, J. Solid Catalysts for the Synthesis of Fatty Esters of Glycerol, Polyglycerols and Sorbitol from Renewable Resources. *Top. Catal.* **2004**, *27* (1–4), 105–117.
- (63) Jones, F. N. Alkyd Resins. In *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; 2006; Vol. 2, pp 429–444.
- (64) Zeno, W.; Wicks, J. Alkyd resins. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; 2002; pp 147–169.
- (65) Seniha Güner, F.; Yağcı, Y.; Tuncer Erciyas, A. Polymers from triglyceride oils. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31* (7), 633–670.
- (66) Deligny, P.; Tuck, N. *Resins for Surface Coatings: Alkyds & polyesters*; 2000; Vol. 2.
- (67) Pyle, D. J.; Garcia, R. A.; Wen, Z. Producing docosahexaenoic acid (DHA)-rich algae from biodiesel-derived crude glycerol: Effects of impurities on DHA production and algal biomass composition. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56* (11), 3933–3939.
- (68) Ciriminna, R.; Palmisano, G.; Pina, C. Della; Rossi, M.; Pagliaro, M. One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47* (39), 6993–6995.
- (69) Sonnati, M. O.; Amigoni, S.; Taffin de Givenchy, E. P.; Darmanin, T.; Choulet, O.; Guittard, F. Glycerol carbonate as a versatile

- building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications. *Green Chem.* **2013**, *15* (2), 283–306.
- (70) Ochoa-Gómez, J. R.; Gómez-Jiménez-Aberasturi, O.; Maestro-Madurga, B.; Pesquera-Rodríguez, A.; Ramírez-López, C.; Lorenzo-Ibarreta, L.; Torrecilla-Soria, J.; Villarán-Velasco, M. C. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *366* (2), 315–324.
- (71) Jérôme, F.; Pouilloux, Y.; Barrault, J. Rational design of solid catalysts for the selective use of glycerol as a natural organic building block. *ChemSusChem* **2008**, *1* (7), 586–613.
- (72) Bruson, A. H.; Riener, T. W. Method of preparing glycidol. US 2636040, 1953.
- (73) Yoo, J.-W.; Mouloungui, Z.; Gaset, A. Method for producing an epoxide, in particular of glycidol, and installation for implementation. US 6316641 B1, 2001.
- (74) Zhang, H.; Grinstaff, M. W. Recent Advances in Glycerol Polymers: Chemistry and Biomedical Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35* (22), 1906–1924.
- (75) Thomas, A.; Müller, S. S.; Frey, H. Beyond poly(ethylene glycol): Linear polyglycerol as a multifunctional polyether for biomedical and pharmaceutical applications. *Biomacromolecules* **2014**, *15* (6), 1935–1954.
- (76) Calderon, M.; Quadir, M. A.; Sharma, S. K.; Haag, R. Dendritic polyglycerols for biomedical applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (2), 190–218.
- (77) Frey, H.; Haag, R. Dendritic polyglycerol: A new versatile biocompatible material. *Rev. Mol. Biotechnol.* **2002**, *90* (3–4), 257–267.
- (78) Pagliaro, M.; Ciriminna, R.; Kimura, H.; Rossi, M.; Della Pina, C. From glycerol to value-added products. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (24), 4434–4440.
- (79) Hook, B.; Briggs, J.; Campbell, R.; Kruper, W.; Schreck, D.; Varjian, R.; Hippler, J. Process for the conversion of a crude glycerol, crude mixtures of naturally derived multicomponent aliphatic hydrocarbons or esters thereof to a chlorohydrin. US 2008/0015370 A1, 2008.
- (80) McCoy, M. Glycerin Surplus: Plants are closing, and new uses for the chemical are being found <https://pubs.acs.org/cen/news/84/i06/8406notw3.html>.
- (81) Soares, R. R.; Simonetti, D. A.; Dumesic, J. A. Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45* (24), 3982–3985.
- (82) Dou, B.; Rickett, G. L.; Dupont, V.; Williams, P. T.; Chen, H.; Ding, Y.; Ghadiri, M. Steam reforming of crude glycerol with in situ CO₂ sorption. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (7), 2436–2442.
- (83) Boga, D. A.; Liu, F.; Bruijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M. Aqueous-phase reforming of crude glycerol: effect of impurities on hydrogen production. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (1), 134–143.
- (84) Pachapur, V. L.; Sarma, S. J.; Brar, S. K.; Le Bihan, Y.; Buelna, G.; Soccol, C. R. Evidence of metabolic shift on hydrogen, ethanol and 1,3-propanediol production from crude glycerol by nitrogen sparging under micro-aerobic conditions using co-culture of *Enterobacter aerogenes* and *Clostridium butyricum*. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40* (28), 8669–8676.
- (85) Nakagawa, Y.; Shinmi, Y.; Koso, S.; Tomishige, K. Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst. *J. Catal.* **2010**, *272* (2), 191–194.
- (86) Zhou, C.-H. (Clayton); Beltramini, J. N.; Fan, Y.-X.; Lu, G. Q. (Max). Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (3), 527–549.
- (87) Wang, K.; Hawley, M. C.; DeAthos, S. J. Conversion of Glycerol to 1,3-Propanediol via Selective Dehydroxylation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42* (13), 2913–2923.
- (88) Mu, Y.; Teng, H.; Zhang, D. J.; Wang, W.; Xiu, Z. L. Microbial production of 1,3-propanediol by *Klebsiella pneumoniae* using crude glycerol from biodiesel preparations. *Biotechnol. Lett.* **2006**, *28* (21), 1755–1759.
- (89) Hiremath, A.; Kannabiran, M.; Rangaswamy, V. 1,3-Propanediol production from crude glycerol from jatropha biodiesel process. *N. Biotechnol.* **2011**, *28* (1), 19–23.
- (90) Martin, A.; Armbruster, U.; Atia, H. Recent developments in dehydration of glycerol toward acrolein over heteropolyacids. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2012**, *114* (1), 10–23.
- (91) Neher, A.; Haas, T.; Arntz, D.; Klenk, H.; Girke, W. Process for the production of acrolein. US 5387720, 1995.
- (92) Pagliaro, M.; Rossi, M. Dehydration. In *Future of Glycerol. New Usages for a Versatile Raw Material*; RSC Green Chemistry Book Series, 2008; pp 54–64.
- (93) Tsukuda, E.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. *Catal. Commun.* **2007**, *8* (9), 1349–1353.
- (94) Hoyt, H. E.; Manninen, T. H. Production of acrolein from glycerol. US 2558520, 1951.
- (95) Ramayya, S.; Brittain, A.; DeAlmeida, C.; Mok, W.; Antal, M. J. J. Acid-catalysed dehydration supercritical water of alcohols in. *Fuel* **1987**, *66*, 1364–1371.
- (96) Cheng, L.; Liu, L.; Ye, X. P. Acrolein production from crude glycerol in sub- and super-critical water. *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.* **2013**, *90* (4), 601–610.
- (97) Katryniok, B.; Paul, S.; Bellière-Baca, V.; Rey, P.; Dumeignil, F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. *Green Chem.* **2010**, *12*, 2079–2098.
- (98) Rao, R.; Mysorekar, S. V.; Gurjar, M. K.; Yadav, J. S. Synthesis of (3R,4R)-1,5-hexadien-3,4-diol and its unsymmetrical derivatives: application to (R)-(+)- α -lipoic acid. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28* (19), 2183–2186.
- (99) Yadav, J. S.; Mysorekar Pawar, S. V. S. M.; Gurjar, M. K. Synthesis of (3R,4R)-1,2-divinylglycol and its unsymmetrical derivatives: An application to the synthesis of R-(+)-(α)-lipoic acid. *J. Carbohydr. Chem.* **1990**, *9* (2–3), 307–316.
- (100) Burke, S. D.; Sametz, G. M. Total Synthesis of 3-Deoxy-D- manno-2-octulosonic Acid (KDO) and 2-Deoxy- β -KDO. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 71–74.

- (101) Aravind, A.; Mohanty, S. K.; Pratap, T. V.; Baskaran, S. Regioselective cleavage of the bis-benzylidene acetal of D-mannitol under oxidative and reductive conditions: A new approach to C2-symmetric chiral ligands. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46* (17), 2965–2968.
- (102) Michaelis, S.; Blechert, S. Total Synthesis of (+)-Phomopsolide C by Ring-Size Selective Ring-Closing Metathesis/Cross-Metathesis. **2005**, *7* (24), 5513–5516.
- (103) Braun, R. A. Preparation of 4,5-Dihydrooxepine and 1,2-Divinylethylene Oxide. *J. Org. Chem.* **1963**, *313228*, 1383–1384.
- (104) Billamboz, M.; Legeay, J.; Hapiot, F.; Monflier, E.; Len, C. Novel Strategy for the Bis-Butenolide Synthesis via Ring-Closing Metathesis. *Synthesis (Stuttg.)*. **2011**, *44* (1), 137–143.
- (105) Sotto, N.; Cazorla, C.; Villette, C.; Billamboz, M.; Len, C. Toward the Sustainable Synthesis of Biosourced Divinylglycol from Glycerol. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (12), 6996–7003.
- (106) González, N.; Rodríguez, J.; Jiménez, C. Didemniserinolipids A-C, Unprecedented Serinolipids from the Tunicate *Didemnum* sp. *J. Org. Chem.* **1999**, No. 64, 5705–5707.
- (107) Mitchell, S. S.; Rhodes, D.; Bushman, F. D.; Faulkner, D. J. Cyclodidemniserinol trisulfate, a sulfated serinolipid from the Palauan ascidian *Didemnum guttatum* that inhibits HIV-1 integrase. *Org. Lett.* **2000**, *2* (11), 1605–1607.
- (108) Burke, S. D.; Müller, N.; Beaudry, C. M. Desymmetrization by ring-closing metathesis leading to 6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octanes: a new route for the synthesis of (+)-exo- and endo-brevicommin. *Org. Lett.* **1999**, *1* (11), 1827–1829.
- (109) Quinn, K. J.; Isaacs, A. K.; DeChristopher, B. A.; Szklarz, S. C.; Arvary, R. A. Asymmetric total synthesis of rollicosin. *Org. Lett.* **2005**, *7* (7), 1243–1245.
- (110) Quinn, K. J.; Isaacs, A. K.; Arvary, R. A. Concise total synthesis of (-)-muricatacin by tandem ring-closing/cross metathesis. *Org. Lett.* **2004**, *6* (23), 4143–4145.
- (111) Voight, E. A.; Rein, C.; Burke, S. D. Synthesis of sialic acids via desymmetrization by ring-closing metathesis. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (24), 8489–8499.
- (112) Kufner, U.; Schmidt, R. A Short Synthesis of d,l-exo-Brevicommin from Divinylglycol. *Synthesis (Stuttg.)*. **1985**, No. 11, 1060–1062.
- (113) Marvin, C. C.; Voight, E. A.; Burke, S. D. Synthesis of (+)-didemniserinolipid B via ketalization/ring-closing metathesis. *Org. Lett.* **2007**, *9* (26), 5357–5359.
- (114) Burke, S. D.; Voight, E. A. Formal synthesis of (+)-3-Deoxy-D-glycero-D-galacto-2-nonulosonic acid (KDN) via desymmetrization by ring-closing metathesis. *Org. Lett.* **2001**, *3* (2), 237–240.
- (115) Reinhardt, H. F. Air drying, film forming compositions. US 3055766, 1962.
- (116) Reinhardt, H. F. Coating compositions containing polyunsaturated bis-1,3-dioxolanes. US 3055766, 1969.
- (117) Braun, R. A. Coating compositions. US 3157525, 1964.
- (118) Bader, A. A.; Weiss, F. J. Process for preparing dichlorohexadienes. US 3925493, 1975.
- (119) Spangler, C. W.; McCoy, R. K.; Dembek, A. A.; Sapochak, L. S.; Gates, B. D. Preparation of p,p'-Disubstituted- α,ω -Diphenyl Polyenes. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, No. 1, 151–154.
- (120) Tona, R.; Häner, R. Synthesis and bioconjugation of diene-modified oligonucleotides. *Bioconjug. Chem.* **2005**, *16* (4), 837–842.
- (121) Shem, E. J. Crosslinked polyacrylic acid. US 5221722, 1993.
- (122) Montclair, R. Process for treating diarrhea with resins. US 3202577, 1965.
- (123) Robinson, J. R. Method of moisturizing tissue and composition. EP 0429156 B1, 1994.
- (124) Ch'Ng, H. S.; Park, H.; Kelly, P.; Robinson, J. R. Bioadhesive polymers as platforms for oral controlled drug delivery II: Synthesis and evaluation of some swelling, water-insoluble bioadhesive polymers. *J. Pharm. Sci.* **1985**, *74* (4), 399–405.
- (125) Trafton, P. E. L.; Crowley, A. P.; Stevens, R. L. Calcium polycarbophil-alginate controlled release composition and method. US 5110605 A, 1992.
- (126) Zhu, Z.; Zhai, Y.; Zhang, N.; Leng, D.; Ding, P. The development of polycarbophil as a bioadhesive material in pharmacy. *Asian J. Pharm. Sci.* **2013**, *8* (4), 218–227.
- (127) Saito, T.; Mizutani, F.; Iwanaga, Y.; Morikawa, K.; Kato, H. Laxative and anti-diarrheal activity of polycarbophil in mice and rats. *Jpn. J. Pharmacol.* **2002**, *89* (2), 133–141.
- (128) Clayton, A. B.; Chirila, T. V.; Lou, X. Hydrophilic Sponges based on 2-Hydroxyethyl Methacrylate. V. Effect of Crosslinking Agent Reactivity on Mechanical Properties. *Polym. Int.* **1997**, *44*, 201–207.
- (129) Chirila, T. V.; Hong, Y. Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone) hydrogels as vitreous substitutes: a rheological study. *Polym. Int.* **1998**, *46* (3), 183–195.
- (130) Lou, X.; Dalton, P. D.; Chirila, T. V. Hydrophilic sponges based on 2-hydroxyethyl methacrylate: Part VII: Modulation of sponge characteristics by changes in reactivity and hydrophilicity of crosslinking agents. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2000**, *11* (5), 319–325.
- (131) Braun, R. A. Copolymers of a vinyl substituted ethylene glycol. US 3157623, 1964.
- (132) Stogryn, E. L.; Passannante, A. J. Divinyl ethylene oxide. GB 1061019 A, 1963.
- (133) Stogryn, E. L.; Passannante, A. J. Preparation and polymerization of 1,2-divinyl ethylene oxide. US 3261819, 1966.
- (134) Bader, A.; Weiss, F. Hydroxy alkylene ethers of divinyl glycol. US 3714265, 1973.
- (135) Hoegger, E. F.; Wernitz, J. H. Polyurethanes produced from 1,2-divinyl ethylene glycol. US 3376266, 1968.
- (136) Michelin & Cie. Improvements. Methods of preparing elastomers of the polyurethane type. US 3100759, 1963.
- (137) Boussu, G.; Neuville, L.; Massoubre, J.-M. Linear polyurethane elastomers. US 3219633, 1965.
- (138) Kuhar, G. A. Method for making high temperature insulating compositions and said compositions. US 3699023, 1972.

Chapitre II :
Etude de la réactivité des fonctions
hydroxyles du DVG en
polycondensation et polyaddition

Table des matières

Introduction.....	63
I. Réaction de polytransestérification	64
I.1 Synthèse de polyesters à partir de DVG : influence du catalyseur.....	64
I.2 Synthèse de copolyesters à partir d'un mélange de diols	73
II. Post-modification des copolyesters par réaction thiol-ène	77
III. Synthèse de polyuréthanes à partir de DVG	82
Conclusion	86
Références.....	88
Partie expérimentale.....	89

Chapitre II: Etude de la réactivité des fonctions hydroxyles du DVG en polycondensation et polyaddition

Introduction

Le chapitre I a mis en évidence que le DVG est principalement utilisé comme agent réticulant de réseaux tridimensionnels par réaction de ses doubles liaisons, ou comme monomère fonctionnel apportant des doubles liaisons ou des fonctions alcool pendantes sur les chaînes polymères linéaires qui peuvent être post-fonctionnalisées. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier la polymérisation du DVG par réaction de polycondensation et polyaddition.

Dans une première partie, la synthèse par polytransestérification de polyesters biosourcés issus du DVG est développée qui permet d'évaluer la réactivité ce monomère et les propriétés que ce dernier apporte aux polymères. Nous avons affaire à un diol court possédant deux fonctions alcool secondaire, connues pour être de réactivité plus faible que celle des alcools primaires notamment dans les réactions d'estérification ou de transestérification.^{1,2} La littérature fait état d'exemples de synthèses de polyesters à partir de diols secondaires courts, en particulier le 2,3-butanediol. Ce dernier peut être obtenu par fermentation du glycérol. Dès 1950, Watson *et al.*³ ont décrit à partir du 2,3-butanediol la synthèse d'oligoesters de masses molaires comprises entre 450 à 2600 g/mol. Plus récemment, des polyesters biosourcés à base d'acide 2,5-furanedicarboxylique et de 2,3-butanediol ont également été synthétisés.⁴ Bien que la formation de cycles ait été démontrée, des polyesters de masses molaires relativement élevées allant jusqu'à 7000 g/mol ont été obtenus en fonction de la nature du catalyseur utilisé. Avérous *et al.*⁵ ont récemment étudié la cinétique d'estérification entre le 2,3-butanediol et le 1,4-butanediol avec l'acide adipique et ont décrit la synthèse de (co)polyesters à partir de ce mélange de diols. Comme attendu, le 1,4-butanediol réagit plus rapidement que le 2,3-butanediol. Néanmoins un des intérêts du 2,3-butanediol utilisé en co-monomère est qu'il apporte des groupes méthyle pendants permettant de moduler la cristallinité des polyesters.⁶

Enfin, dans une seconde partie de ce chapitre, la synthèse de polyuréthanes à partir de DVG sera étudiée. Dans la littérature, les polyols bio-sourcés utilisés pour la synthèse de

polyuréthanes sont principalement des acides gras. Ces derniers sont transformés en diol suivant leurs fonctionnalités, ils peuvent alors contenir des liaisons ester, éther ou thioéther.^{7,8} Concernant le DVG, comme expliqué dans le chapitre I, seuls trois brevets traitent de l'utilisation du DVG comme co-monomère pour la synthèse de polyuréthanes. Le but principal étant de d'incorporer des doubles liaisons pendantes dans la chaîne polymère afin d'améliorer les propriétés des polyuréthanes synthétisés et également de permettre une post-fonctionnalisation par réticulation par exemple.

I. Réaction de polytransestérification

I.1 Synthèse de polyesters à partir de DVG : influence du catalyseur

Afin d'étudier la réactivité des fonctions alcool du DVG, une série de polytransestérifications ont été réalisées avec deux diesters aliphatiques biosourcés et quatre catalyseurs différents (Schéma 1). Les diesters choisis sont les succinate de diméthyle (DMSu) et sébaçate de diméthyle (DMSe), issus de ressources renouvelables et commercialement disponibles. Le choix de ces diesters est aussi motivé par le souhait de varier la longueur de chaîne du diester aliphatique et d'évaluer les propriétés des polyesters correspondants. Quant aux catalyseurs, notre choix s'est porté sur le 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD), le méthanolate de sodium (MeONa) et le butoxyde et l'isopropoxyde de titane qui sont couramment utilisés dans la synthèse de polyester.^{12,13}

La polymérisation est réalisée en masse dans un tube Schlenk porté à 140°C sous vide dynamique, le tout pendant 24h. Dans ces conditions expérimentales, une perte de 30 à 40% de DVG a été notifiée. En effet, le DVG est légèrement volatile, son point d'ébullition étant de 125°C à 45 mmHg. Afin de compenser/limiter cette perte de DVG par évaporation, un léger excès de DVG (DVG:diester, 1,2:1) a été employé et une pré-polymérisation réalisée sous atmosphère inerte à 90°C pendant 1h. De plus les diesters ont été préférés aux diacides ou aux anhydrides car ils sont liquides et présentent un point de fusion plus bas, ce qui permet une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel à plus basse température.

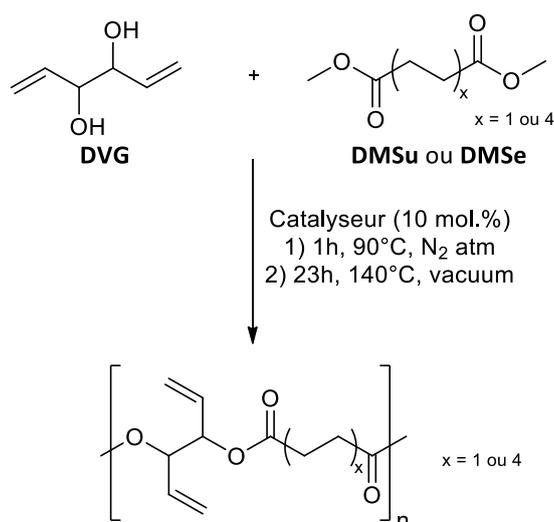


Schéma 1 : Réaction de polytransestérification du DVG avec DMSu ($x = 1$) ou DMSe ($x = 4$)

Le Tableau 1 rassemble les résultats de ces différentes polytransestérifications. Une première observation est que les masses molaires obtenues restent faibles quels que soient les catalyseurs et diesters utilisés. Dans la suite de ce chapitre, nous emploierons conversion du DVG pour la conversion des fonctions alcool du DVG et similairement de conversion du diester pour la conversion des fonctions esters du diester. La polymérisation a été suivie par RMN ¹H dans CDCl₃ et l'effet du catalyseur sur les conversions examiné. Les conversions sont calculées par RMN ¹H en intégrant le signal du méthyl du diester ou pour le DVG, en intégrant le signal des protons en alpha des fonctions alcool. Le TBD et le MeONa mènent à des conversions presque totales des diesters et totales du DVG, excepté avec le MeONa et le DMSu comme diester (Tableau 1, entrée 6). Les catalyseurs à base de titane s'avèrent inappropriés ; en effet, des faibles conversions de 23 et 50% sont obtenues avec DMSe, alors qu'avec DMSu, les polymères synthétisés sont insolubles dans les solvants usuels. Ces résultats peuvent être expliqués par une possible formation d'un complexe entre le diol et le métal du catalyseur, le titane, ce qui empêche la réaction d'avoir lieu. Cela a pu être démontré dans une étude menée par Gau *et al.*¹⁴ où les auteurs démontrent la formation d'un complexe entre un diol-1,2 et l'isopropoxyde de titane qui sert ensuite dans un système catalytique pour additionner le diéthyle de zinc sur des aldéhydes (Schéma 2).

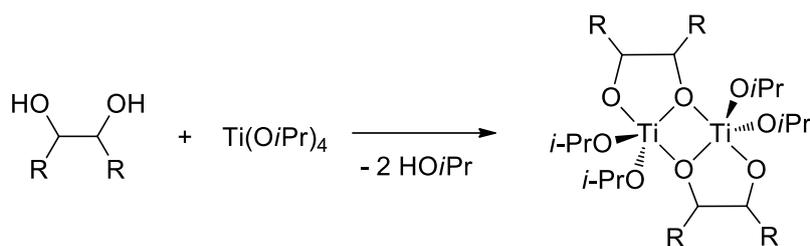


Schéma 2 : Structure potentielle du complexe formé entre un diol 1,2 et l'isopropoxyde de titane

Tableau 1 : Caractéristiques des polyesters synthétisés à partir du DVG et de DMSe ou DMSu en présence de différents catalyseurs

Entrées	Diester	Catalyst (10mol.%)	Conversion (%)		$M_n^{(a)}$ (g.mol ⁻¹)	\bar{D} (a)	$T_d^{5\%}$ (°C)	T_g (°C)	T_f (°C)
			DVG	Diester					
1		TBD	100	96	950	2	220	-39	-
2	DMSe	MeONa	100	100	1840	2	260	-54	-
3		Ti(OBu) ₄	41	23	500	1,2	97	-	-40,0
4		Ti(O ⁱ Pr) ₄	50	50	700	1,6	120	-	-37, -16
5		TBD	100	90	1200	1,2	199	-17	-
6	DMSu	MeONa	37	84	800	1,8	147	-47	-
7		Ti(OBu) ₄	(b)	(b)	(b)	(b)	88	-	-
8		Ti(O ⁱ Pr) ₄	(b)	(b)	(b)	(b)	88	-	-

(a) Mesuré par SEC dans le THF, calibrage standard au PS, (b) Polymère insoluble

Les spectres RMN ¹H des polyesters synthétisés à partir du DVG et du DMSe en présence des différents catalyseurs sont montrés Figure 1. Tout d'abord, nous pouvons noter un déplacement chimique de 5,81 à 5,74 ppm des pics correspondants aux protons a' de la double liaison du DVG, les protons c', en alpha des alcools, sont quant à eux déblindés de 4 à 5,35 ppm, ce qui confirme la réaction des fonctions alcool avec les fonctions ester. Lorsque MeONa est utilisé comme catalyseur (spectre (b), Figure 1), le pic des protons du méthyle (3,6 ppm) de DMSe disparaît presque totalement. De nouveaux pics à 4,2 ppm sont identifiables comme étant les protons des CH en alpha des fonctions alcool du DVG lorsque celui-ci se trouve en bout de la chaîne polymère. Dans tous les cas la stœchiométrie finale entre le DVG et le diester est observée confirmant la nécessité d'avoir un excès initial de 20% en DVG.

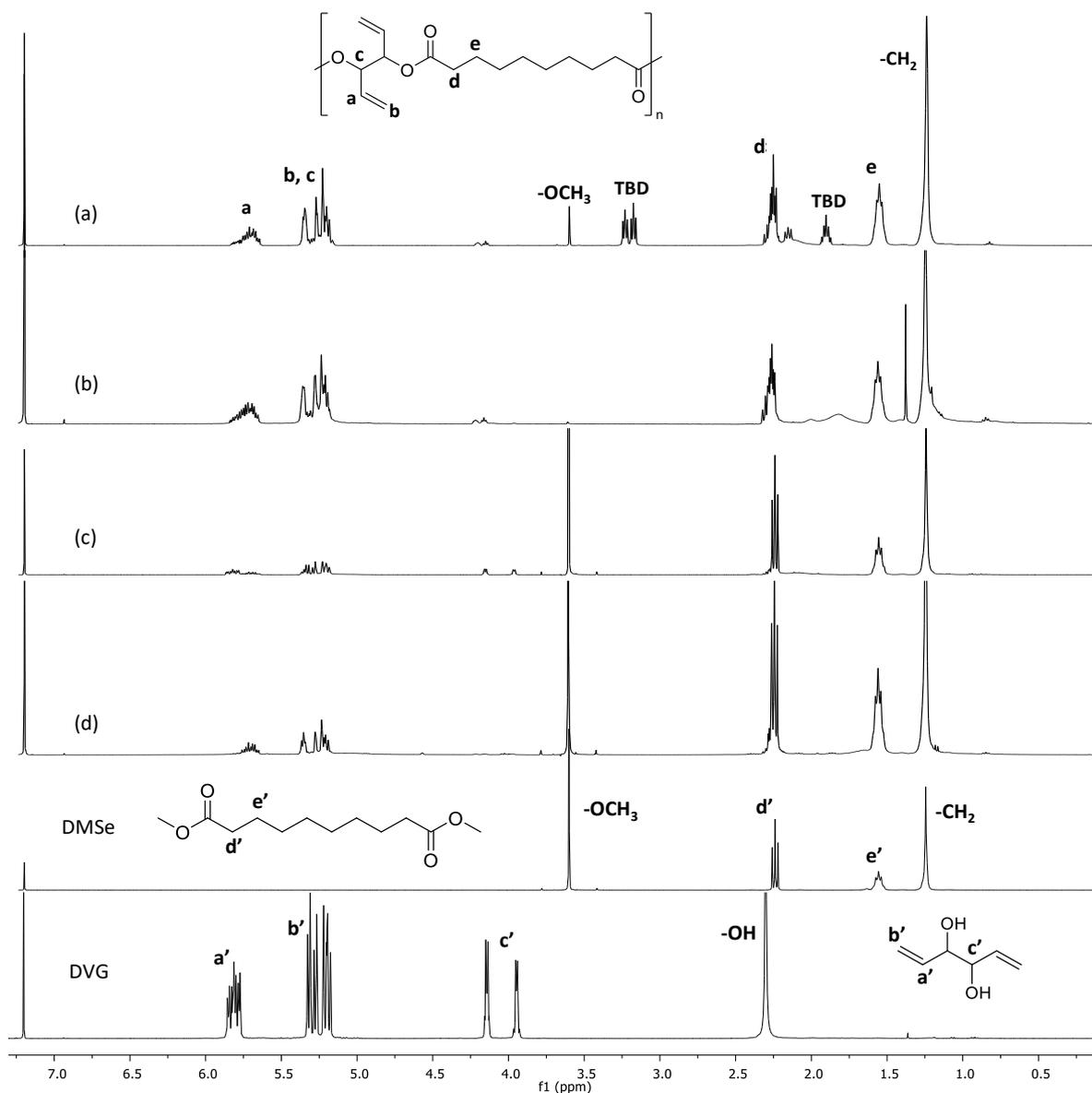


Figure 1 : Spectre ^1H du DVG, DMSe et des polyesters synthés dans CDCl_3 (Entrées 1-4, Tableau 1) ; catalyse par (a) TBD, (b) MeONa, (c) $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ et (d) $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$

Les polymères synthés avec le DMSu ont été analysés par FT-IR car les produits obtenus avec les catalyseurs au titane se sont avérés insolubles dans les solvants usuels. Sur la Figure 2, la disparition du signal des fonctions alcool à 3400 cm^{-1} est constatée lorsque le TBD ou MeONa sont utilisés comme catalyseur. Dans le cas des catalyseurs au titane, la présence d'un épaulement sur la bande des carbonyles (1750 cm^{-1}) et le déplacement de la bande des alcools vers les plus faibles nombres d'onde pourraient être dû à la formation du complexe entre les atomes de titane et les fonctions ester et alcool créant un réseau tridimensionnel.

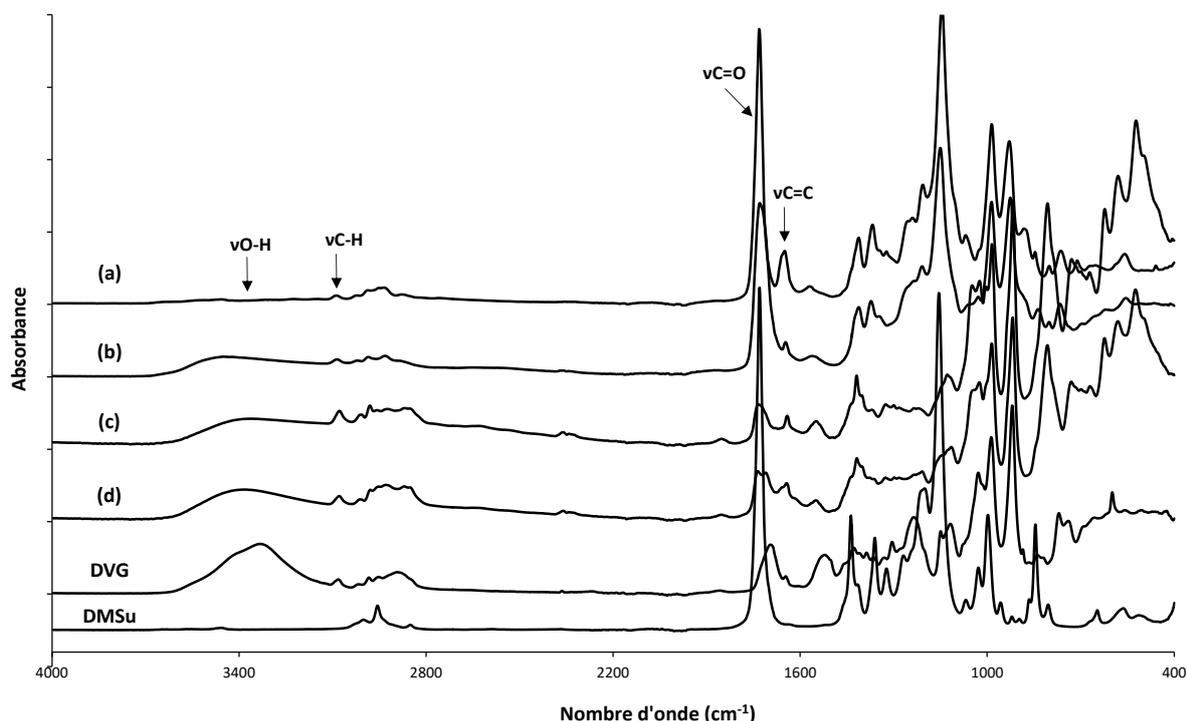


Figure 2 : Spectres IR des polyesters synthétisés à partir du DVG et du DMSu avec pour catalyseur (a) TBD, (b) MeONa, (c) $Ti(OBu)_4$ and (d) $Ti(O^iPr)_4$ (Entrées 5-8, Tableau 1)

Ces résultats confirment que le DVG a la même réactivité vis-à-vis des deux diesters selon les différents catalyseurs et que seuls des oligomères sont formés ; les M_n obtenues sont de 1840 g/mol avec le DMSu et 1200 g/mol avec le DMSu en utilisant MeONa qui semble être le catalyseur le plus efficace. Néanmoins les différentes analyses effectuées confirment la présence de doubles liaisons pendantes le long des chaînes de polyester. Par RMN 1H , les signaux caractéristiques des doubles liaisons sont toujours présents entre 5 et 5,5 ppm (Figure 1) et sur les spectres IR (Figure 2), les bandes caractéristiques des doubles liaisons sont observables à 1650 cm^{-1} ($C=C$, $\nu_{Csp^2-\nu_{Csp^2}}$) et 3050 cm^{-1} ($C=C-H$, ν_{Csp^2-H}).

Bien que seuls des oligomères soient formés, leurs propriétés thermiques ont été mesurées par ATG et DSC. Comme il était prévisible, la dégradation thermique ($T_d^{5\%}$) de ces polyesters diminue avec la masse molaire ; celle-ci varie de 88 à $260^\circ C$, les valeurs les plus élevées sont obtenues avec le DMSu ce qui est normal car il possède une chaîne carbonée plus longue que le DMSu. La température de transition vitreuse des polymères est mesurée lors de la seconde montée en température et varie entre -17 et $-54^\circ C$, tous les

polyesters sont amorphes sauf ceux synthétisés avec les catalyseurs au titane et le DMSe, où plusieurs températures de fusion sont observées.

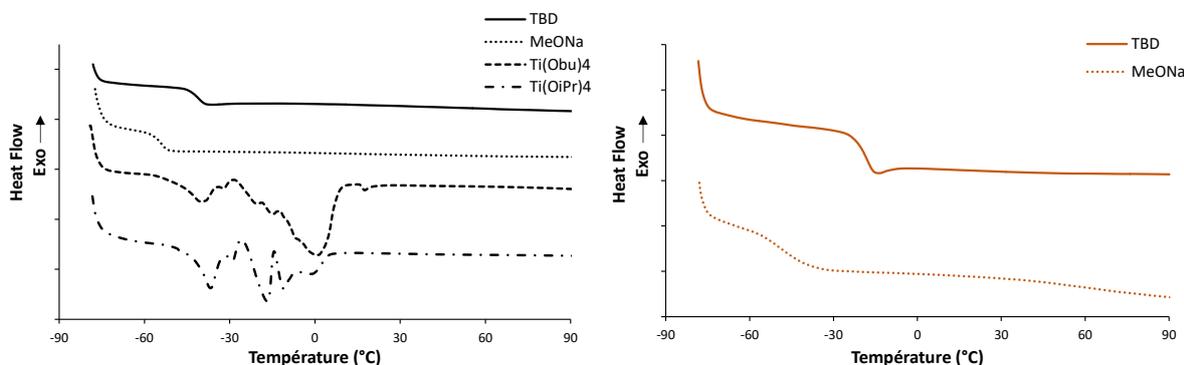


Figure 3 : Thermogrammes DSC ($10\text{ °C}/\text{min}^{-1}$) du second cycle des polyesters synthétisés à partir du DVG et des diester (DMSe ou DMSu) en fonction des catalyseurs

Afin de comprendre les raisons de l'obtention de polyesters de faible masse molaire, une nouvelle procédure de réaction a été mise en place. Le fait que le DVG ait une température d'ébullition basse et une faible réactivité due aux fonctions alcool secondaires, nous a conduits à augmenter le temps de pré-polymérisation en milieu fermé et à suivre la réaction au cours du temps par RMN ^1H pour déterminer si la seule formation de chaînes polyester de faibles masses provient d'une perte de DVG par distillation. De nouvelles conditions de transestérification, 17h de pré-polymérisation à 140 °C sous atmosphère inerte dans un tube Schlenk fermé, puis 7h à 160 °C sous vide dynamique afin d'évaporer le méthanol formé ont été testées avec le DMSu comme diester, toujours dans un ratio DVG :DMSu, 1,2 :1eq, et le TBD comme catalyseur car c'est celui qui permet d'atteindre des conversions totales en DVG et diester. Le suivi cinétique réalisé par RMN ^1H (Figure 4), permet de voir qu'après 1h, la réaction a débuté comme démontré par l'apparition de pics à 4,3ppm qui correspondent aux protons en alpha des fonctions alcool (**z**) lorsque le DVG se trouve en bout de chaîne. La réaction est lente mais le suivi cinétique montre qu'elle se déroule comme en témoignent le blindage des protons **a'** du DVG à 5,7ppm et le déblindage des protons **c'** du DVG de 4 à 5,3ppm (cadres oranges, Figure 4). Un déplacement des protons du DMSu est aussi observable au cours de la polymérisation (traits verts, Figure 4).

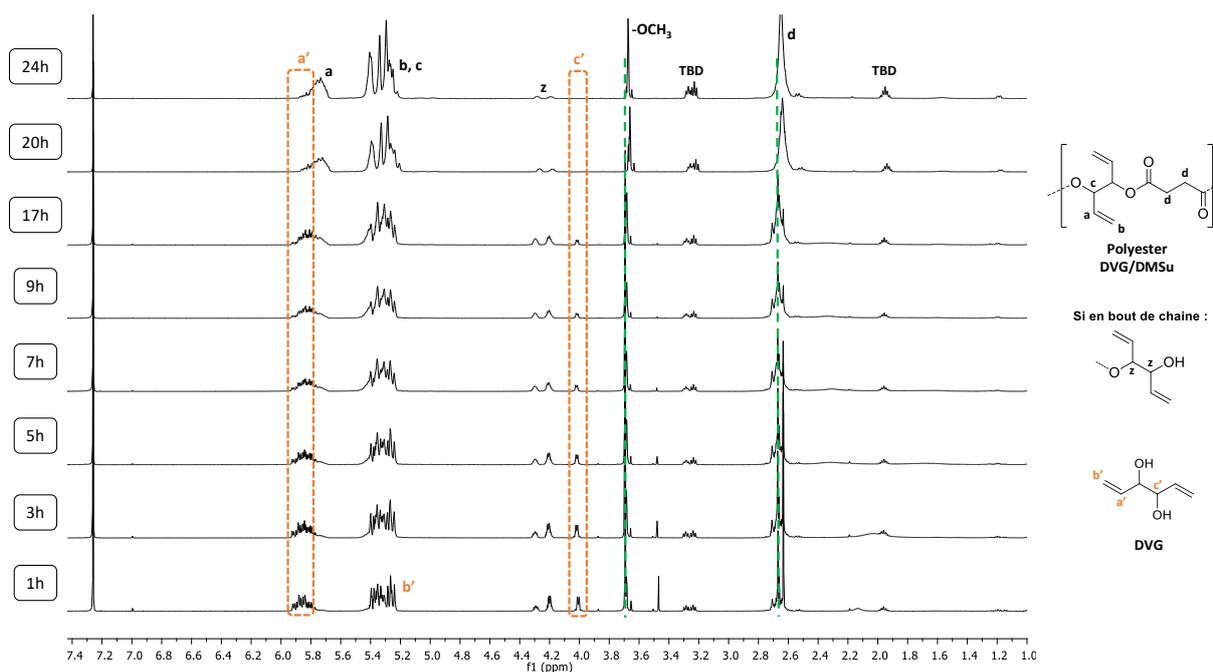


Figure 4 : Suivi cinétique par RMN ¹H dans le CDCl₃ de la polytransestérification du DVG avec le DMSu catalysée par le TBD

Après 24h de réaction, une conversion totale du DVG est obtenue et une conversion de 88% est calculée pour le DMSu en prenant le signal **d** des protons du DMSu comme référence à 4 puis en intégrant le pic du méthyle du DMSu. Mais malgré la nouvelle procédure utilisée, la masse molaire du polyester obtenu n'a pas pu être augmentée ; $M_n = 900$ g/mol pour une dispersité de 1,6. La Figure 5 montre le profil typique des chromatogrammes des polyesters obtenus.

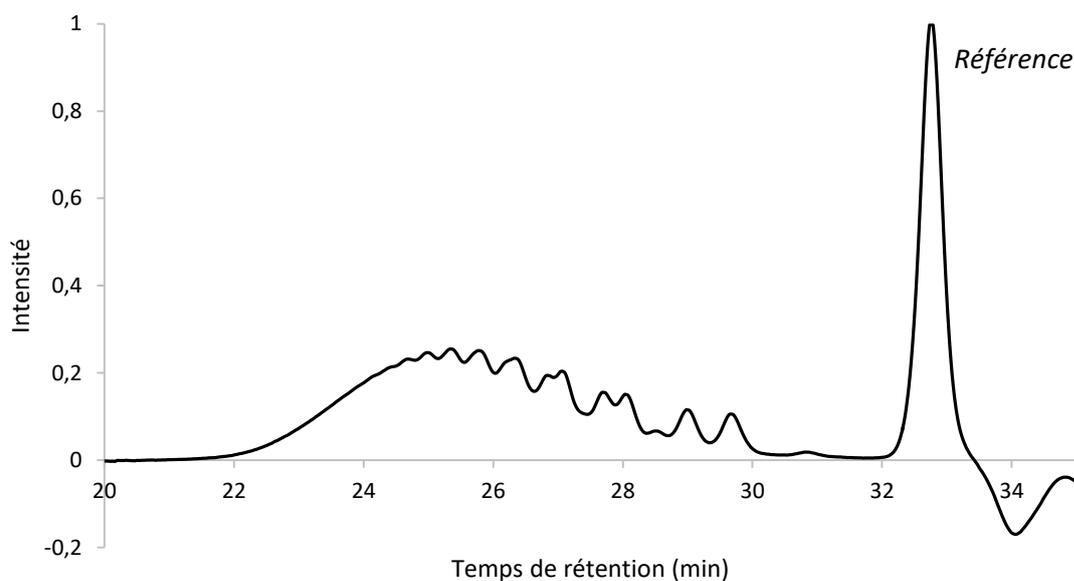


Figure 5 : Exemple d'un chromatogramme SEC dans le THF (calibrage standard polystyrène) d'un polyester synthétisé à partir du DVG avec le DMSu et le TBD

Ces informations mènent à penser que des réactions secondaires ont possiblement lieu telle que la formation de cycles limitant les masses molaires obtenues. Pour investiguer cette voie, des analyses MALDI-TOF ont été effectuées, comme indiqué Figure 6 ci-dessous. Sur ces analyses, une population d'oligomères en accord avec les masses molaires calculées par SEC est identifiable. L'hypothèse de la possible formation de cycles a été écartée car aucun pic caractéristique de cycles n'est observé ; par exemple l'unité de répétition du polyester DVG/DMSu est égale à 280 g/mol et aucun pic n'est détecté à 560 ou 840 g/mol ce qui correspondrait à des macrocycles. Une seconde population de masse correspondante aux polyesters analysés est aussi présente mais celle-ci n'a pas pu être identifiée. Dans le cas du DMSu ((a), Figure 6), une perte de 74 g/mol est observable par rapport aux pics attribués au polyester alors qu'avec le DMSu ((b), Figure 6), cette seconde population montre un écart de +40 g/mol. Malgré, nos tentatives d'interprétations et d'analyse, cette seconde population n'a pu être identifiée. Une explication pouvant justifier la formation de cette seconde population et, en conséquence, l'incapacité de former des chaînes polyester de masse molaire élevée, pourrait être une réaction de réarrangement du DVG au cours de la réaction ou au cours de l'analyse de spectrométrie de masse. Pour vérifier cela, des réactions modèles ont été effectuées. Afin de déterminer si la température ou le catalyseur étaient en cause, le DVG a été chauffé à 140°C avec et

sans TBD (2mol.%) pendant 24h dans un milieu fermé, L'analyse par RMN 1H n'a rien révélé et le spectre du DVG intact a été obtenu.

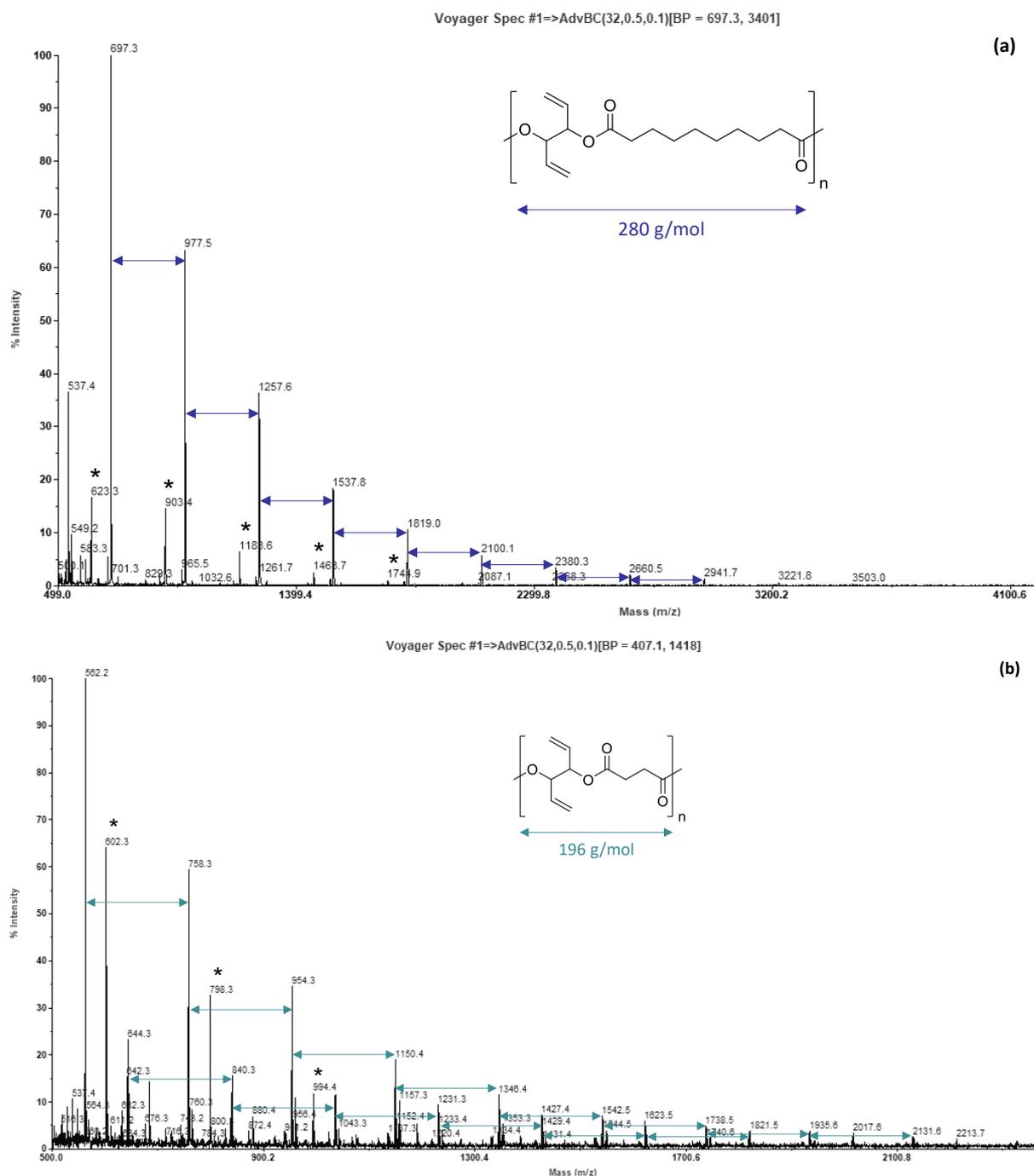


Figure 6 : MALDI-TOF sur une matrice DTCB des polyesters du DVG avec (a) DMSe et (b) DMSu, * population inconnue (entrées 2 et 5, Tableau 1)

Ensuite, une réaction de transestérification avec un mono-ester (l'undécanoate de méthyle) a été menée et la molécule finale désirée a été obtenue sans produit secondaire. Le DVG a alors été analysé par EI (impact électronique) et son spectre montre qu'il se

décompose en trois composés majoritaires ayant pour masses, 73, 129 et 187 g/mol (Figure 7). Ces différentes analyses démontrent que ces populations inconnues détectées par MALDI-TOF se formeraient au cours de l'analyse et non pendant la réaction.

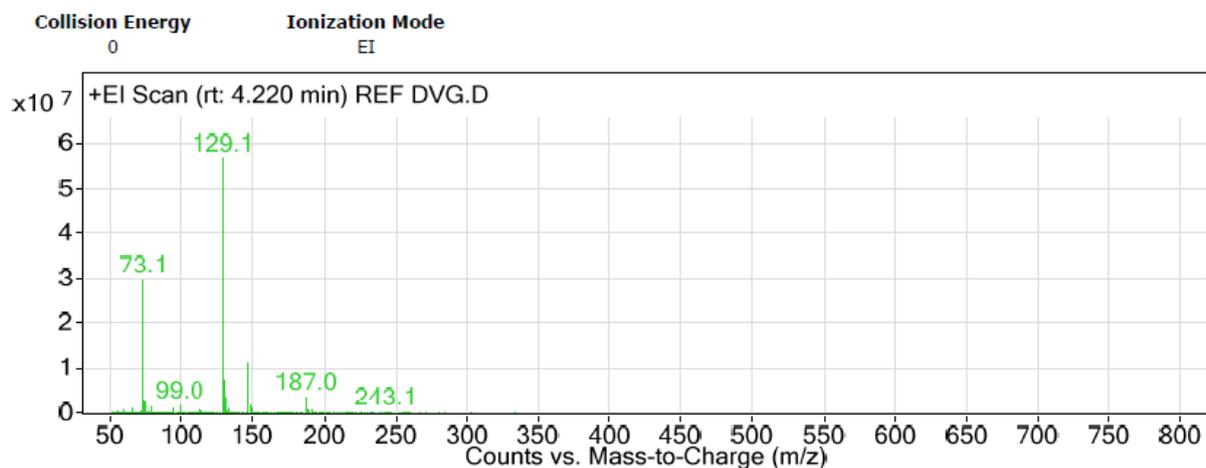


Figure 7 : Analyse EI du DVG

Ces premiers résultats ont mis en évidence la réactivité du DVG en réaction de polytransestérification mais également certaines limitations. Comme attendu, les alcools secondaires sont peu réactifs et ne permettent pas d'obtenir des polyesters de masse molaire élevée. Le TBD et le MeONa sont les meilleurs catalyseurs pour cette polymérisation contrairement aux catalyseurs au titane. Les analyses MALDI-TOF font également apparaître la présence d'une seconde population résultant de réactions secondaires au cours de l'analyse que nous n'avons pas pu identifier. En dépit de ces données, des oligoesters biosourcés possédant des doubles liaisons pendantes ont pu être synthétisés à partir du DVG !

I.2 Synthèse de copolyesters à partir d'un mélange de diols

Dans le but de contrebalancer la faible réactivité du DVG vis-à-vis des réactions de transestérification, le DVG a été utilisé comme co-monomère (co-diol) en faisant varier le taux de différents diols (DVG employé entre 30 et 70 mol.%). L'objectif est d'étudier la capacité du DVG à s'incorporer dans les chaînes de copolymères et d'évaluer son effet sur les propriétés thermomécaniques des copolyesters formés. Pour cela, le DMSu ou le DMSe ont été conservés comme diesters ainsi que le TBD comme catalyseur. Le 1,3-propanediol (1,3-PD) ou le 1,12-dodécanediol (1,12-DD) ont été utilisés comme co-diols avec le DVG (Figure 8). A noter que ces diols sont tous biosourcés ; comme expliqué dans le chapitre I,

le 1,3-PD peut être obtenu par la fermentation du glycérol et le 1,12-DD peut être obtenu à partir de la subérine qui est le constituant principal du liège.¹⁵ La procédure de copolymérisation choisie est la dernière étudiée avec une pré-polymérisation durant 17h à 140°C dans un milieu fermé puis évaporation du MeOH formé à 160°C durant 7h et un rapport diols :diester de 1,1 :1eq (Schéma 3).

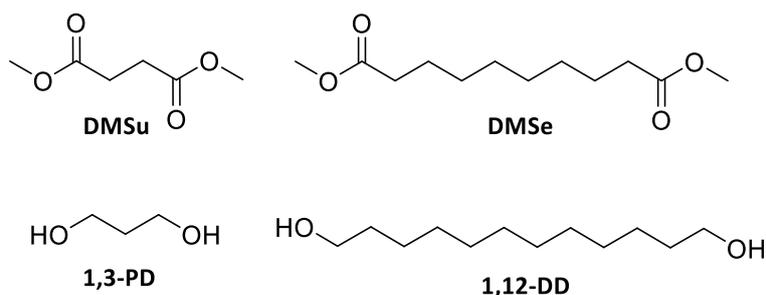


Figure 8 : Co-monomères utilisés lors de la réaction de polytransestérification du DVG

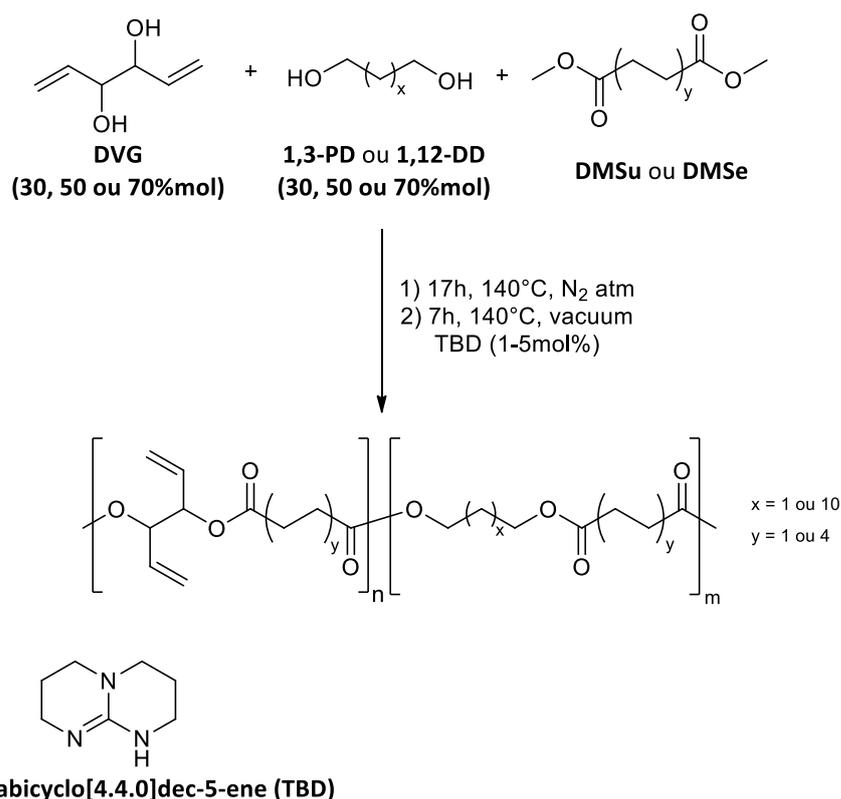


Schéma 3 : Copolytransestérification du DVG avec le 1,3-PD ou le 1,12-DD et le DMSu ou le DMSe comme diester en présence de TBD comme catalyseur

Dans un premier temps, la recherche de la concentration minimale utile en catalyseur a été réalisée car ces nouveaux copolyesters formés ont une solubilité qui ne permet pas de les purifier et ainsi d'éliminer les traces de TBD restant. Dans cet objectif, trois tests de

polymérisation ont été faits avec 1, 2 et 5 mol.% de TBD, dans le cas de la polymérisation du DVG avec le 1,3-PD (30/70 mol.%) et le DMSu, avec un ratio diol :diester, 1,1 :1eq. Les résultats (Tableau 2) montrent que le taux d'incorporation du DVG n'est pas total et atteint un maximum de 21mol.%, quelle que soit la quantité de TBD utilisée et que sa conversion atteint un maximum de 58%. Au contraire, le 1,3-PD s'incorpore parfaitement et sa conversion est totale. Pour le DMSu, une conversion maximale de 88% est obtenue en utilisant 2mol.% de TBD. A l'instar des résultats précédents, seuls des oligomères sont formés indépendamment de la concentration en catalyseur. Comme attendu, la $T_d^{5\%}$ augmente également avec l'augmentation de la masse molaire pour atteindre un maximum à 181°C ; la T_g mesurée par DSC reste dans la même gamme à environ -40°C.

Tableau 2 : Caractéristiques des copolyesters synthétisés à partir du DVG avec 1,3-PD comme co-diols et le DMSu : Etude de la quantité de TBD

TBD (mol.%)	Taux DVG/1,3-PD (mol.%)	Conversion (%)			Composition finale DVG/1,3-PD (mol.%)	$M_n^{(a)}$ (g.mol ⁻¹)	$D^{(a)}$	$T_d^{5\%}$ (°C)	T_g (°C)
		DVG	1,3- PD	DMSu					
1		55	100	63	21/79	800	1,3	109	-51
2	30/70	58	100	88	21/79	1200	1,3	181	-40
5		53	96	72	20/33	1100	1,3	136	-40

(a) Mesuré par SEC dans le THF, calibrage standard au PS

A l'issue de ces premiers essais, il a été décidé de conserver le TBD comme catalyseur à la concentration de 2mol.% dans la suite de l'étude. Différents taux de diols ont été testés entre 30 et 70mol.% avec les deux co-diols et diesters (Tableau 3). Dans le cas du DMSu comme diester, plus la quantité de DVG augmente, plus celui-ci s'incorpore mieux dans les chaînes mais jamais totalement. Par exemple lorsque 30mol.% de DVG sont introduits, seuls 20mol.% sont réellement incorporés, alors qu'avec un ratio de 70mol.%, une incorporation de 67mol.% est obtenue. D'un autre côté, lorsqu'une grande quantité de DVG est incorporée dans le polymère, la masse molaire du copolymère, M_n , diminue drastiquement. Les copolyesters synthétisés avec le 1,12-DD sont semi-cristallins avec des T_g autour de la température ambiante et plusieurs T_f ; montrant une hétérogénéité de composition des chaînes. Avec le co-diols court, 1,3-PD, les copolyesters formés sont tous amorphes avec une T_g entre -52 et -40°C.

Les polymérisations réalisées avec le DMSe en tant que diester font état de résultats semblables bien que les taux de DVG incorporé calculés par RMN se révèlent moins élevés. De façon corollaire, les masses molaires obtenues sont un peu plus élevées.

Tableau 3 : Caractéristiques des copolyesters synthétisés à partir du DVG avec un co-diol (1,3-PD ou 1,12-DD) et un diester (DMSu ou DMSe) catalysés par le TBD (2mol.%)

Diester [Diol]	Taux DVG/Diol (mol.%)	Conversion (%)			Taux final DVG/Diol (mol.%)	M _n ^(a) (g/mol)	Đ ^(a)	T _d ^{5%} (°C)	T _g (°C)	T _f (°C)
		DVG	Diol	Diester						
DMSu [1,3-PD]	0/100	-	98	88	-	2000	1,4	140	-48	-
	30/70	58	100	88	20/80	1200	1,3	181	-40	-
	50/50	59	96	91	43/57	620	1,3	137	-52	-
	70/30	74	95	64	67/33	650	1,3	132	-48	-
DMSu [1,12-DD]	0/100	-	98	100	-	3600	1,9	281	-	75
	30/70	100	75	89	12/88	2800	1,7	109	26	67
	50/50	21	92	77	49/51	970	1,3	78	17	55, 59
	70/30	40	99	72	59/41	430	1,6	95	10	-14, 35, 43
DMSe [1,3-PD]	0/100	-	100	80	-	1900	1,3	166	<i>nd</i>	<i>nd</i>
	30/70	50	95	72	21/79	1000	1,2	124	-44	15, 33
	50/50	40	95	43	29/71	630	1,5	132	-47	13, 29
	70/30	77	99	56	50/50	630	1,4	124	-48	-13, -9, -4
DMSe [1,12-DD]	0/100	-	100	100	-	6700	1,8	254	50	80
	30/70	<i>nd</i>	100	95	4/96	3300 ^(b)	2 ^(b)	269	<i>nd</i>	76
	50/50	100	100	53	32/68	1450 ^(b)	1,8 ^(b)	150	<i>nd</i>	31, 61, 66
	70/30	100	100	63	58/42	1000 ^(b)	1,7 ^(b)	158	<i>nd</i>	27, 47

(a) Mesuré par SEC dans le THF, calibrage standard au PS (b) Mesuré par SEC dans le CHCl₃, calibrage standard au PS, *nd* = non déterminé

Deux exemples de RMN ¹H sont présentés ci-dessous (Figure 9). Le premier spectre est un copolyester synthétisé à partir du mélange DVG/1,3-PD (30/70) et le DMSu, le second présente un copolyester issu du mélange DVG/1,12-DD (50/50) et le DMSe. Sur chaque spectre, tous les pics peuvent être attribués, ainsi les pics des protons x, y et z permettent de déterminer la nature les extrémités de chaînes. Pour le copolyester avec le DMSu, les bouts de chaîne sont partagés entre le DVG et le 1,3-PD alors que pour le copolyester avec le DMSe, le 1,12-DD est totalement incorporé dans la chaîne et n'est pas présent comme

bout de chaîne, cela montre que l'alcool primaire du 1,12-DD réagit plus rapidement avec le diester.

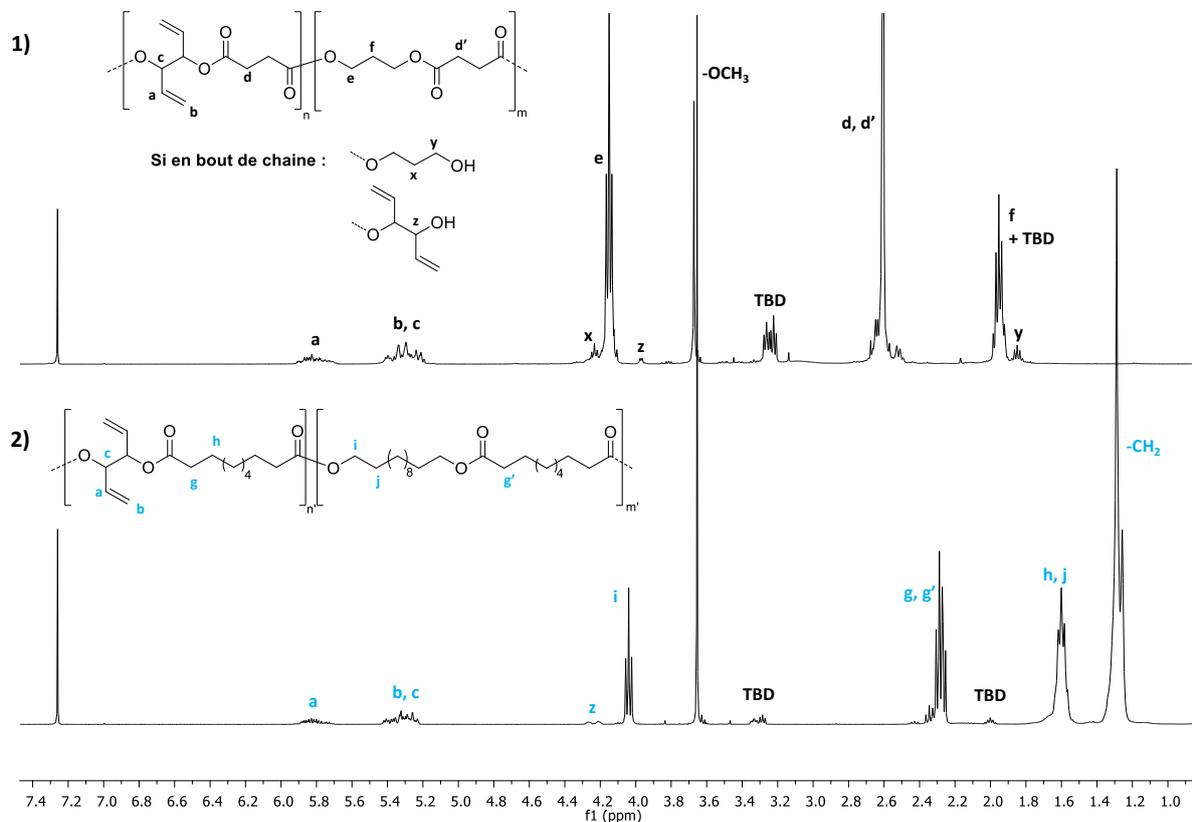


Figure 9 : Spectre RMN ¹H dans CDCl₃, 1) DVG/1,3-PD/DMSu (30/70), 2) DVG/1,12-DD/DMSu (50/50)

Malgré une bonne incorporation du DVG jusqu'à 67 mol.% dans des copolyesters, celui-ci a un fort impact sur les masses molaires qui à l'instar des homo-polyesters restent dans la gamme des oligomères de 430 à 3300 g/mol. De plus, la réactivité des alcools secondaires étant plus faible que celle des alcools primaires, le DVG se retrouve généralement en bout de chaîne.

II. Post-modification des copolyesters par réaction thiol-ène

Les différents polymères synthétisés à partir du DVG possèdent des doubles liaisons pendantes ce qui présente l'avantage de pouvoir les post-fonctionnaliser. L'une des voies étudiées ici est la réaction thiol-ène avec trois dithiols aliphatiques et un tétrathiol afin de réticuler ces polyesters (Figure 10). La réaction est amorcée par le 2,2-diméthoxy-2-

phénylacétophénone (DMPA) puis exposé 1h sous une lampe UV à une puissance de 65 mW/cm² utilisant un filtre à 365nm (Schéma 4).

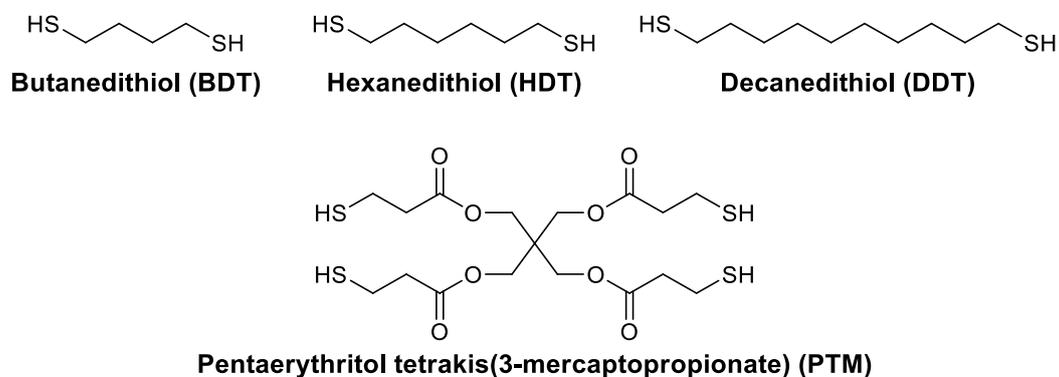


Figure 10 : Structure des thiols utilisés pour la réaction thiol-ène sur les copolyesters

Pour cette réaction de post-fonctionnalisation, le polymère choisi est un copolyester issu du mélange réactionnel DVG/1,3-PD (30/70mol.%)/DMSu. Il a été sélectionné car le taux d'incorporation du DVG est correct (20mol.% calculée par RMN) et le polyester de masse molaire correcte 1200 g/mol, présente de bonnes propriétés thermiques ($T_d^{5\%} = 181^\circ\text{C}$ et $T_g = -40^\circ\text{C}$).

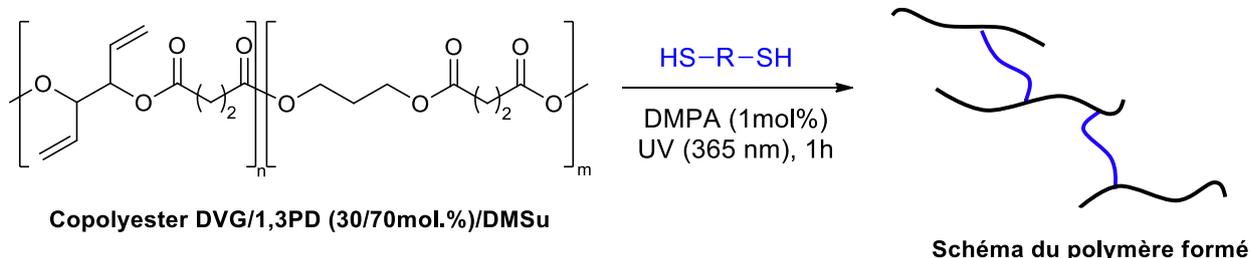


Schéma 4 : Couplage thiol-ène sur un copolyester DVG/1,3-PD (30/70mol.%)/DMSu

Les résultats des polymérisations sont résumés dans le Tableau 4. Les polymères obtenus après réaction avec un dithiol (rapport 1 :1eq entre les fonctions -SH et C=C) s'avèrent solubles et peuvent être analysés par RMN et SEC. Des premières informations après 1h réaction sont données visuellement sur ces polymères (entrées 2-4, Tableau 4) ; leur couleur passe de brun à jaune et la viscosité augmente. Les spectres RMN ¹H (Figure 11) montrent une disparition complète des pics de la double liaison entre 5 et 6 ppm et l'apparition de nouveaux pics entre 1,3 et 2,5 ppm correspondant aux protons de la chaîne carbonée des différents dithiols. Plus précisément, le pic à 2,5 ppm correspond également aux protons b' en alpha du soufre et le pic à 1,6 ppm contient aussi les protons a' du DVG

après réaction avec le dithiol. Un zoom de la zone entre 4,95 et 5,20 ppm, permet d'observer les pics caractéristiques des protons en alpha des oxygènes du DVG (Figure 11).

Tableau 4 : Caractéristiques des polymères obtenus par réaction thiol-ène sur un copolyester DVG/1,3-PD(30/70)/DMSu

Entrée	Di-thiol	T _d ^{5%} (°C)	T _g (°C)	M _n (g.mol ⁻¹) ^(a)	Đ ^(a)	Taux	Partie
						de gonflement (%) ^(b)	soluble (%) ^(b)
						THF [H ₂ O]	THF [H ₂ O]
1	∅	181	-40	1200	1,3	-	-
2	BDT	91	-50	1500	2,6	-	-
3	HDT	110	-55	1500	2,9	-	-
4	DDT	129	-49	1400	3,3	-	-
5	PTM	162	-30	-	-	17 [45]	3 [6]

(a) Mesuré par SEC dans le THF, calibrage standard au PS, (b) Moyenne calculée sur trois échantillons immergés dans le solvant pendant 24h, puis séchés sous vide pendant une nuit.

Pour confirmer la réaction totale des doubles liaisons, les polymères ont été analysés par IR (Figure 12) où les bandes caractéristiques de la double liaison ont pratiquement disparu ; de plus, la présence de thiol libre n'est pas observée comme un signal vers 2400 cm⁻¹ pourrait l'indiquer. Ces polymères ont pu aussi être analysés par SEC dans le THF qui fait apparaître une légère augmentation de la masse molaire, de 1200 g/mol à 1500 g/mol et de la dispersité entre 2,6 et 3,3. Une diminution de 10 à 15°C de la T_g est également observée par DSC ce qui confirme l'incorporation des motifs dithiol dans le polyester. A l'évidence, la solubilité de ces polymères démontre que le point de gel n'est pas atteint (pas de réticulation) mais que seulement une (faible) extension de chaîne polymère a été réalisée. En effet, le nombre de doubles liaisons par chaîne de polymère peut être estimé à 3 (Equation 1), ce qui n'est pas suffisant pour permettre la réticulation complète du système.

$$M_{diol} = xM_{1,3-PD} + (1-x)M_{DVG} = 0,80 \times 76 + 0,20 \times 114,14 = 83,63 \text{ g/mol}$$

$$M_{ur} = M_{DMSu} + M_{diol} - (2 \times M_{MeOH}) = 146,14 + 83,63 - 64 = 165,77 \text{ g/mol}$$

$$Xn = \frac{M_n}{M_{ur}} = \frac{1200}{165,77} = 7,24 \text{ donc } f_{dl} = [DPn \times (1-x)] \times 2 = 2,9$$

Equation 1 : Calcul détaillé de la fonctionnalité en double liaison (f_{dl}) du copolyester DVG/1,-PD (30/70mol.%)/DMSu

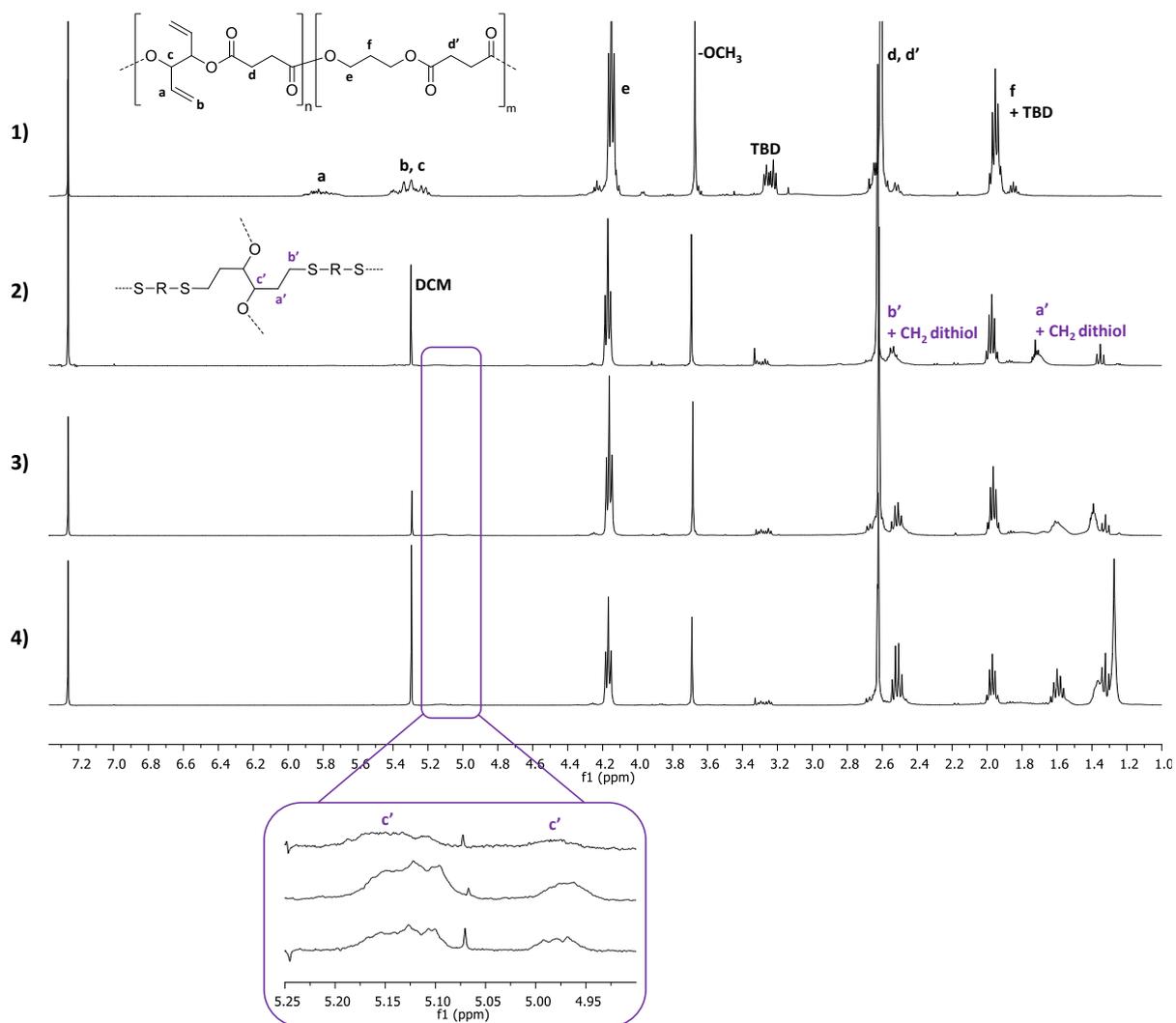


Figure 11 : Spectres RMN ¹H dans CDCl₃ du 1) copolyester avant post-fonctionnalisation et des polymères obtenus après réaction thiol-ène avec 2) BDT, 3) BDT et 4) DDT

Dans un second temps, le même polyester a été post-fonctionnalisé avec un tétrathiol (PTM, Figure 10) en suivant la même procédure que précédemment. Après réaction, un polymère insoluble est obtenu ; cela indique qu'un réseau a été formé. Pour confirmer la

formation du réseau 3D, des tests de gonflement ont été réalisés dans le THF et dans l'eau durant 24h. La fraction soluble n'excède pas 6% en accord avec la réaction de réticulation. Par ailleurs, les taux de gonflement restent faibles, mais sont plus élevés dans l'eau que dans le THF, à savoir 45% et 17%, respectivement. Cette différence peut s'expliquer par la formation de liaisons hydrogène entre les groupements carbonyle du copolyester et les molécules d'eau. Par analyse FT-IR (Figure 12), le pic d'absorbance de la liaison C=C est encore présent mais aucun pic de thiol libre n'est observé vers 2500-2600 cm^{-1} ce qui montre que le DVG n'a pas complètement réagi et que les quantités calculées n'ont pas permis une réticulation complète. L'analyse DSC fait apparaître une augmentation de 10°C de la Tg par rapport au polyester de départ, en accord avec la formation d'un réseau 3D.

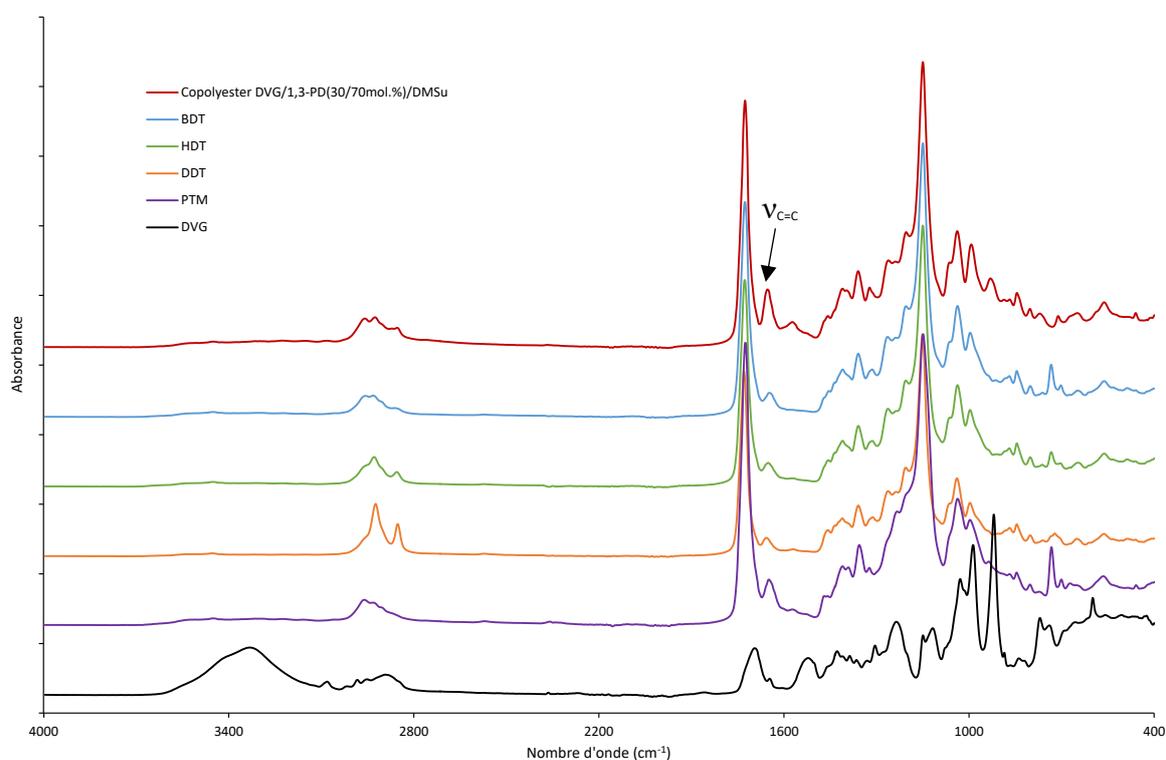


Figure 12 : Spectres infra-rouge du copolyester et des polymères obtenus après post-fonctionnalisation par réaction thiol-ène avec les dithiols (BDT, HDT, NDT) et le tétra-thiol PTM

Cette étude montre qu'il est possible de post-fonctionnaliser les doubles liaisons pendantes des copolyesters synthétisés précédemment. Comme expliqué, les polymères possèdent environ 1,5 unités DVG dans la chaîne, à cause de cela la réticulation par addition thiol-ène avec un dithiol n'est pas possible lorsque les réactifs sont mis à la stœchiométrie et seul une extension de chaîne est constatée. Mais lorsque la réaction est effectuée avec un tétrathiol (PTM), celui-ci apporte plus de nœuds de réticulation donc un

réseau est formé avec le copolyester post-fonctionnalisé et les fractions solubles dans le THF ou dans l'eau restent faibles (bien que des doubles liaisons soient encore détectées par IR).

III. Synthèse de polyuréthanes à partir de DVG

Comme montré dans le chapitre I, l'utilisation de DVG en chimie des polyuréthanes a déjà été étudiée, celui-ci servant principalement à apporter des doubles liaisons pendantes dans les chaînes polymères dans un but de post-réticulation. Mais aucune information sur son degré d'incorporation et les masses molaires obtenues n'est renseignée. Dans notre cas, nous avons voulu tester la réactivité du DVG comme monomère principal avec différents diisocyanates couramment utilisés. Quatre diisocyanates ont été sélectionnés, deux cycliques et deux aliphatiques (Figure 13). La réaction a été effectuée à la stœchiométrie (-OH :NCO, 1 :1eq) en masse, sans solvant, à 80°C durant 4h. Les réactions ont été testées sans ou en présence de dibutyl dilaurate d'étain (DBTDL) employé comme catalyseur.

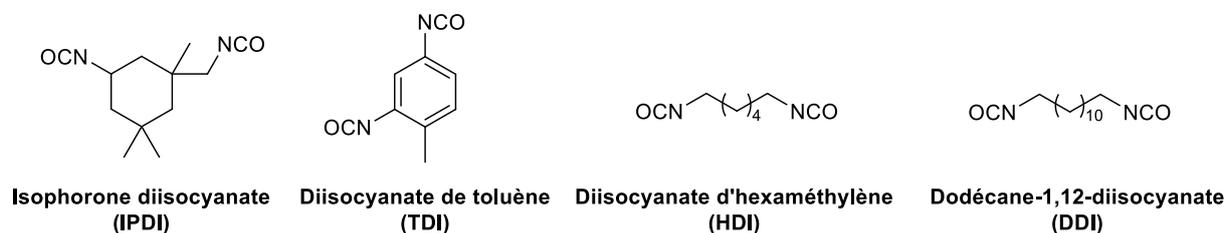


Figure 13 : Diisocyanates utilisés pour la synthèse de polyuréthanes

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5. L'emploi de catalyseur s'avère nécessaire à l'exception du cas où le TDI est employé comme co-monomère. Cependant une masse molaire plus basse est obtenue de 1100g/mol contre 3000g/mol avec le catalyseur. Dans le cas de l'IPDI et du TDI utilisés comme diisocyanates, les polymères formés ont pu être analysés par SEC et RMN ¹H. On observe que les valeurs de M_n restent faibles et que seuls des oligomères sont formés comme dans le cas des polyesters. Cela s'explique toujours par la faible réactivité des fonctions alcool secondaires confirmant l'idée qu'il est préférable d'utiliser le DVG comme co-monomère. La RMN confirme pourtant la conversion totale du DVG car les signaux des protons en alpha de l'alcool se

sont totalement déplacés de 4 à 5,3 ppm mais des signaux à 4,4 ppm (**c'**) montrent aussi la présence du DVG en bout de chaîne à 8% avec l'IPDI et 28% avec le TDI (Figure 14).

Tableau 5 : Caractéristiques des polyuréthanes synthétisés à partir du DVG

Conditions	Diisocyanate	Catalyseur (0,1% <i>m</i>)	T _d ^{5%} (°C)	T _g (°C)	T _f (°C)	M _n ^(a) (g.mol ⁻¹)	Đ ^(a)
Sans solvant 80°C, 4h	IPDI	DBTDL	229	71	9	1600	1,6
		x	Pas de polymérisation				
	TDI	DBTDL	217	91	-	3000	2,4
		x	192	91	-	1100	1,3
	HDI	DBTDL	220	54	125	(b)	(b)
		x	Pas de polymérisation				
	DDI	DBTDL	228	29	112	(b)	(b)
		x	Pas de polymérisation				

(a) Mesuré par SEC dans le THF, calibrage standard au PS, (b) Polymère insoluble

Dans le cas des diisocyanates aliphatiques (HDI et DDI), les polymères formés sont des solides insolubles dans les solvants communs (CDCl₃, DMSO, THF, DCM, cyclohexane...) pour être analysés. Les diisocyanates aliphatiques autorisent de la mobilité aux chaînes polymères, donc des liaisons H intra et intermoléculaires peuvent expliquer cette insolubilité et rendent le polymère rigide. Cette insolubilité peut aussi indiquer de hautes masses molaires.

L'analyse par FTIR des quatre polyuréthanes synthétisés à partir du DVG (Figure 15) permet d'observer la présence des bandes caractéristiques de la double liaison du DVG à 3080 et 1640 cm⁻¹. Les bandes correspondants à la liaison uréthane sont également visibles à 3310 cm⁻¹ qui est la vibration de la liaison N-H et se situe au même niveau que le signal des -OH mais celle-ci est plus étroite. Les signaux à 1530 cm⁻¹ correspondant à l'élongation de la liaison N-H et à 1691 cm⁻¹ à l'élongation du carbonyle confirment également la présence de la liaison uréthane. De plus, la bande caractéristique de la fonction isocyanate vers 2260 cm⁻¹ a totalement disparu.

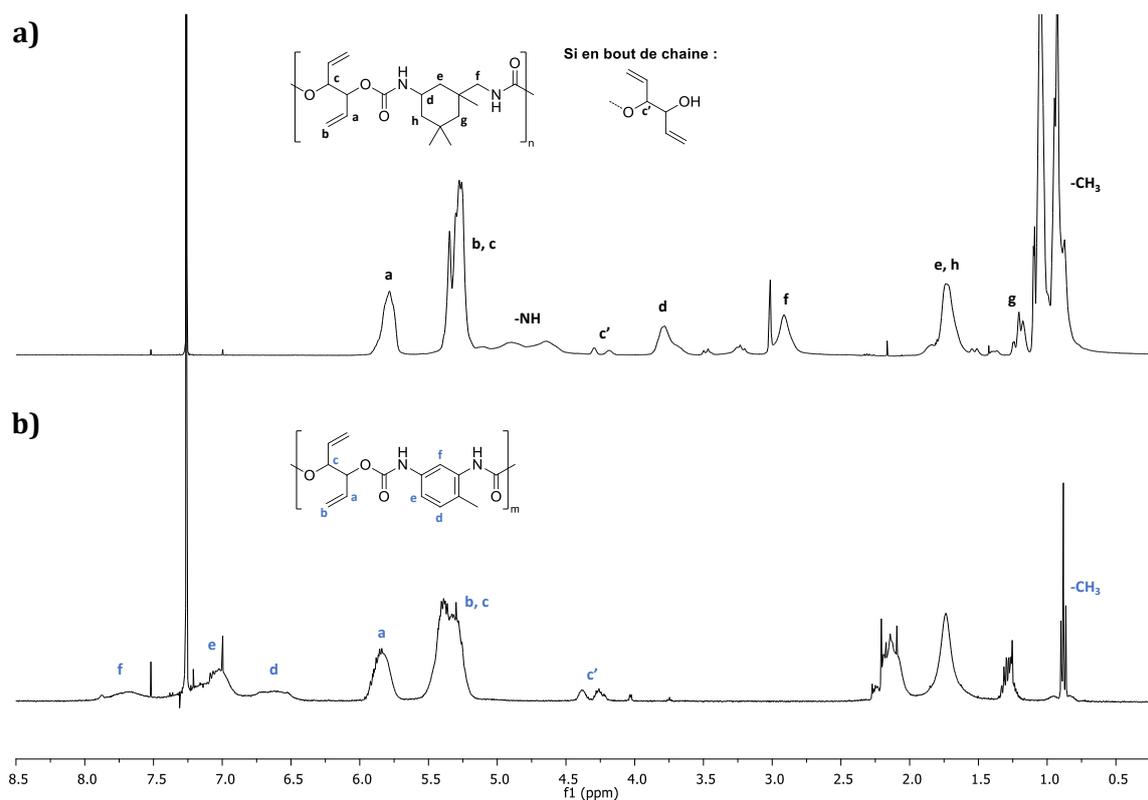


Figure 14 : Spectres RMN ^1H dans CDCl_3 des polymères synthétisés à partir du DVG et a) IPDI, b) TDI

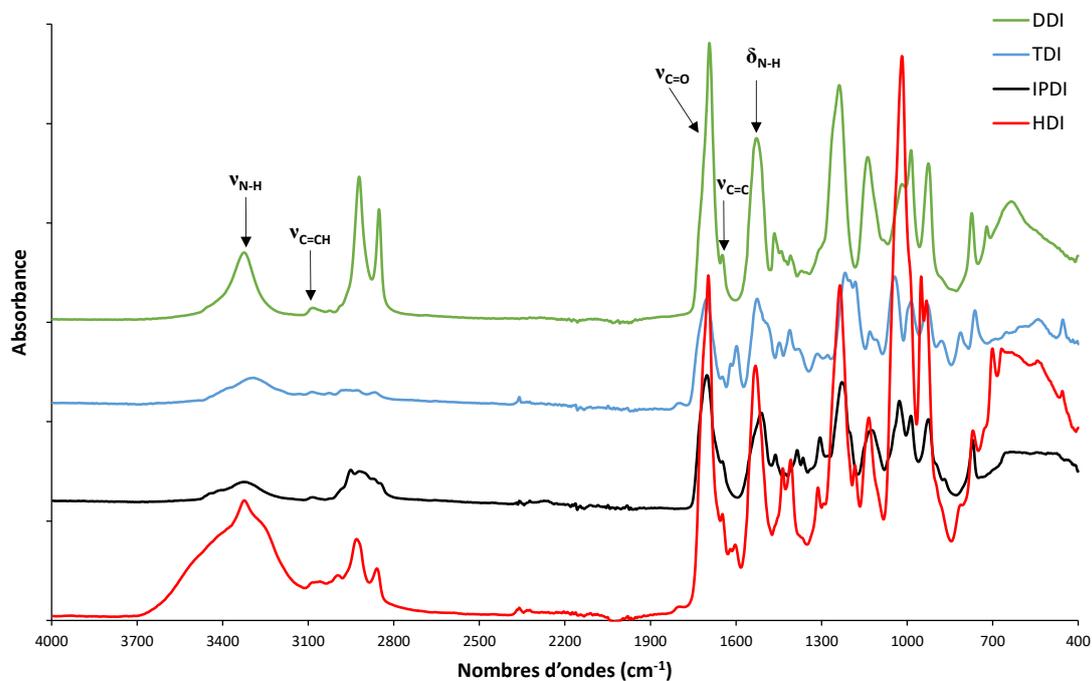


Figure 15 : Spectres IR des polyuréthanes synthétisés à partir du DVG

Les polyuréthanes synthétisés ont une bonne résistance thermique avec des températures de $T_d^{5\%}$ de 192 à 230°C. Le polymère à partir de TDI est amorphe, les autres sont semi-cristallins avec une T_f au-dessus de 100°C pour les diisocyanates aliphatiques. Le polymère synthétisé avec l'IPDI présente également une T_f à 9°C mais celle-ci se situe avant la T_g du polymère et indique la présence d'une impureté ou de monomère résiduel. La T_g se situe entre 29 et 91°C, la plus élevée est avec le TDI car ces cycles aromatiques apportent de la rigidité à la chaîne. La T_g la plus basse est avec le DDI car il possède une longue chaîne carbonée qui apporte de la flexibilité au polyuréthane (Figure 16).

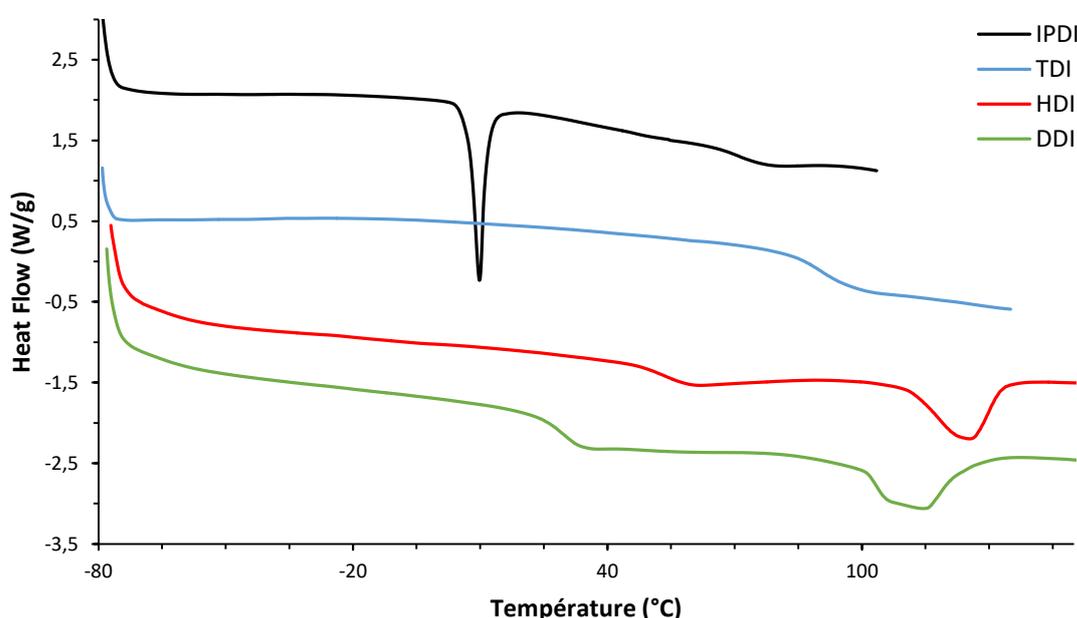


Figure 16 : Thermogrammes DSC (10 °C/min⁻¹) du second cycle des polyuréthanes synthétisés à partir du DVG

Le DVG montre une réactivité plutôt similaire pour la synthèse de polyuréthane que pour les polyesters. Des masses molaires, lorsqu'elles ont pu être analysées, de l'ordre des oligomères sont obtenues avec ou sans catalyseur. Selon le diisocyanate utilisé des polymères amorphes ou semi-cristallins sont formés avec des $T_d^{5\%}$ supérieures à 190°C. Comme les polyesters, ces polymères possèdent des doubles liaisons pendantes le long de la chaîne qui peuvent potentiellement être post-fonctionnalisées.

Conclusion

Dans un premier temps, la synthèse de polyesters biosourcés issus du DVG et de diester (DMSu et DMSe) a été étudiée en testant quatre catalyseurs. Les résultats ont confirmé la faible réactivité des alcools secondaires en réaction de transestérification, traduite par la formation de polymères de faibles masses. Seuls les catalyseurs TBD et MeONa ont permis d'atteindre des conversions du DVG élevées ou totales. Les catalyseurs au titane se sont, quant à eux, révélés inappropriés notamment en raison de la chélation des fonctions alcool du DVG par le métal. Les analyses MALDI-TOF ont révélé *a priori* qu'il n'y avait pas de formation de cycles mais la présence d'une seconde population non élucidée probablement formée lors de l'analyse.

Dans un second temps, des copolyesters contenant différents taux de DVG ont été synthétisés ; deux co-diols aliphatiques primaires ont été utilisés, le 1,3-PD et le 1,12-DD. Le DVG a été incorporé avec succès mais de faibles masses ont été à nouveau obtenues montrant que le DVG avait une influence sur les masses molaires et les propriétés thermomécaniques. Un rapport optimal de 30/70mol.% de DVG/co-diol a été choisi pour effectuer des tests de post-modification sur les doubles liaisons du DVG.

Par la suite, une post-fonctionnalisation par réaction thiol-ène a été effectuée sur un copolyester de DVG/1,3PD/DMSu en utilisant trois dithiols aliphatiques et un tétrathiol. La réaction avec les dithiols a révélé que la formation de réseau n'était pas possible car seulement 3 unités de DVG sont présentes par chaîne polymère. Une extension de chaîne du copolyester a donc seulement été réalisée entraînant une diminution de la T_g . Avec le tétrathiol, un réseau tridimensionnel a été formé. Les taux de gonflement du réseau formé ne sont pas très élevés dans le THF et dans l'eau, 17 et 45% respectivement.

Enfin, dans une dernière étude la réactivité du DVG a été étudiée par polyaddition avec des diisocyanates pour la synthèse des polyuréthanes. Pour cela, quatre diisocyanates ont été utilisés dont deux cycliques, l'IPDI possédant un cycle saturé et le TDI, un cycle aromatique, et deux aliphatiques, le HDI et le DDI. La polymérisation peut avoir lieu sans catalyseur avec le TDI uniquement, mais des M_n plus faibles sont obtenues lorsque le catalyseur n'est pas utilisé, 1100 contre 3000 g/mol avec catalyseur. La synthèse de polyuréthanes à partir des diisocyanates aliphatiques mène à des polymères insolubles.

Leurs masses n'a pas pu être mesurées par SEC, ce qui peut indiquer de hautes masses molaires et l'analyse IR confirme la disparition totale de la bande caractéristique de la fonction isocyanate et la formation de la liaison uréthane. Bien qu'une nouvelle fois, seuls des oligomères soient formés, le DVG montre une meilleure réactivité pour la synthèse de polyuréthane comparée aux polyesters.

En conclusion, le DVG ne peut être utilisé comme monomère de départ pour synthétiser des polyesters ou des polyuréthanes, à moins que des polymères de faibles masses soient visés. L'avantage de ce monomère est l'apport de doubles liaisons pendantes dans les polymères qui permettent une post-fonctionnalisation. Après avoir étudié la réactivité des alcools du DVG, dans le prochain chapitre, c'est la réactivité des doubles liaisons qui sera traitée.

Références

- (1) Brandner, J. D.; Birkmeier, R. L. Relative esterifiability of the primary and secondary hydroxyl groups of glycerol. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1960**, *37* (8), 390–396.
- (2) Ramalinga, K.; Vijayalakshmi, P.; Kaimal, T. N. B. A mild and efficient method for esterification and transesterification catalyzed by iodine. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43* (5), 879–882.
- (3) Watson, R. W.; Grace, N. H.; Barnwell, J. L. Production and properties of 2,3-Butanediol XXXVI. Linear polyesters of 2,3-Butanediol. *Can. J. Res.* **1950**, *28*, 652–659.
- (4) Gubbels, E.; Jasinska-Walc, L.; Koning, C. E. Synthesis and characterization of novel renewable polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and 2,3-butanediol. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51* (4), 890–898.
- (5) Debuissy, T.; Pollet, E.; Avérous, L. Synthesis of potentially biobased copolyesters based on adipic acid and butanediols: Kinetic study between 1,4- and 2,3-butanediol and their influence on crystallization and thermal properties. *Polymer (Guildf).* **2016**, *99*, 204–213.
- (6) Hu, X.; Shen, X.; Huang, M.; Liu, C.; Geng, Y.; Wang, R.; Xu, R.; Qiao, H.; Zhang, L. Biodegradable Unsaturated Polyesters Containing 2,3-Butanediol for Engineering Applications: Synthesis, Characterization and Performances. *Polymer (Guildf).* **2016**, *84*, 343–354.
- (7) Bueno-Ferrer, C.; Hablot, E.; Perrin-Sarazin, F.; Garrigues, M. C.; Jimenez, A.; Averous, L. Structure and morphology of new bio-based thermoplastic polyurethanes obtained from dimeric fatty acids. *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, *297* (8), 777–784.
- (8) Maisonneuve, L.; Lebarbé, T.; Grau, E.; Cramail, H. Structure–properties relationship of fatty acid-based thermoplastics as synthetic polymer mimics. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (22), 5472–5517.
- (9) More, A. S.; Lebarbé, T.; Maisonneuve, L.; Gadenne, B.; Alfos, C.; Cramail, H. Novel fatty acid based di-isocyanates towards the synthesis of thermoplastic polyurethanes. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (4), 823–833.
- (10) Petrini, P.; De Ponti, S.; Farè, S.; Tanzi, M. C. Polyurethane-maleamides for cardiovascular applications: Synthesis and properties. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **1999**, *10* (12), 711–714.
- (11) Syu, M. J. Biological production of 2,3-butanediol. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2001**, *55* (1), 10–18.
- (12) Lebarbé, T.; Maisonneuve, L.; Nga Nguyen, T. H.; Gadenne, B.; Alfos, C.; Cramail, H. Methyl 10-undecenoate as a raw material for the synthesis of renewable semi-crystalline polyesters and poly(ester-amide)s. *Polym. Chem.* **2012**, *3* (10), 2842.
- (13) Montaudo, G.; Rizzarelli, P. Synthesis and enzymatic degradation of aliphatic copolyesters. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *70* (2), 305–314.
- (14) You, J. S.; Shao, M. Y.; Gau, H. M. Enantioselective addition of diethylzinc to aldehydes catalyzed by titanium(IV) complexes of diol derivatives of D-mannitol and the spectroscopic study of the catalytic system. *Organometallics* **2000**, *19* (17), 3368–3373.
- (15) Pinto, P. C. R. O.; Sousa, A. F.; Silvestre, A. J. D.; Neto, C. P.; Gandini, A.; Eckerman, C.; Holmbom, B. Quercus suber and Betula pendula outer barks as renewable sources of oleochemicals: A comparative study. *Ind. Crops Prod.* **2009**, *29* (1), 126–132.

Partie expérimentale

1. Procédure générale pour la synthèse des polyesters

Dans un tube Schlenk séché, le DVG et le diester, DMSu ou DMSe, sont introduits. Le DVG est volatile donc un léger excès est utilisé (ratio diol:diester, 1,2:1eq) et la polymérisation est débutée à 90°C pour éviter son évaporation. Quand la température de 90°C est atteinte, le catalyseur (10mol%) est ajouté. Après 1h, la température est augmentée à 140°C et la réaction est mise sous vide ($2 \cdot 10^{-1}$ mbar) pendant 23h.

Comme exemple (entrée 5, Tableau 1), le DVG (1g, 8,77 mmol) et le diméthylsuccinate (1,07g, 7,3 mmol) sont mélangés en présence de TBD (224mg, 1,6 mmol, 10mol.%) pendant 24h à 140°C sous vide dynamique. A la fin de la réaction, le polymère obtenu est dissous dans un minimum de THF et précipité dans du DCM.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.71 (m, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.40 – 5.14 (m, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CHOC}=\text{O}$), 4.25-4.10 (s, CHOH), 3.61 (s, OCH_3), 2.59 (s, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 171 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 131.8 and 131.4 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 119.8 and 119.5 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 75 and 74.5 ($\text{CHOC}=\text{O}$ and CHOH), 51.83 (OCH_3), 29.00 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$) ppm.

2. Procédure générale pour la synthèse des copolyesters

Dans un tube Schlenk séché, un mélange de DVG et de diol 1,3-PD ou 1,12-DD sont introduits avec le diester DMSu ou DMSe (Diols :Diester, 1,1 :1eq) puis chauffés à 140°C . Le DVG est introduit dans un rapport de 30 à 70mol%. Lorsque la température de 140°C est atteinte, le catalyseur est ajouté au milieu réactionnel qui est mis sous atmosphère d'azote. Après 17h, la température est augmentée à 160°C et le mélange est mis sous vide durant 7h.

Comme exemple, le DVG (0.5g, 4,38mmol, 0,3eq), 1,3-PD (0,78g, 10,3mmol, 0,7eq) et de diméthylsuccinate (1,94g, 13,3mmol, 1eq) sont mélangés en présence de TBD (78mg, 0,56mmol, 2mol%) pendant 24h à 140°C sous azote et 160°C sous vide. La réaction est suivie par prélèvements analysés par RMN ^1H dans CDCl_3 .

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.78 (m, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.25 (m, $\text{CH}=\text{CH}_2$ and $\text{CHOC}=\text{O}$, DVG), 4.19 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 1,3-PD), 4.10 (t, $\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$, 1,3-PD), 3.93 (s, CHOH , DVG), 3.7 (t,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 1,3-PD), 3.63 (s, OCH_3), 2.56 (s, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 1.91 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$), 1.80 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 1,3-PD) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) 172 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 136 and 132 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 119 and 117 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 77 and 74 ($\text{CHOC}=\text{O}$), 68 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 1,3-PD), 61.5 ($\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$ and $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 1,3-PD), 51 (OCH_3), 29 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 27 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 1,3-PD), 25 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 1,3-PD) ppm.

3. Réaction thiol-ène

Dans un ballon, le copolyester et le dithiol ou tétrathiol (1:1eq) sont dissous dans un minimum de dichloromethane (1 mL), puis le photo-amorceur DMPA (1mol%) est ajouté. Le tout est irradié pendant 1h à 65 mW/cm², le DMC est ensuite évaporé et le polymère analysé.

Copolyester + BDT :

Le copolyester un rapport DVG/1,3-PD de 30/70mol.% (0,5g, 0,96 mmol) est mélangé avec le BDT (0,15 g, 0,96 mmol) dans 1mL de DCM. Le DMPA (6,7mg, 1mol%) est ajouté et le ballon est irradié pendant 1h.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.12 and 4.97 (s, $\text{CHOC}=\text{O}$, DVG), 4.16 (t, $\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$, 1,3-PD), 3.68 (s, OCH_3), 2.62 (s, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, DMSu), 2.52 (m, CH_2SCH_2), 1.96 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$, 1,3-PD), 1.69 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 172.9 and 172.3 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 61.4 ($\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$, 1,3-PD), 52.2 (OCH_3), 32.6 and 27.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$), 31 and 24 (CH_2SCH_2), 29 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, DMSu), 27 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$, 1,3-PD) ppm.

Copolyester + HDT :

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.12 and 4.97 (s, $\text{CHOC}=\text{O}$, DVG), 4.17 (t, $\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$, 1,3-PD), 3.69 (s, OCH_3), 2.62 (s, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, DMSu), 2.52 (m, CH_2SCH_2), 1.97 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$, 1,3-PD), 1.60 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$), 1.40 (m, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 172.9 and 172.3 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 61.4 ($\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$, 1,3-PD), 52.2 (OCH_3), 32.6 and 27.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$), 31 and 24 (CH_2SCH_2), 29 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, DMSu), 27 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$, 1,3-PD) ppm.

Copolyester + DDT :

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.12 and 4.98 (s, $\text{CHOC}=\text{O}$, DVG), 4.16 (t, $\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$, 1,3-PD), 3.69 (s, OCH_3), 2.62 (s, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, DMSu), 2.51 (m, CH_2SCH_2), 1.97 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$, 1,3-PD), 1.60 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$), 1.50, 1.42 and 1.22 (m, $(\text{CH}_2)_8$, DDT) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 172.3 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 61.4 ($\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$, 1,3-PD), 52 (OCH_3), 34 and 29.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$), 32 and 24.7 (CH_2SCH_2), 29.2 and 28.5 ($(\text{CH}_2)_8$, DDT), 28.5 ($\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$, DMSu), 28 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}$, 1,3-PD) ppm.

4. Procédure générale pour la synthèse des polyuréthanes

La synthèse de polyuréthanes a été effectuée en masse en mélangeant 1 éq de DVG et 1 éq de diisocyanate, le tout catalysé avec 0,1%*m* de DBTDL pendant 4h à 80°C. Lorsque le polymère est soluble, il est purifié par dissolution dans un minimum de THF et précipité dans un excès d'eau puis analysé par RMN.

DVG + IPDI : DVG (1g, 8,77 mmol), isophorone diisocyanate (1,95g, 8,77 mmol) et DBTDL (2,95 mg, 0,1%*m*) sont mélangés dans un tube Schlenk sous atmosphère inerte puis chauffés à 80°C pendant 4h.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.75 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.32-5.1 ($\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\text{CH}-\text{OCO}$), 5.09, 4.60, 4.26 et 4.15 ($\text{CH}-\text{OH}$, DVG), 3.76 ($\text{CH}-\text{NH}$), 2.88 (CH_2-NH), 1.68 et 1,15 (CH_2 , IPDI), 1.02 et 0.90 (CH_3) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156-154.83 ($\text{C}=\text{O}$), 132.8 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 118.8 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 75.6 ($\text{CH}-\text{OCO}$), 74 ($\text{CH}-\text{OH}$), 67.99, 54.94, 47.8-41.80 (CH_2 , IPDI), 32.2 et 25.65 (C_{quat}), 28 et 23.42 (CH_3 , IPDI) ppm.

DVG + TDI : DVG (1g, 8,77 mmol), toluène diisocyanate (1,53g, 8,77 mmol) et DBTDL (2,53 mg, 0,1%*m*) sont mélangés dans un Schlenk sous atmosphère inerte puis chauffés à 80°C pendant 4h.

^1H NMR (400 MHz, THF) δ 8.86, 8.04, 8.01, 7.62, 7.60, 7.31, 6.98, 6.47, 6.26, 5.84 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.55-5.22 ($\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\text{CH}-\text{OCO}$), 4.38 et 4.28 ($\text{CH}-\text{OH}$, DVG), 2.26, 2.04, 1.66, 1.25, 0.9 (CH_3) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, THF) δ 156.98-153.50, 138.74 ($\text{C}=\text{O}$), 137.81, 135.17, 134.61, 131.28 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 118.86 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 76 ($\text{CH}-\text{OCO}$), 47.20, 45.45, 35.85, 32.65, 28.24 ppm.

DVG + HDI : DVG (1g, 8,77 mmol), hexaméthylène diisocyanate (1,47g, 8,77 mmol) et DBTDL (2,5 mg, 0,1%*m*) sont mélangés dans un Schlenk sous atmosphère inerte puis chauffés à 80°C pendant 4h.

Le polymère obtenu étant insoluble dans les solvants communs, il a seulement été analysé par FT-IR.

3324 (-NH), 3072 (C=C-H), 1697 (C=O), 1648 (C=C), 1532 (C-N) cm^{-1} .

DVG + DDI : DVG (1g, 8,77 mmol), dodécane diisocyanate (2,2g, 8,77 mmol) et DBTDL (2,53 mg, 0,1%*m*) sont mélangés dans un schlenk sous atmosphère inerte puis chauffés à 80°C pendant 4h.

Le polymère obtenu étant insoluble dans les solvants communs, il a seulement été analysé par FT-IR.

3324 (-NH), 3083 (C=C-H), 1693 (C=O), 1648 (C=C), 1529 (C-N) cm^{-1} .

Chapitre III :
Polymérisation du DVG par
méthodologie ADMET (Acyclic Diene
Metathesis)

Table des matières

Introduction.....	95
I. Synthèse de poly(DVG) par polymérisation par ADMET	99
I.1 Etude des catalyseurs de métathèse et des additifs	99
I.2 Hydrogénation du poly(DVG).....	107
II. Synthèse de copolymères à partir de DVG et d'un divinyl ester.....	110
II.1 Synthèse de copolymères statistiques.....	110
II.2 Synthèse de copolymères multi-blocs	112
II.3 Etude de l'auto-assemblage en solution des copolymères	118
III. Synthèse de dérivés du DVG et étude de leur polymérisation par ADMET	120
III.1 Protection des fonctions alcool du DVG par acétalisation et carbonatation.....	120
III.1.1 Synthèse des dérivés.....	120
III.1.2 Polymérisation par ADMET des dérivés synthétisés	122
III.1.2.1 Synthèse du P(DVG-A) par ADMET et étude des catalyseurs.....	122
III.1.2.2 Déprotection du poly(DVG-A)	124
III.1.3 Etude de la réactivité du DVG-C.....	126
III.2 Etude de la polymérisation de dérivés éthers et esters du DVG.....	128
Conclusion.....	130
Références.....	132
Partie expérimentale.....	133

Chapitre III : Polymérisation du DVG par méthodologie ADMET (Acyclic Diene Metathesis)

Introduction

La métathèse d'oléfines a été découverte par Dupont de Nemours dans les années 50 puis développée par les industries telles que Phillips Petroleum Company et Goodyear Tire.¹ En 1971, Chauvin a élucidé le mécanisme de la métathèse puis Schrock et Grubbs ont contribué à développer de nouveaux catalyseurs très actifs et mieux définis.^{2,3} La réaction de métathèse a été très vite appliquée à la synthèse de polymères, particulièrement par polymérisation par ouverture de cycles, avec le norbornène comme monomère de référence. Il aura fallu attendre les années 90 pour que Wagener *et al.*^{4,5} étudient et développent le procédé de métathèse de diènes non conjugués acycliques (ADMET pour Acyclic Diene METathesis) pour synthétiser des polyalcénamères linéaires avec libération d'éthylène (Figure 1).

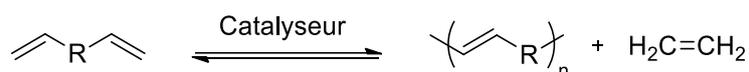


Figure 1 : Polymérisation de diènes par ADMET

Les premiers essais ont été effectués avec le 1,9-Décadiène et le 1,5-Décadiène comme monomères et le système catalytique au tungstène ($\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2$).⁶ Les résultats ont montré que le polymère désiré était obtenu avec de faibles masses molaires mais également qu'un produit insoluble réticulé était formé en grande majorité. Ce phénomène a pu être expliqué, en utilisant le styrène comme modèle, par la présence de deux mécanismes en compétition ; le premier étant la réaction de métathèse souhaitée et le second un couplage C-C entre oligomères conduisant à la réticulation. En utilisant le système catalytique $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2$, seul du polystyrène est obtenu alors qu'en présence du catalyseur de Schrock au tungstène, seul le stilbène, produit de la réaction de métathèse est obtenu (Schéma 1).⁷ Ce même catalyseur a été ensuite testé avec le 1,9-Décadiène et le 1,5-Décadiène conduisant à la formation de polymères de masse molaire comprise entre 28 et 50 kg/mol. Cette étude a démontré que l'ADMET nécessitait des catalyseurs spécifiques et que l'utilisation d'acide de Lewis tel AlEtCl_2 pouvait engendrer des réactions secondaires indésirables.⁸

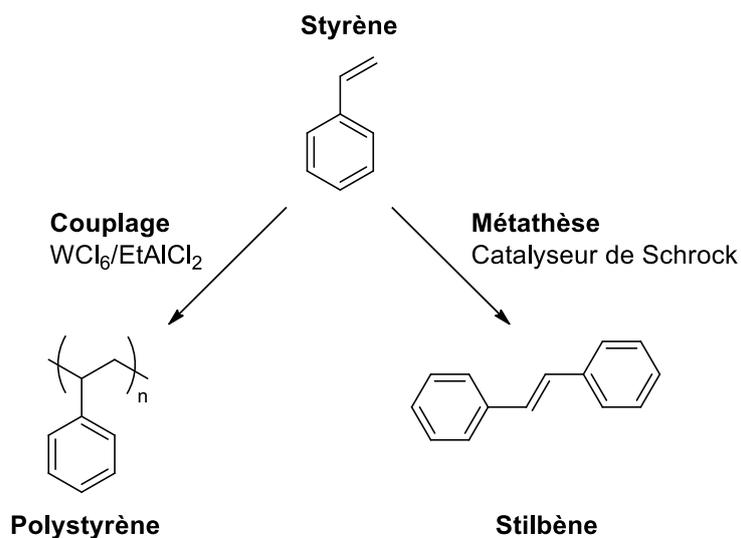


Schéma 1 : Addition vinylique *versus* la réaction de métathèse en utilisant une réaction modèle avec le styrène

A partir de ces travaux, des copolymères et des polymères contenant des hétéroatomes tels des polyesters et polycarbonates ont pu être synthétisés, en utilisant des catalyseurs de Schrock au tungstène ou au molybdène (Figure 3).⁹⁻¹³ Néanmoins, ces catalyseurs peuvent être désactivés selon le type de monomère utilisé et notamment en fonction de la distance qui sépare les insaturations des groupes polaires. Wagener *et al.* ont pu ainsi observer que lorsque le nombre de groupements méthylène était inférieur à 3, la polymérisation n'avait pas lieu. Ce phénomène appelé '*Negative Neighboring Group Effect* (NNGE)' s'explique par la coordination du carbonyle de l'ester ou du carbonate sur le métal du catalyseur, qui le désactive.¹⁴

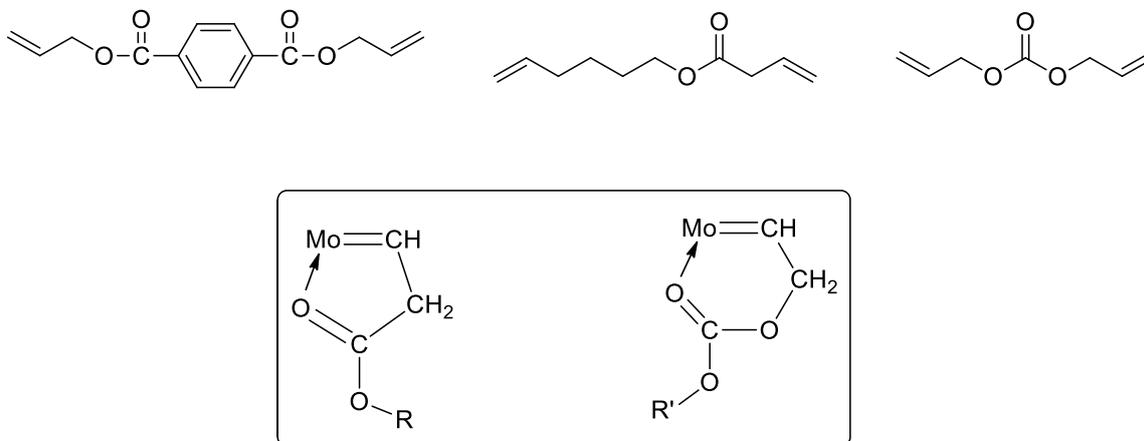


Figure 2 : Exemples de monomères testés et schéma de la coordination potentielle avec le métal du catalyseur

Par la suite, une nouvelle génération de catalyseurs au ruthénium (G1) moins sensible à l'air et à l'eau a été développée par Grubbs *et al.* (Figure 3). Néanmoins, la polymérisation du 1,9-Décadiène en présence de G1, s'avère plus lente et nécessite des quantités de catalyseur plus importantes pour obtenir les mêmes masses molaires qu'avec le catalyseur de Schrock. Avec le 1,5-Décadiène, seuls des oligomères sont obtenus ainsi que des cycles à 8 carbones formés par complexation π de l'oléfine voisine, ayant pour effet de libérer un ligand PCy₃ qui inhibe la réaction d'ouverture de cycle.¹⁵

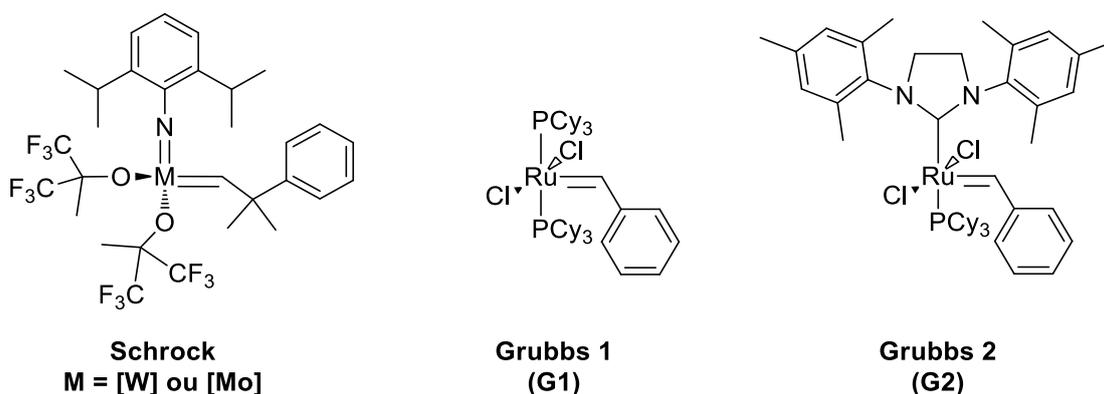


Figure 3 : Catalyseurs de Schrock et de Grubbs (1^{ère} et 2^{ème} génération)

Une seconde génération de catalyseurs de Grubbs a ensuite été développée en remplaçant un ligand tricyclohexylphosphine (PCy₃) par un carbène N-hétérocyclique (Figure 3). Ce nouveau catalyseur permet d'accélérer la vitesse de la réaction pour des températures supérieures à 45°C.¹⁶ Cette nouvelle génération de catalyseurs, plus robuste, montre une activité similaire au catalyseur de Schrock mais présente l'inconvénient de catalyser l'isomérisation des oléfines en parallèle de la réaction d'ADMET.¹⁶

Toutes ces études ont permis de proposer un mécanisme de polymérisation par ADMET tel que décrit Schéma 2.¹⁷ La première étape commence par une coordination π entre une double liaison et la lacune de coordination du catalyseur, **1**, suivie d'une cyclo-addition pour former un métallacyclobutane, **2**. Après clivage du cycle, le métal se trouve lié au monomère, molécule **3**, qui va amorcer le cycle de polymérisation. Une nouvelle coordination a lieu avec un diène ou une chaîne polymère pour former un nouveau métallacyclobutane, **4**. Ce cycle va se cliver à nouveau pour former une oléfine interne dans la chaîne polymère et générer le 'vrai catalyseur' de l'ADMET, un méthylidène, **5**. Le

mécanisme se poursuit ainsi avec une troisième formation d'un cycle métallacyclobutane, **6**, et son clivage pour libérer de l'éthylène.

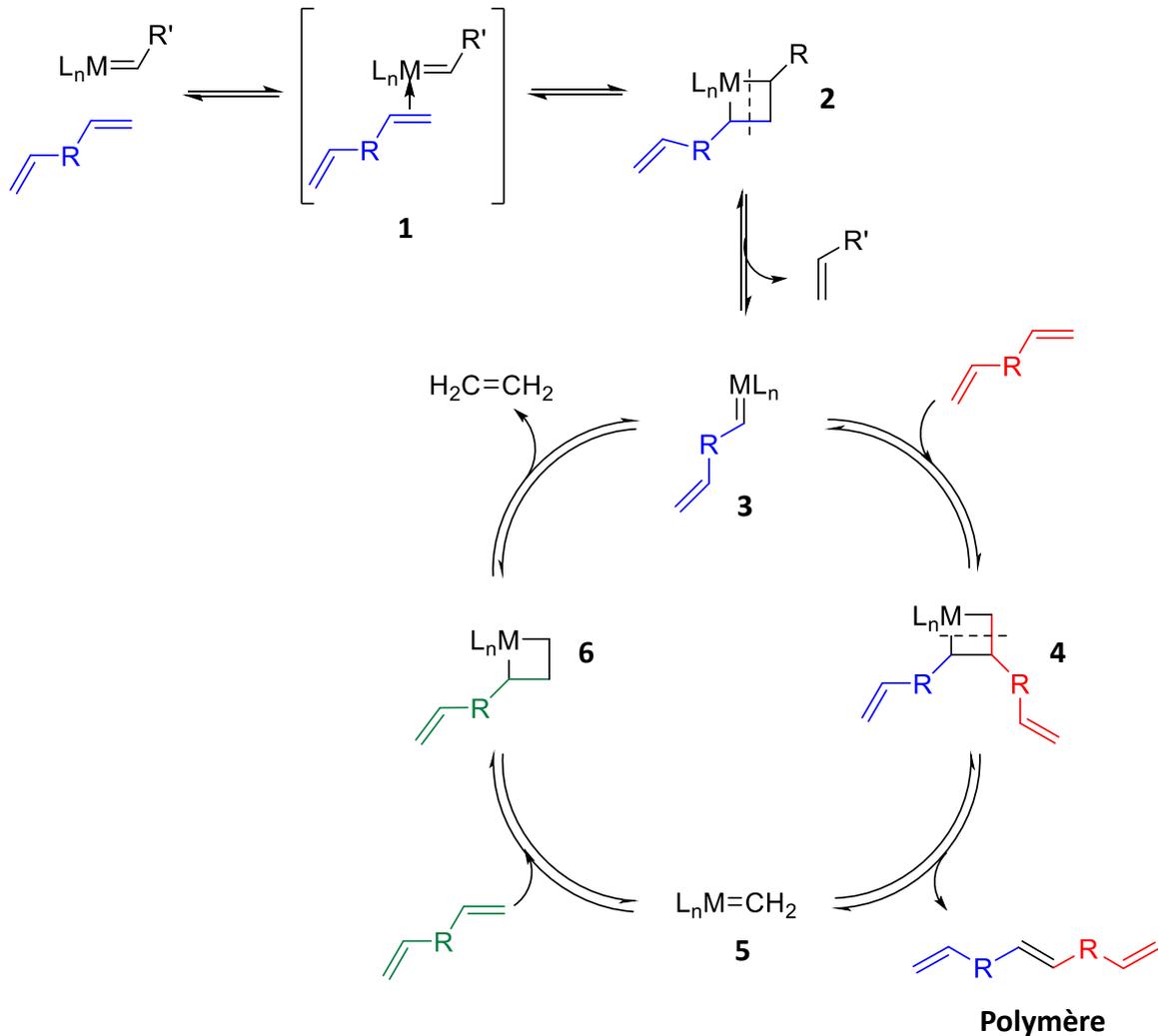


Schéma 2 : Mécanisme de la polymérisation d'un diène par ADMET

Sur un plan cinétique, la polymérisation par ADMET se comporte comme une polymérisation par étapes et le degré de polymérisation (X_n) est calculé selon la conversion des fonctions vinyliques (p) (Équation 1). Pour atteindre des masses molaires élevées, la conversion des doubles liaisons terminales (portées par le monomère puis les oligomères) doit donc être quasi totale. La pureté du monomère est essentielle afin d'éviter les réactions secondaires, ou les réactions de terminaison particulièrement si un mono-ène est présent comme sous-produit.¹

$$X_n = \frac{1}{1-p}$$

Équation 1 : Calcul du degré de polymérisation lors de l'ADMET

La polymérisation par ADMET permet ainsi d'obtenir des polyalcénamères avec des architectures variées et bien définies et diverses fonctions diverses (alcool, halogène, amine) leur apportant des propriétés uniques.^{18,19} Dans ce chapitre, la réactivité du DVG, ainsi que celle de ses dérivés, est étudiée. Sachant que le DVG est un diène court avec des fonctions alcool, la possibilité d'un phénomène de *NNGE* avec les catalyseurs va être analysée. Enfin, le point principal est d'étudier sa similitude structurale avec l'alcool polyvinylique (PVA) et de vérifier si le DVG présente les mêmes propriétés ou des propriétés améliorées, du fait de son diol vicinal.

I. Synthèse de poly(DVG) par polymérisation par ADMET

I.1 Etude des catalyseurs de métathèse et des additifs

La polymérisation du DVG par ADMET (Schéma 3) a été testée avec 5 catalyseurs de métathèse (Figure 4) : le catalyseur de Schrock au molybdène (Mo), les catalyseurs de Grubbs et Hoveyda-Grubbs de 1^{ère} et 2^{ème} générations. La réaction est effectuée à 35°C, sans solvant et sous vide dynamique afin d'éliminer l'éthylène formé et donc déplacer l'équilibre de la réaction. De plus, à des températures plus élevées, le DVG risque d'être évaporé ($T_{\text{éb}} = 198^\circ\text{C}$ à 760mmHg).

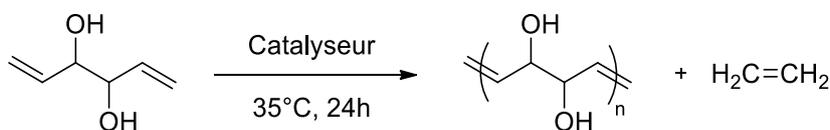


Schéma 3 : Polymérisation du DVG par ADMET

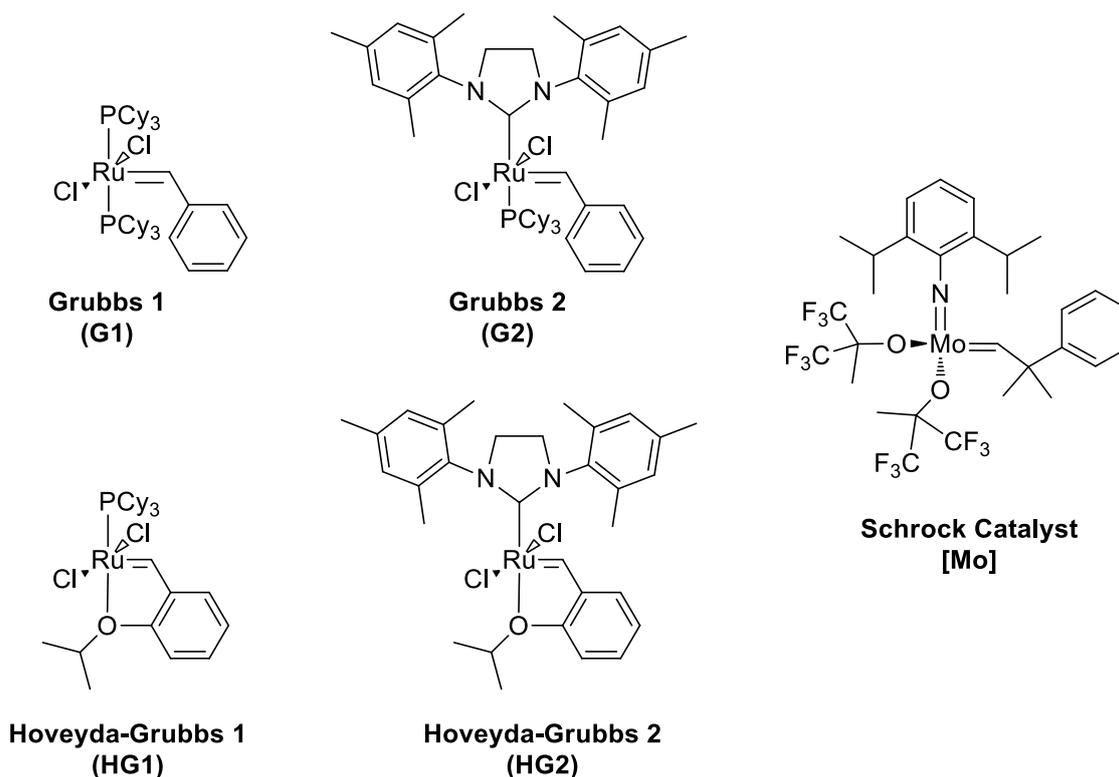


Figure 4 : Catalyseurs de métathèse utilisés pour la polymérisation ADMET du DVG

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1. Comme attendu aucune réaction n'a lieu avec le catalyseur de Schrock qui est désactivé par les fonctions alcool du DVG. La polymérisation n'a également pas lieu avec les catalyseurs de Grubbs et Hoveyda-Grubbs de 1^{ère} génération, bien que ces derniers soient plus robustes et résistants aux fonctions polaires que le catalyseur de Schrock. Avec la 2nde génération de catalyseurs, une réaction d'oligomérisation est observée. Dans le cas de G2, la conversion des doubles liaisons du DVG reste cependant très faible (26%), vraisemblablement en raison de la température de polymérisation trop basse ; le catalyseur G2 étant véritablement actif au-delà de 45°C.¹⁶ En revanche, la réaction est plus favorable avec HG2, comme en atteste le dégagement d'éthylène observable dès l'addition du catalyseur. Même si cette valeur est encore trop faible, une conversion de 65% en poly(DVG) est atteinte lorsque HG2 est mis à 1mol%. D'autres essais à des concentrations en HG2 de 0,5 et 5mol% respectivement ont été réalisés mais, dans tous les cas, la conversion reste du même ordre de grandeur et donc encore insuffisante pour atteindre des masses molaires 'correctes'. Pour la suite des expériences, HG2 sera donc préférentiellement utilisé avec une quantité de 1mol%.

Tableau 1 : Caractéristiques des polymères synthétisés à partir de DVG par ADMET en présence de différents catalyseurs

Conditions	Catalyseur	Quantité de catalyseur (mol%)	$p^{(a)}$ (%)	$M_n^{(b)}$ (g/mol)	$D^{(b)}$	T_g (°C)	$T_d^{5\%}$ (°C)	X_n
	Schrock	1	-	-	-	-	-	-
	G1	1	-	-	-	-	-	-
En masse	G2	1	26	780	1,2	-49	74	1,35
24h, 35°C	HG1	1	-	-	-	-	-	-
Sous vide	HG2	1	65	6000 ^(c)	1,5 ^(c)	-21	126	2,9
	HG2	5	68	350	1,1	-10	77	3,1
	HG2	0,5	75	890	1,2	36	122	4

(a) Calculée par RMN 1H , (b) Mesuré par SEC dans le DMF, LiBr, calibrage standard au PS, (c) Mesuré par le nouvel appareillage SEC dans le DMF, LiBr, calibrage standard au PS

La masse molaire mesurée par SEC dans le DMF est de 6000 g/mol, cette valeur est plus élevée comparée aux précédents résultats obtenus ; cette mesure a été faite sur un nouvel appareillage et plusieurs mois après la synthèse du produit. Un vieillissement du polymère est alors suspecté, ce qui a pu entraîner une oligomérisation par le couplage des doubles liaisons internes. Malgré cette valeur, en général, les masses molaires restent très faibles de l'ordre de 900g/mol (Figure 5).

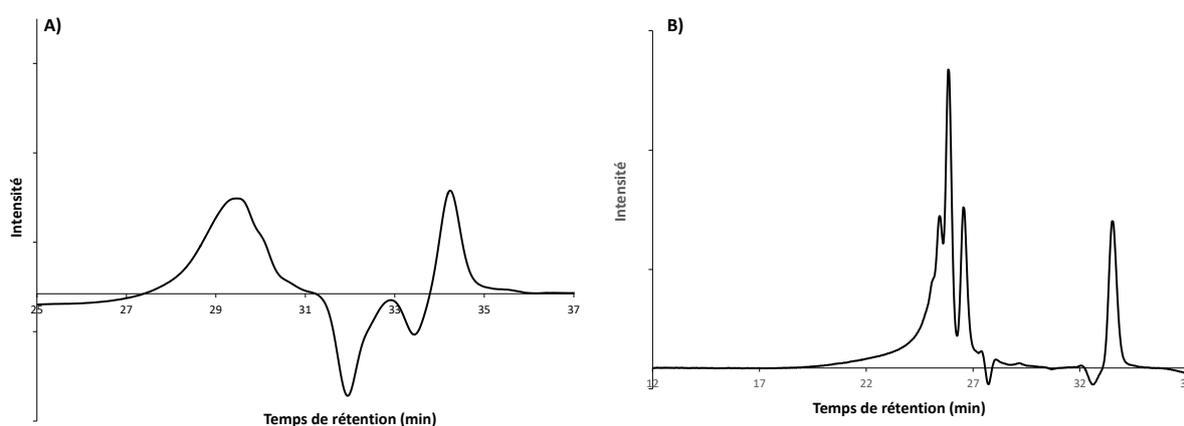


Figure 5 : Chromatogrammes SEC dans le DMF, LiBr (calibrage standard polystyrène) du Poly(DVG) synthétisé avec HG2 comme catalyseur (A) ancien appareillage et B) nouvel appareillage)

Les spectres RMN 1H des oligomères formés et du DVG sont présentés en Figure 6. L'apparition des signaux des protons a à 5,6ppm et c entre 4,5 et 4,8 ppm montre la

formation d'un polymère linéaire de DVG avec la présence du signal des protons des fonctions alcool à 3,8ppm. Les pics **a''** et **b''** sont attribuables aux unités en bout de chaînes. A noter également que le DVG libre semble avoir totalement réagi dans la mesure où les protons en alpha des alcools, **c'**, ont quasiment tous disparu.

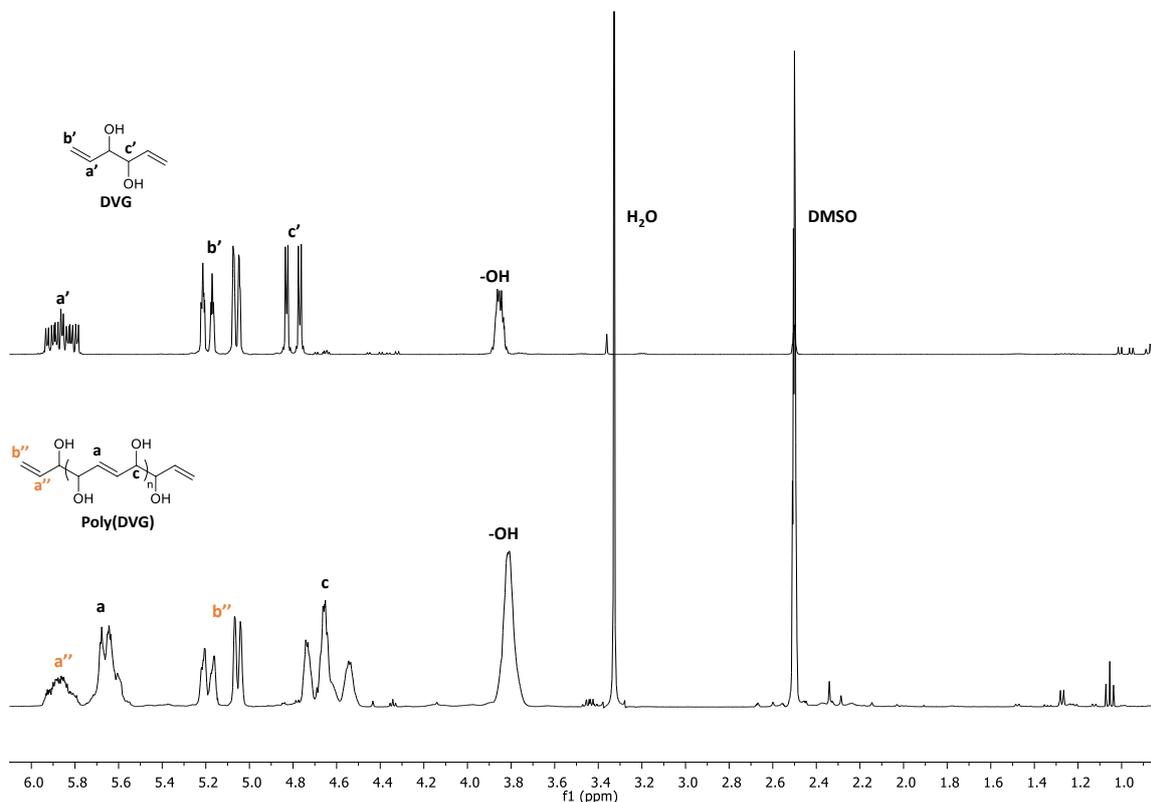


Figure 6 : Spectres RMN ¹H dans le DMSO, du DVG et du poly(DVG) synthétisé par ADMET avec HG2 comme catalyseur

L'analyse des spectres RMN permet de calculer la conversion p des fonctions vinyliques (Équation 2) et le degré de polymérisation moyen, X_n , qui est au mieux égal à 4.

$$I_{\text{OH}} = 2 \text{ donc } I_{=\text{CH}_2} = x$$

$$p = 1 - \frac{x}{4}$$

Équation 2 : Calcul du pourcentage de doubles liaisons converties (p) à partir de la RMN

Enfin, il faut noter la formation d'un triplet attribué à 1,1ppm en raison de l'isomérisation des bouts de chaînes du P(DVG) par le catalyseur au Ruthénium (Figure 7). C'est un fait qui est connu de ces catalyseurs qui peuvent se décomposer, principalement à haute température et former dans un milieu dilué, des hydrures de ruthénium, lesquels

catalysent les réactions d'isomérisation. Par l'ajout d'un additif, tel le chloranil (tétrachloro-1,4-benzoquinone), cette réaction d'isomérisation peut être supprimée car il a été démontré que la benzoquinone réagit avec l'hydruire de Ru et ainsi évite l'isomérisation de l'oléfine.¹⁹

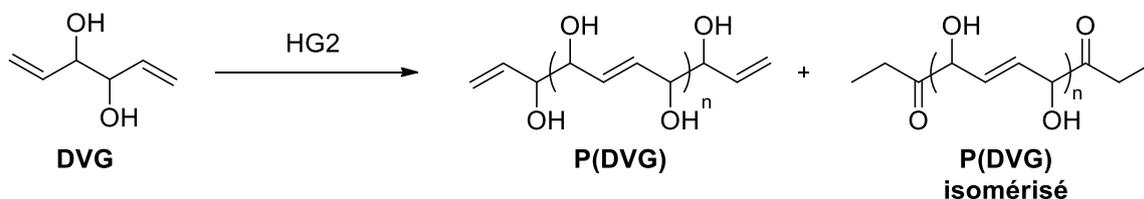


Figure 7 : Isomérisation de ses bouts de chaîne du P(DVG)

Cette réaction d'isomérisation peut être responsable des faibles masses molaires obtenues, nous avons alors réalisé les mêmes expériences de polymérisation en présence de chloranil, afin de supprimer cette réaction secondaire et possiblement augmenter les M_n ; les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2 ci-dessous :

Tableau 2 : Polymérisation du DVG par ADMET en masse, en présence de HG2 comme catalyseur et de différents additifs

Conditions	Catalyseur (1mol%)	Additif (mol%)	$p^{(a)}$ (%)	$M_n^{(b)}$ (g/mol)	$D^{(b)}$	T_g (°C)	$T_d^{5\%}$ (°C)	X_n
En masse 24h, 35°C Sous vide	HG2	-	65	6000 ^(c)	1,5	-21	126	2,9
		Chloranil (1mol%)	78,5	960	1,2	46	147	4,6
		Chloranil (5mol%)	80	7300 ^(c)	1,1 ^(c)	51	149	5
		Ti(OBu) ₄ (5mol%)	64,5	715	1,2	-32	81	2,8

(a) Calculée par RMN ¹H, (b) Mesuré par SEC dans le DMF, LiBr, calibrage standard au PS, (c) Mesuré par le nouvel appareillage SEC dans le DMF, LiBr, calibrage standard au PS

Le spectre RMN ¹H du polymère formé en présence de chloranil est montré Figure 8. La disparition du triplet à 1 ppm indique que la réaction d'isomérisation a été maîtrisée mais, pour autant, les conversions en insaturations terminales ne dépassent pas 80% conduisant à la formation d'oligomères de degré de polymérisation X_n de 5, et ce quel que

soit la concentration en chloranil (Tableau 2). Il s'agit néanmoins d'une amélioration en comparaison de la conversion précédemment obtenue de 65% sans chloranil.

Comme pour les résultats précédents, une des valeurs mesurées par SEC est très élevée et ceci serait dû également à un vieillissement du polymère puisque l'analyse a été effectuée plusieurs mois après la synthèse du polymère.

Le DVG étant un diol vicinal, il est fortement envisageable que ce diol ait un effet négatif sur sa réactivité, notamment par l'effet du *NNGE* (*Negative Neighboring Group Effect*) en raison du faible espacement entre les fonctions vinyle et alcool. Afin de vérifier cet effet sur la polymérisation, le butoxyde de titane a été ajouté au milieu dans l'objectif que celui-ci chélate le DVG et ainsi supprime l'effet supposé du diol. Malheureusement aucun effet n'a été révélé comme en témoignent les données indiquées Tableau 2.

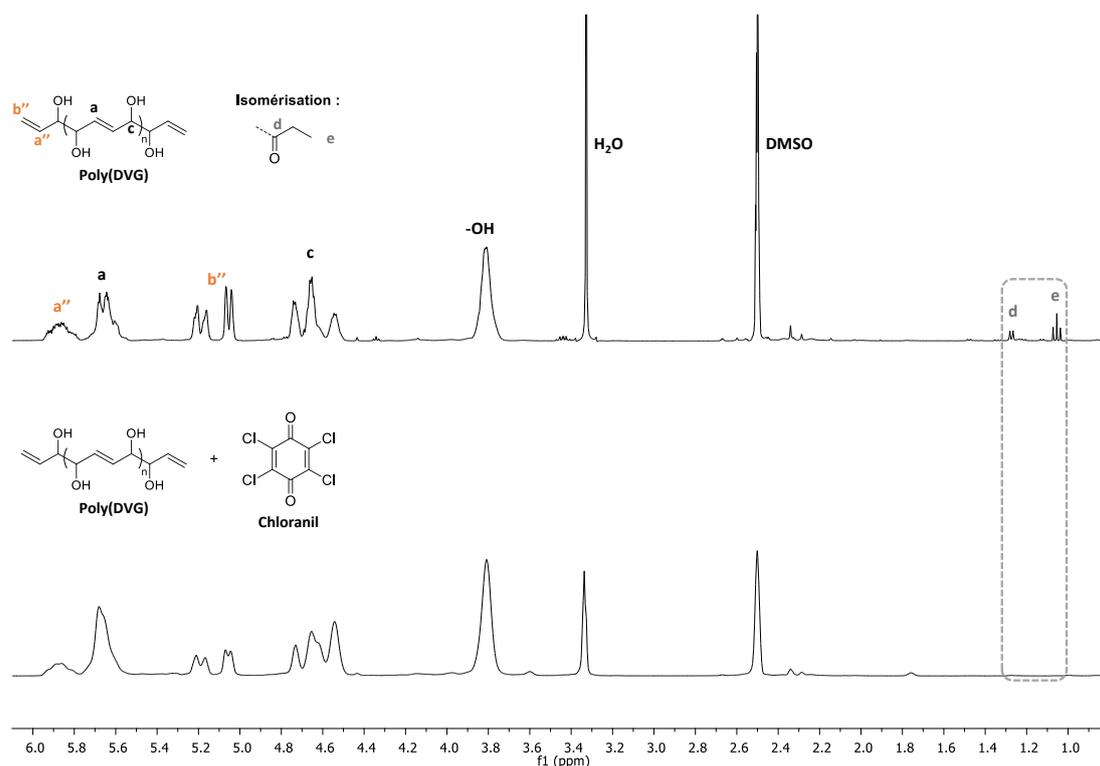


Figure 8 : Spectres RMN ¹H dans le DMSO, du poly(DVG) synthétisé par ADMET avec HG2 comme catalyseur et avec le chloranil

D'autres conditions de réaction ont été testées afin d'augmenter la masse molaire du poly(DVG) ainsi obtenu. L'emploi de solvants (H₂O et THF) a été réalisé, bien qu'il soit

connu que cela favorise les réactions intra-moléculaires et donc la formation de cycles.¹ Le DVG étant hydrophile et HG2 insensible à l'eau, trois réactions ont été réalisées dans l'eau avec ou sans additifs (Tableau 3). Les additifs utilisés sont, dans ce cas, les chlorures de zinc et de cuivre pour leur pouvoir chélatant. La première information est que les réactions dans l'eau sont lentes ; après 48h, seulement 64% de conversion des doubles liaisons vinyliques est obtenue sans additifs. En présence d'additif, la conversion est encore plus faible voire nulle (CuCl₂). Les mêmes expériences ont été opérées dans le THF et les conversions (75 à 78%) calculées sont globalement plus élevées que celles obtenues dans l'eau et proches des valeurs obtenues en masse. Dans ce cas, l'ajout de chloranil n'a pas d'impact sur le X_n qui est de 4 au maximum. Contrairement à la réaction en masse, l'ajout de Ti(OBu)₄ permet d'obtenir une conversion de 78% pour un X_n maximal de 4,6, alors que sans solvant une conversion de 65% seulement était atteinte (Tableau 2).

Tableau 3 : Caractéristiques des polymères synthétisés à partir de DVG par ADMET en solvant, en présence HG2 comme catalyseur et de différents additifs

Conditions	Cat.	Quantité de catalyseur (mol%)	Additif (5mol%)	$p^{(a)}$ (%)	$M_n^{(b)}$ (g/mol)	$\mathcal{D}^{(b)}$	T_g (°C)	$T_d^{5\%}$ (°C)	X_n
H ₂ O 48h, 35°C	HG2	1	-	63,5	6900 ^(c)	1,1 ^(c)	11	120	2,7
		1	ZnCl ₂	50	4600 ^(c)	1,2 ^(c)	-	-	2
		1	CuCl ₂	-	-	-	-	-	-
THF 24h, 35°C	HG2	0,5	-	76	840	1,2	18	90	4,2
		1	-	75	900	1,2	33	97	4
		1	Chloranil	75	7000 ^(c)	1,1 ^(c)	45	142	4
		5	Ti(OBu) ₄	78	940	1,3	44	116	4,6

(a) Calculée par RMN ¹H, (b) Mesuré par SEC dans le DMF, LiBr, calibrage standard au PS, (c) Mesuré par le nouvel appareillage SEC dans le DMF, LiBr, calibrage standard au PS

Ces dernières tentatives de polymérisation étant réalisées en milieu dilué, la possibilité de former des cycles est accrue. Une analyse MALDI-TOF du poly(DVG) synthétisé dans le THF en présence de HG2 comme catalyseur (Figure 9) démontre qu'aucun cycle n'est formé et le motif de répétition du P(DVG), 86 g/mol, est bien visible.

Le P(DVG) synthétisé possède une T_g qui varie de -49 à 51°C et une $T_d^{5\%}$ de 74 à 149°C selon les expériences réalisées et les conversions obtenues. De plus, ces oligomères obtenus à partir du DVG sont solubles dans l'eau grâce aux fonctions hydroxyle présentes sur la chaînes.

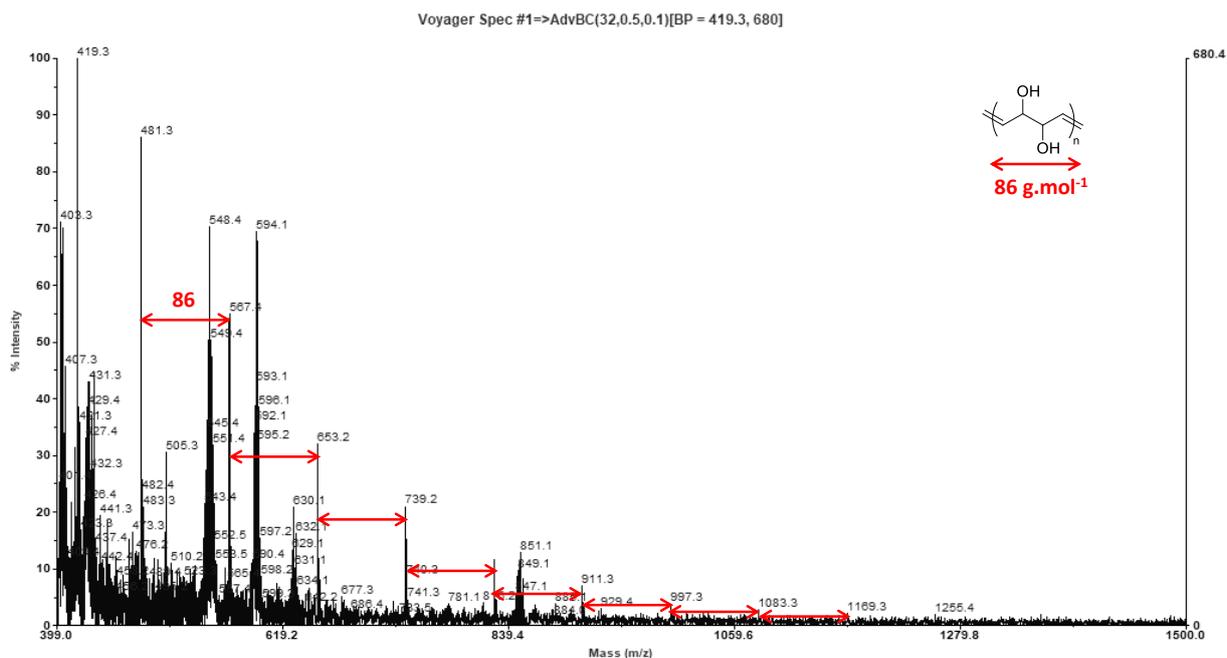


Figure 9 : MALDI-TOF du poly(DVG) synthétisé par ADMET en présence d’HG2 comme catalyseur

Cette première étude a montré que le HG2 était le meilleur catalyseur pour la polymérisation par ADMET du DVG. Même si le DVG exhibe une réactivité immédiate avec le HG2, seuls des oligomères sont obtenus avec une conversion maximale des fonctions vinyliques de 80%. Différentes réactions ont été testées en ajoutant des additifs au milieu pour supprimer la réaction d’isomérisation induite pour le catalyseur ou l’effet de NNGE des fonctions alcool du DVG. Mais bien que la réaction d’isomérisation ait été supprimée, des conversions similaires ont été calculées. Les mêmes résultats ont été observés en effectuant les réactions en milieu dilué dans le THF. Le DVG est donc un monomère avec une réactivité complexe qui s’avère difficilement polymérisable par ADMET.

I.2 Hydrogénation du poly(DVG)

Par la suite, les doubles liaisons du P(DVG) ont été réduites par réaction avec du palladium sur charbon (Pd/C) et sous pression de dihydrogène (50 bars) durant 24h à 80°C (Schéma 4). Comme expliqué dans l'introduction, la structure du DVG présente une similitude avec l'alcool polyvinylique (PVA) et l'avantage de posséder des fonctions hydroxyle en position 1,2.

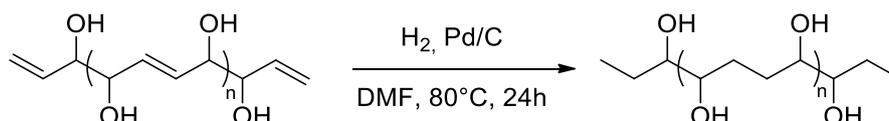


Schéma 4 : Réaction d'hydrogénation du P(DVG)

Une conversion totale en P(DVG) totalement saturé est obtenue comme confirmé par analyse RMN ^1H (Figure 10), avec la disparition totale du pic des méthylènes 5,3 ppm et l'apparition du pic des méthyles à 0,9 ppm qui sont clairement observables.

Tableau 4 : Caractéristiques du P(DVG) synthétisé par ADMET en masse et du P(DVG) hydrogéné

Conditions	Cat. (1mol%)	$M_n^{(a)}$ (g/mol)	$\mathcal{D}^{(a)}$	T_g (°C)	$T_d^{5\%}$ (°C)	X_n
THF 24h, 35°C	HG2	900	1,2	33	97	4
Hydrogénation DMF	Pd/C	2800	2,2	39	80	-

(a) Mesuré par SEC dans le DMF, LiBr, calibrage standard au PS

Une masse molaire 3 fois supérieure au polymère de départ est mesurée par SEC DMF avec un $\mathcal{D} = 2,2$. Ceci peut s'expliquer par une augmentation du volume hydrodynamique après hydrogénation du P(DVG). Concernant les propriétés thermiques, le P(DVG) hydrogéné a une tenue en température un peu plus faible et une T_g similaire de 39°C que son homologue, le P(DVG).

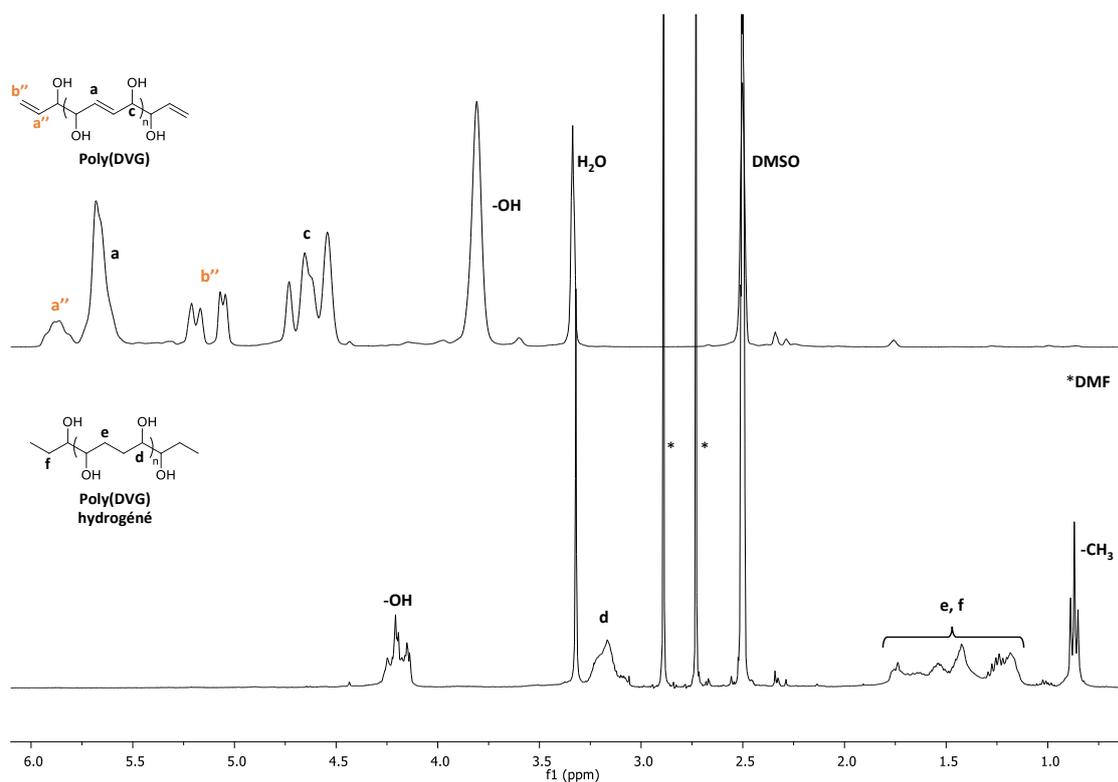


Figure 10 : Spectres RMN ¹H dans le DMSO, du poly(DVG) avant et après hydrogénation

L'analyse MALDI-TOF du p(DVG) hydrogéné (Figure 11), révèle bien un motif de répétition de masse 88 g/mol comme attendu, mais également la présence d'une seconde population de même masse + un gain de 68m/z. Cette population n'a pas pu être identifiée, de plus, elle n'apparaît pas sur le spectre MALDI-TOF du poly(DVG). Mais comme démontré dans le chapitre II, des réarrangements du DVG sont à suspecter lors de l'analyse de spectrométrie de masse.

II. Synthèse de copolymères à partir de DVG et d'un divinyl ester

Dans cette partie, la synthèse de copolymères statistiques et multi-blocs à partir du DVG et de l'undécenoate d'undécényle, un divinyl ester qui sera appelé DVE, est discutée (Figure 12). Le DVE est un monomère issu d'acide gras et synthétisé par réaction de transestérification entre le 10-undécénol et le 10-undécenoate de méthyle avec un rendement de 81%. Son utilisation a déjà été reporté pour la synthèse de polymère par polymérisation ADMET.²⁰

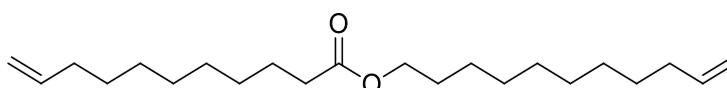


Figure 12 : Structure de l'undécenoate d'undécényle (DVE)

II.1 Synthèse de copolymères statistiques

Tout d'abord, des copolymères statistiques ont été synthétisés par polymérisation par ADMET en masse et sous vide à partir du mélange des deux monomères, DVG et DVE, utilisés à des taux variables comme indiqués Tableau 5. HG2 a été conservé comme catalyseur et utilisé à la concentration de 1 mol%.

Tableau 5 : Caractéristiques des copolymères statistiques synthétisés par ADMET à partir du DVG et du DVE en présence de HG2 comme catalyseur

Conditions	Rapport DVG/DVE (mol%)	$p^{(a)}$ (%)			$M_{n\text{ RMN}}$ (g/mol)	$M_n^{(b)}$ (g/mol)	$\mathcal{D}^{(b)}$	T_g (°C)	T_f (°C)	$T_d^{5\%}$ (°C)	X_n
		DVG	DVE	Totale							
En masse	30/70	25	0	12,5	433	nd	nd	nd	nd	nd	1,1
	50/50	64	71	67,5	1220	950	1,2	33	7	97	3,1
Sous vide 40°C, 24h	70/30	46	16	23,5	512	nd	nd	nd	nd	nd	1,3
	100/0	65	-	-	277	6000 ^(c)	1,5	-21	-	126	2,9

(a) Calculée par RMN ¹H, (b) Mesuré par SEC dans le THF, calibrage standard au PS, nd = non déterminé

A l'aide de la RMN ¹H (Figure 13), la conversion des fonctions vinyliques de chaque monomère a pu être calculée et ainsi, calculer le X_n de ces copolymères statistiques. Le

signal du proton des alcools du DVG à 3,8 ppm et le signal des protons f en alpha de l'oxygène du DVE ont été pris comme référence et la conversion calculée en fonction de l'intégration du signal des CH₂ respectifs, a ou a'. Les conversions les plus élevées sont obtenues lorsque que les deux monomères sont mélangés dans un ratio 50/50, $p = 67,5\%$ pour un X_n très faible de 3. Dans les deux autres cas, des conversions très faibles sont calculées et ne permettent de mener qu'à des $X_n < 2$. Donc seul, le copolymère DVG-s-DVE, 50/50, est étudié plus en détails. A partir du X_n , une masse molaire ($M_{n,RMN}$) est calculée en utilisant de l'équation de Carothers. Pour le copolymère au rapport 50/50, une $M_{n,RMN}$ de 1220 g/mol est calculée qui est légèrement supérieure, à la masse molaire mesuré par SEC THF, de 950 g/mol. Enfin, par DSC, une T_g à 33°C et une T_f à 7°C sont détectées ; la présence d'une température de fusion est due au monomère DVE qui apporte de la rigidité au polymère synthétisé.

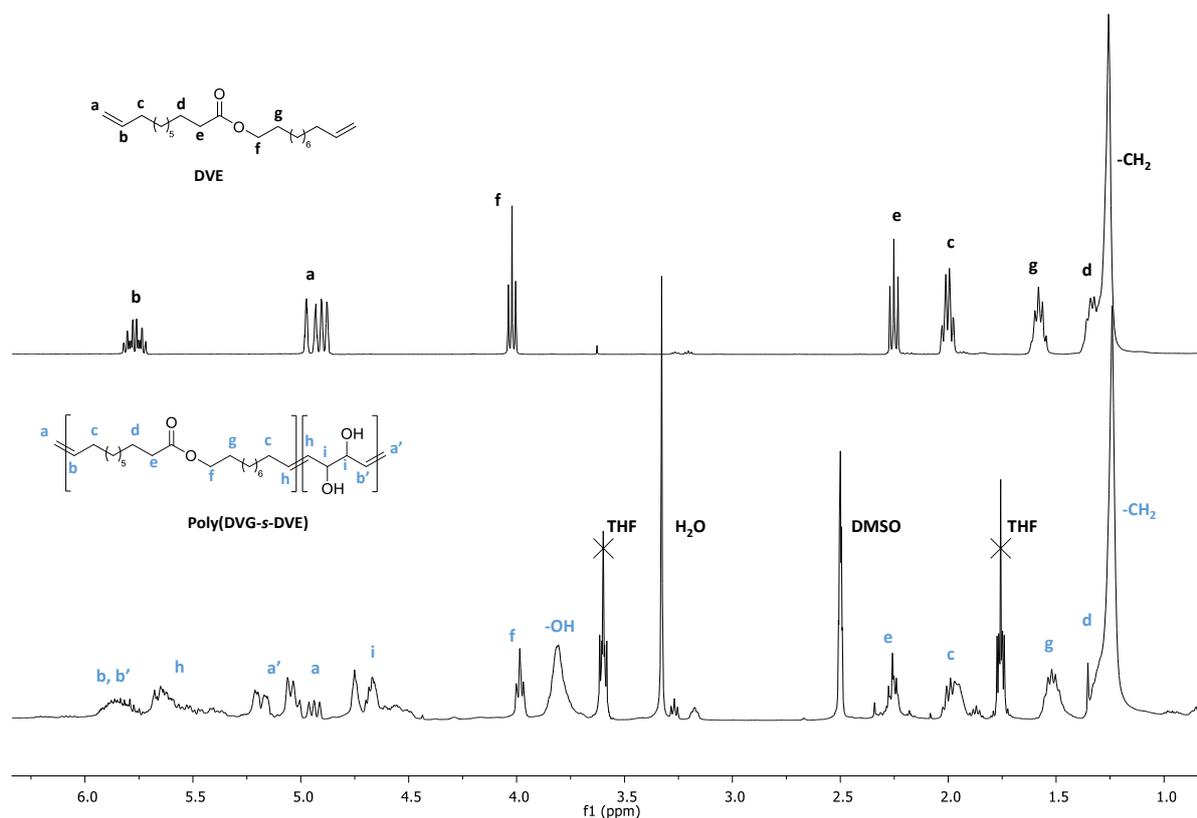


Figure 13 : Spectres ¹H dans le DMSO, du DVE et du copolymère P(DVG-s-DVE) (50/50)

L'analyse MALDI-TOF confirme la formation d'un oligomère statistique car les deux motifs de répétition sont bien visibles ; dans le cas présent, trois familles sont observées, F1, F2

des doubles liaisons provoquée par le catalyseur au Ru (HG2) et ceci est confirmé par analyse MALDI-TOF du P(DVE) sur laquelle une distribution des pics caractéristiques de l'isomérisation à un intervalle de 14 g/mol sont détectés (Figure 16).

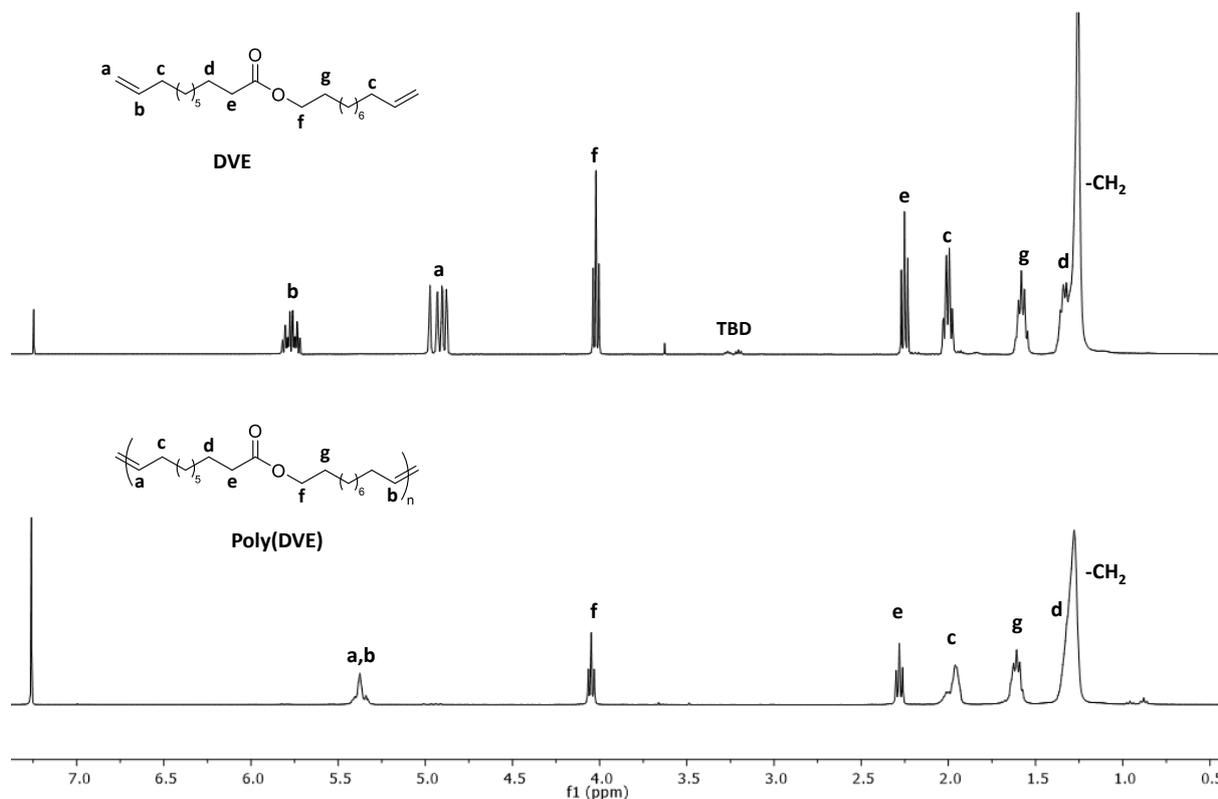


Figure 15 : Spectres RMN ¹H dans le CDCl₃ du DVE et du poly(DVE) synthétisé par ADMET

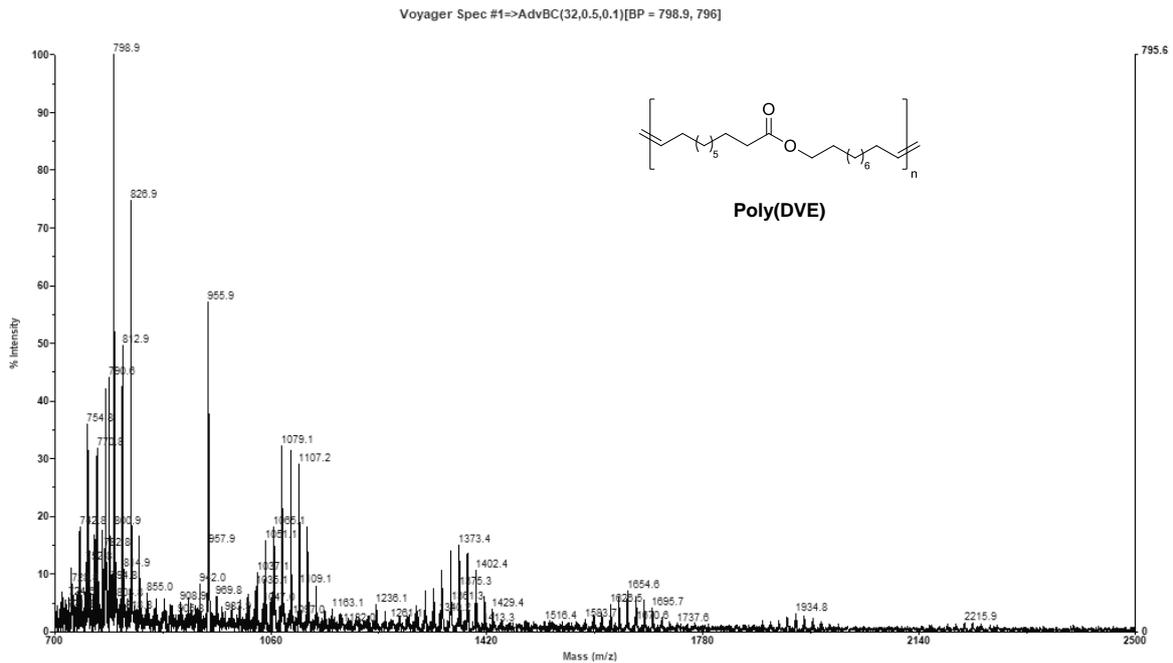


Figure 16 : MALDI-TOF, matrice DTCB, du P(DVE)

Le poly(DVE) ainsi formé a ensuite été utilisé pour la synthèse de copolymères multi-blocs par copolymérisation avec le DVG employé à différents taux (70, 50 et 30mol%). L'analyse par RMN ¹H des polymères ainsi formés (Figure 17) a été réalisée dans le mélange CDCl₃/DMSO-d₆ (50/50 v/v) afin d'identifier le signal des deux blocs qui présentent des solubilités différentes.

Tableau 6 : Caractéristiques des copolymères multi-blocs synthétisés par ADMET à partir du DVG et du P(DVE)

Polymère	Taux DVG/DVE (mol.%)	$\rho^{(a)}$ (%)			$M_n^{(b)}$ (g/mol)	$D^{(b)}$	ΔH (J/g)	T_f (°C)	$T_d^{5\%}$ (°C)	X_n
		DVG	DVE	Totale						
Poly(DVE)	0/100	-	-	88	1430	1,6	96	34	227	8,3
	70/30	32	17	24,5	1750	1,3	101	33	143	1,3
P(DVG- <i>b</i> -DVE)	50/50	45	26	36	1870	1,4	60	34	151	1,5 6
	30/70	0	98	98	1470	1,5	56	33	204	50

(a) Calculée par RMN ¹H, (b) Mesuré par SEC dans le THF, calibrage standard au PS

Comme pour les copolymères statistiques, la conversion moyenne des fonctions vinyliques est calculée à partir du spectre RMN ^1H (Figure 17) sur lequel on peut noter la présence des signaux **a'** et **b'** correspondant aux doubles liaisons du DVG, ainsi que le signal **h** correspondant aux protons de la double liaison entre les deux blocs. Des conversions assez faibles sont obtenues dans les trois cas, les plus élevées étant de 98% lorsqu'ils sont mélangés dans un rapport DVG/DVE, 30/70mol.% mais sur le spectre RMN, les signaux du DVG sont pratiquement inexistant, cela indique que le DVG n'a pas réagi et a pu être évaporé au cours de la réaction. Pour les deux autres copolymères, les signaux du DVG sont bien présents et des conversions de 24,5 et 36% sont calculées pour un rapport DVG/DVE, 70/30 et 50/50, respectivement (Tableau 6). Ces conversions ne mènent qu'à des X_n inférieures à 2.

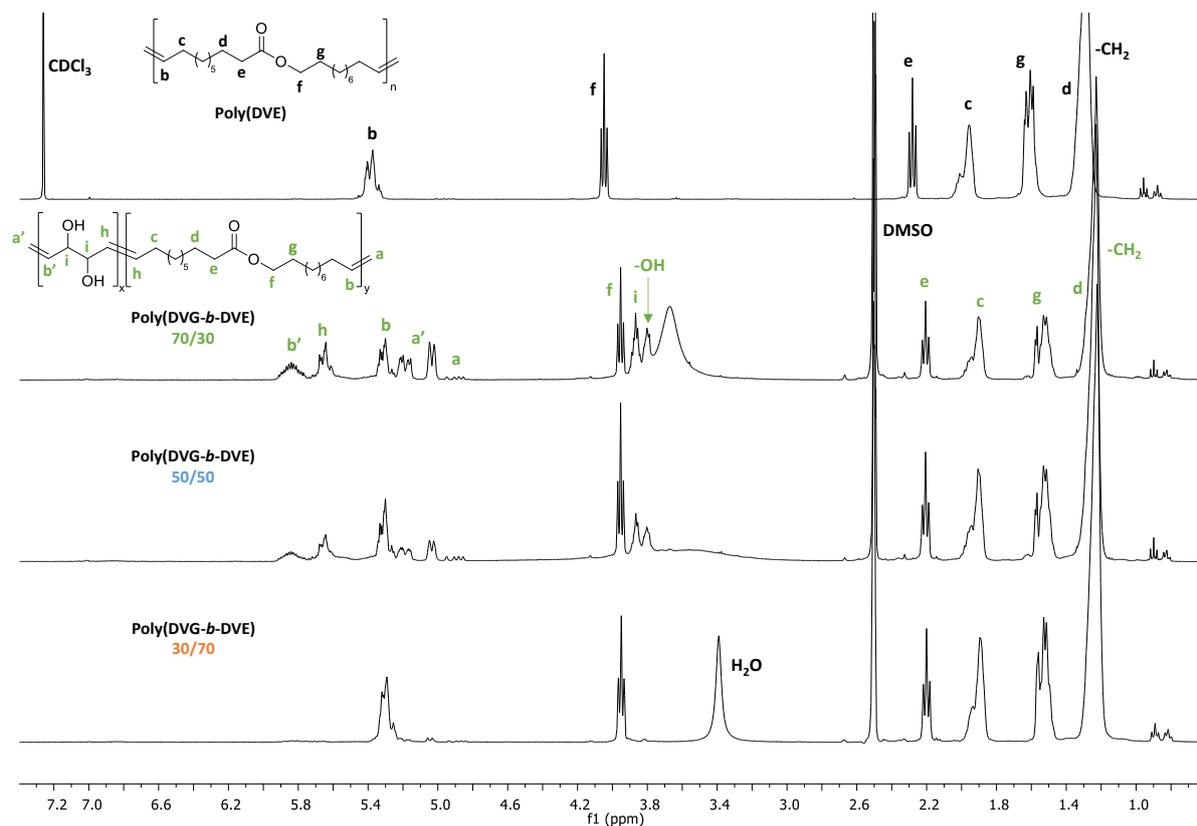


Figure 17 : Spectres ^1H dans un mélange DMSO/ CDCl_3 (50/50), du P(DVE) et des copolymères multi-blocs P(DVG-*b*-DVE) (70/30, 50/50, 30/70)

Les chromatogrammes SEC dans le THF des copolymères synthétisés sont présentés Figure 14 et révèlent des masses molaires faibles comprises entre 1500 et 2000 g/mol. D'après le chromatogramme du P(DVE), du monomère est encore présent bien qu'il ne

soit pas visible par RMN et que le P(DVE) ait été purifié par précipitation dans du méthanol. La distribution de la masse molaire du P(DVE) est multimodale et typique d'une réaction d'oligomérisation pour une polymérisation par étapes. Pour les copolymères, le DVG étant une petite molécule comparée au DVE, il est alors difficile de l'observer dans le signal du copolymère surtout pour les faibles incorporations obtenues. Néanmoins, un signal entre 29 et 30 min montre que du P(DVG) libre est présent dans le polymère et que les deux blocs ne sont pas complètement liés. De plus, la SEC confirme qu'aucun motif DVG n'a réagi lors de la copolymérisation avec le ratio DVG/DVE, 30/70mol.%.

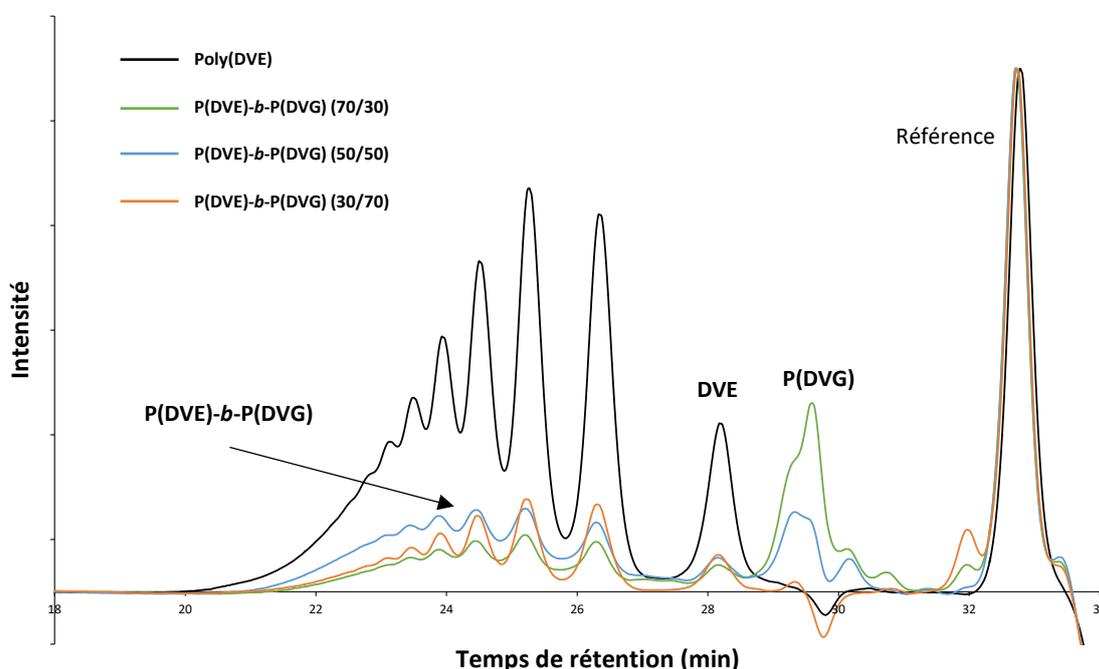


Figure 18 : Chromatogrammes SEC dans le THF (calibrage standard polystyrène) du P(DVE) et des copolymères à blocs P(DVG-b-DVE) (70/30, 50/50, 30/70)

Le caractère amphiphile de ces copolymères multi-blocs est confirmée par analyse RMN ^1H dans différents solvants (Figure 19). En effet, lorsque le copolymère P(DVG-b-DVE) (50/50) est analysé dans le DMSO- d_6 , seuls les signaux caractéristiques du DVG sont visibles et lorsque cette même analyse est effectuée dans le CDCl_3 , ce sont les signaux du motif DVE qui sont détectés.

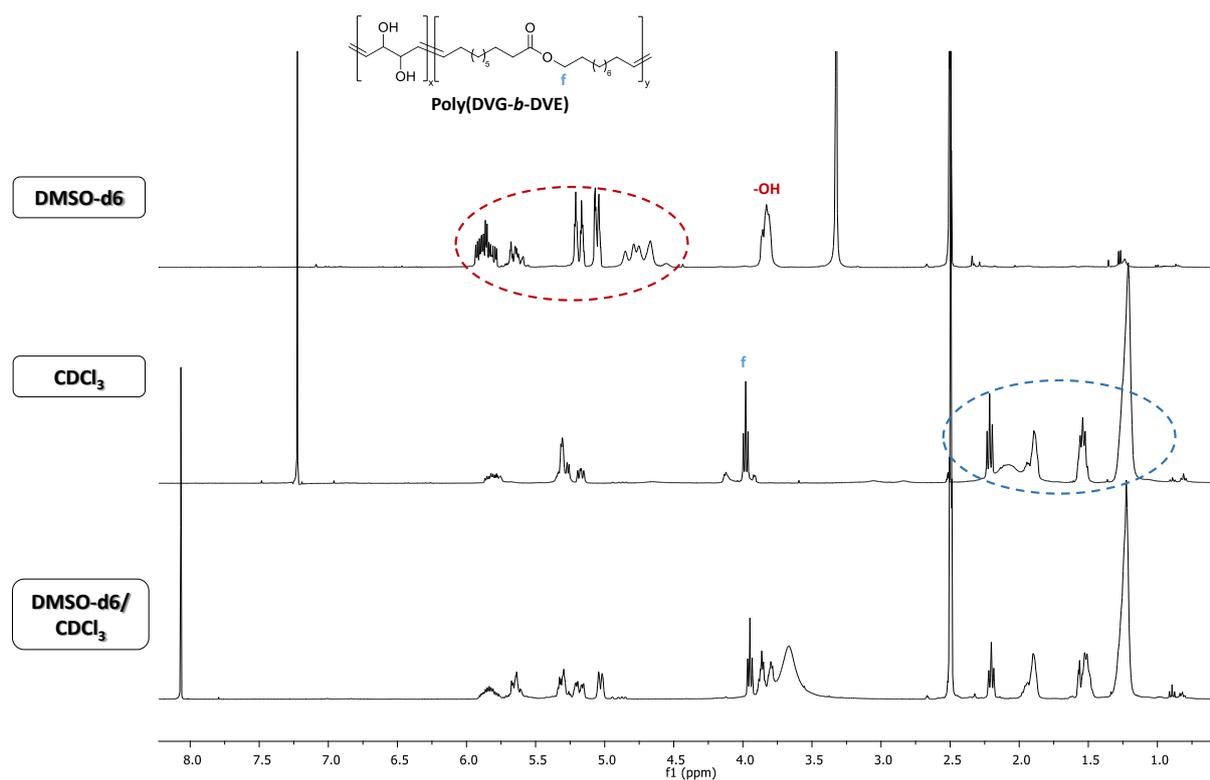


Figure 19 : Spectres RMN ¹H d'un copolymère multi-blocs synthétisé à partir du DVG et du DVE dans différents solvants (DMSO-d₆, CDCl₃ et DMSO-d₆/CDCl₃, 50/50v)

L'analyse par TGA révèle que l'incorporation de DVG dans le copolymère abaisse la tenue en température des copolymères et passe de 230°C à 150°C. Sur les thermogrammes obtenus par DSC (Figure 20), plusieurs températures de fusion sont observables, ce qui indique la présence de séquences courtes de P(DVE) cristallines.

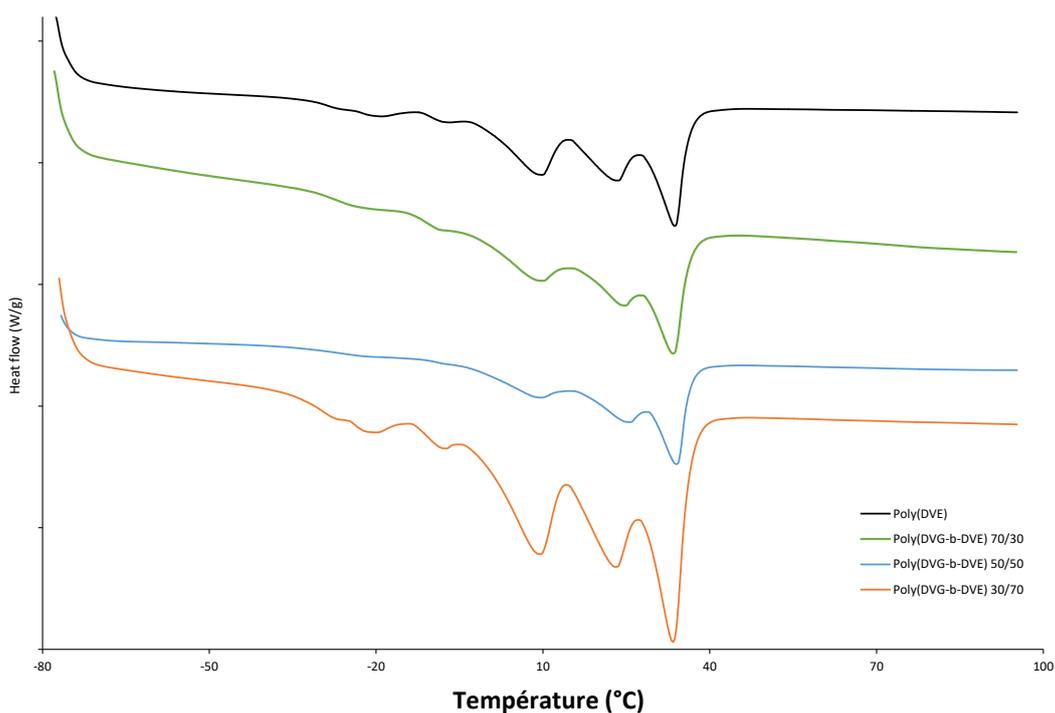


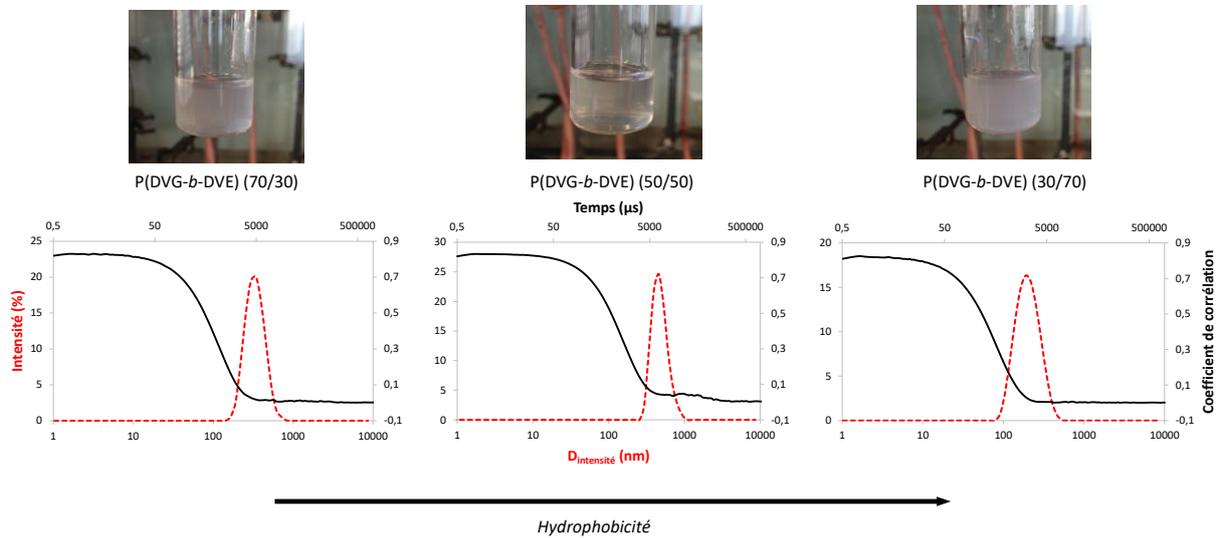
Figure 20 : Thermogrammes DSC ($10\text{ °C}/\text{min}^{-1}$) du second cycle du P(DVE) et des copolymères à blocs P(DVG-*b*-DVE) (70/30, 50/50, 30/70)

Dans cette partie des copolymères multi-blocs à partir du DVG et du DVE ont pu être synthétisés ; le DVG montre à nouveau une réactivité faible et complexe. Bien que l'analyse SEC révèle que les deux blocs ne sont pas complètement liés, ces copolymères présentent des propriétés amphiphiles confirmées par RMN. La suite de l'étude va alors se porter sur l'étude de leur auto-assemblage en solution.

II.3 Etude de l'auto-assemblage en solution des copolymères

Les copolymères multi-blocs synthétisés étant formés de séquences hydrophobe (DVE) et hydrophile (DVG) (*via* les fonctions hydroxyle), leurs propriétés d'auto-assemblage dans l'eau ont été évaluées par nanoprecipitation des copolymères puis analysés par DLS (Dynamic light scattering). Pour ce faire, le copolymère est dissous dans 0,5mL de THF à une $C = 5\text{ mg}/\text{mL}$ puis la solution ajoutée goutte à goutte (toutes les secondes) dans 4,5mL d'eau avec une agitation constante de 250 tpm (procédé de nanoprecipitation). Le THF est ensuite évaporé à température ambiante durant deux jours et une solution trouble est obtenue indiquant visuellement la présence de particules dispersées. La solution est ensuite filtrée sur un filtre à $0,8\mu\text{m}$ et analysée par DLS. L'analyse DLS est réalisée 3 fois pour chaque échantillon afin d'en extraire une valeur moyenne. Les résultats confirment

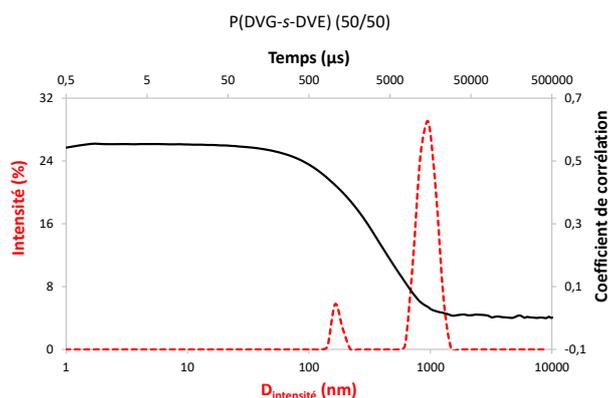
que des objets de l'ordre de 200 à 500nm sont formés avec des polydispersités, PDI, de l'ordre de 0,1 (Figure 21). Ces objets sont stables pendant plusieurs mois, excepté pour le copolymère à 50/50 qui contient les plus gros objets et qui a été difficile à analyser.



P(DVG- <i>b</i> -DVE)	70/30	50/50	30/70
Diamètre en intensité (nm)	343	483	209
Diamètre en nombre (nm)	288	443	137
PDI	0,077	0,156	0,096

Figure 21 : Courbes et caractéristiques des polymères multi-blocs synthétisés à partir du P(DVE) et du DVG analysés par DLS

La même analyse a été menée sur le copolymère statistique P(DVG-*s*-DVE) ayant un rapport 50/50 et deux populations apparaissent par analyse DLS. Des objets de 171 et 946 nm sont mesurés pour un PDI de 0,26. Une analyse a été effectuée après filtration de la solution, afin de retirer les gros objets pour mieux observer les objets à 170 nm, mais un résultat infructueux est obtenu et aucun signal n'est détecté.



P(DVG-s-DVE)	Diamètre en intensité (nm)	Diamètre en nombre (nm)	PDI
50/50	171 (946)	170 (949)	0,26

Figure 22 : Courbe et caractéristiques du polymère statistique synthétisé à partir du DVE et du DVG analysé par DLS

Ces analyses réalisées en fin de thèse sont préliminaires mais très encourageantes ; ils appellent d'autres analyses (TEM, notamment) pour mieux déterminer la nature des nano-objets ainsi formés.

III. Synthèse de dérivés du DVG et étude de leur polymérisation par ADMET

Afin d'évaluer l'impact des fonctions alcool sur la polymérisabilité du DVG par métathèse, les fonctions alcool ont été dérivatisées, préalablement à la polymérisation par ADMET. Une série de voies de protection des fonctions alcool du DVG ont ainsi été testées comme décrit ci-après. acétalisation, carbonatation, éthérification ou estérification.

III.1 Protection des fonctions alcool du DVG par acétalisation et carbonatation

III.1.1 Synthèse des dérivés

Deux dérivés cycliques ont été synthétisés, le DVG-A et DVG-C (Schéma 5). L'acétalisation est réalisée par réaction du DVG avec le diméthoxypropane dans l'acétone pendant 12h, en présence d'APTS comme catalyseur. La carbonatation se fait avec du diéthylcarbonate

(DEC) durant 2h à 115°C en présence de K₂CO₃ comme catalyseur. Une conversion de 100% est obtenue dans les deux cas avec un rendement de 91% et 70%, respectivement.

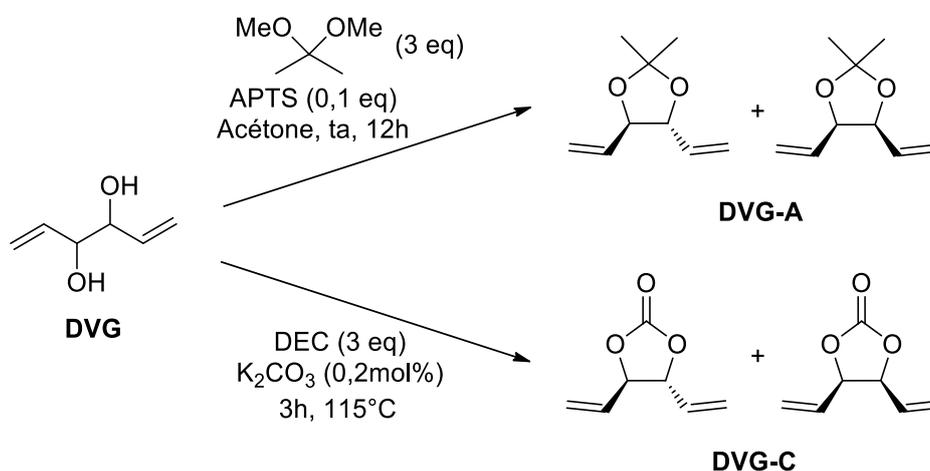


Schéma 5 : Protection des fonctions alcool du DVG par acétalisation (DVG-A) et par carbonatation (DVG-C)

Sur les spectres RMN ¹H (Figure 23), la disparition du pic des fonctions alcool dans les deux cas est bien vérifiée. L'apparition du signal des CH₃ de la fonction acétal du DVG-A et le déplacement chimique des signaux des protons en alpha de l'alcool de 4,2 à 4,7 et de 4,7 à 5,15 ppm du DVG-C confirment que les réactions d'acétalisation et de carbonatation ont été réalisées avec succès.

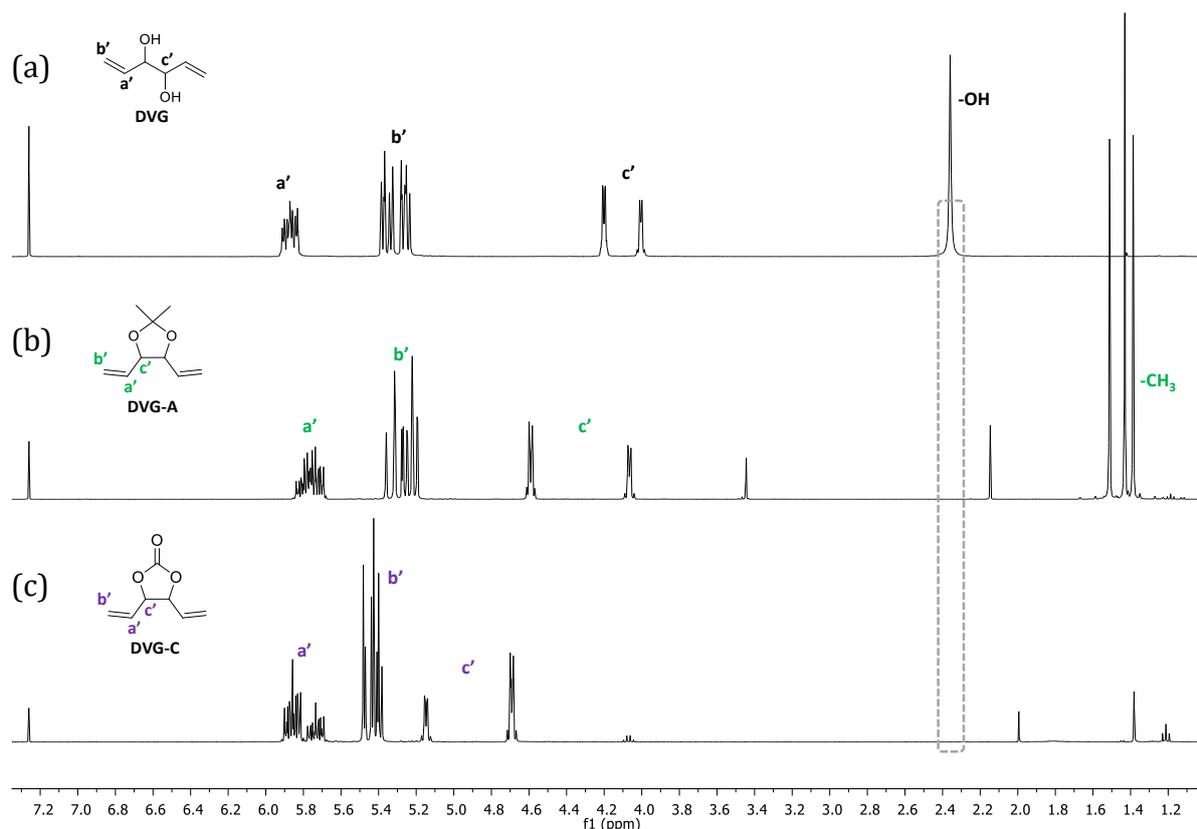


Figure 23 : Spectres RMN ^1H dans le CDCl_3 , du DVG (a), du DVG-A (b) et du DVG-C (c)

III.1.2 Polymérisation par ADMET des dérivés synthétisés

III.1.2.1 Synthèse du P(DVG-A) par ADMET et étude des catalyseurs

La même étude que pour le DVG a été effectuée avec le DVG-A, en testant différents catalyseurs de métathèse (Tableau 7). La conversion des fonctions vinyliques est calculée par RMN ^1H , sur laquelle le triplet des protons des méthyles est toujours observable à 1,3 ppm (Figure 24). Lorsque la réaction est faite sans solvant, HG2 reste le meilleur catalyseur et une conversion de 84% du monomère est obtenue pour mener à un X_n maximal de 6,3. La réaction ne fonctionne pas en présence de G2 et des conversions encore plus faibles sont obtenues avec les catalyseurs de 1^{ère} génération. La polymérisation a été également testée dans le THF et HG2 comme catalyseur mais une conversion de 56% est seulement obtenue.

Tableau 7 : Caractéristiques des polymères synthétisés à partir de DVG-A par ADMET en présence de différents catalyseurs

Conditions	Catalyseur (1mol%)	$p^{(a)}$ (%)	$M_{n\text{ RMN}}$ (g/mol)	$M_n^{(b)}$ (g/mol)	$\mathcal{D}^{(b)}$	T_g (°C)	$T_d^{5\%}$ (°C)	X_n
En masse 35°C, 24h	G1	49	280	400	1,6	<i>nd</i>	<i>nd</i>	2
	G2	-	-	-	-	-	-	-
Sous vide	HG1	65	406	560	1,2	<i>nd</i>	<i>nd</i>	2,9
	HG2	84	882	580	1,2	-7	127	6,3
THF 35°C, 24h	HG2	56	322	400	1,3	-59	86	2,3

(a) Calculé par RMN ^1H , (b) Mesuré par SEC dans le THF, calibrage standard au PS, *nd* = non déterminé

Les masses molaires calculées et mesurées par SEC THF sont en accord avec les $M_{n\text{ rnm}}$ calculées mais elles s'avèrent très faibles et inférieures à 900g/mol. Le DVG-A présente une réactivité similaire au DVG, voire plus faible et une nouvelle fois, seuls des oligomères sont synthétisés.

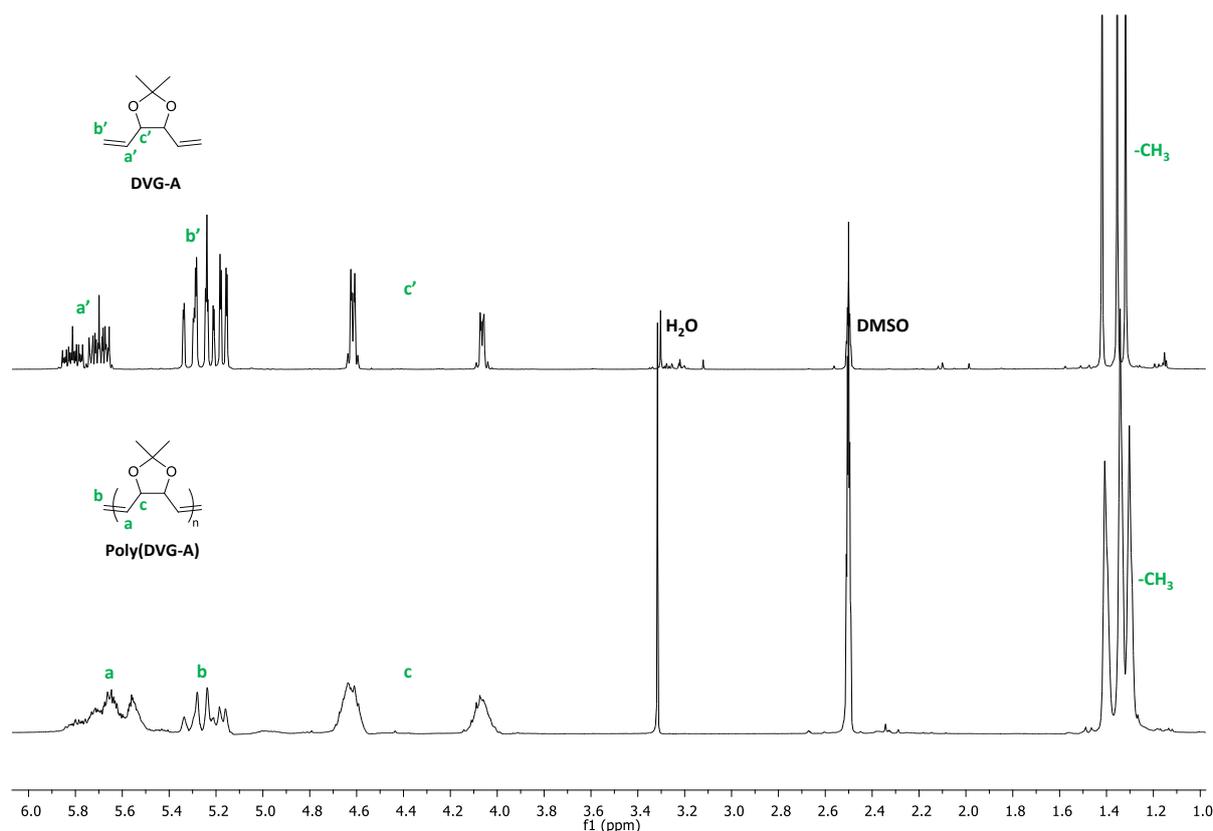


Figure 24 : Spectres RMN ¹H dans le DMSO, du DVG-A et du poly(DVG-A) synthétisé par ADMET avec HG2 comme catalyseur

La même étude a été tentée avec DVG-C mais aucune réaction n'a été observée quel que soit le catalyseur utilisé (G1, G2, G3, HG1 et HG2). Visuellement, le milieu qui est normalement coloré vert ou jaune selon le catalyseur devient noir lors du mélange avec le DVG-C, indiquant une désactivation du catalyseur. De plus comme expliqué dans l'introduction, l'espacement entre la double liaison et le carbonate ou *NNGE* est à prendre en compte. Wagener *et al.*¹³ ont montré que la polymérisation de diènes possédant une fonction carbonate par ADMET n'avait pas lieu lorsque l'espacement était inférieur à 3 méthylène.¹³

III.1.2.2 Déprotection du poly(DVG-A)

Par la suite, le P(DVG-A) a été déprotégé par une réaction avec une résine échangeuse de cations (Dowex®).²¹ Après 24h de réaction, 80% des fonctions alcool sont déprotégés (Tableau 8).

Tableau 8 : Caractéristiques du poly(DVG-A) synthétisé en masse et du poly(DVG-A) déprotégé

Conditions	$M_n^{(a)}$ (g/mol)	$\mathcal{D}^{(a)}$	T_g (°C)	$T_d^{5\%}$ (°C)	X_n
En masse 24h, 35°C	580	1,2	-7	127	6,3
Déprotection 24h, 50°C MeOH	500	1,2	nd	nd	-

(a) Mesuré par SEC dans le THF, calibrage standard au PS

Sur les spectres RMN ^1H (Figure 25), où le P(DVG) est mis comme modèle, la disparition du signal des méthyles du P(DVG-A) à 1,3 ppm et l'apparition du pic des alcools à 3,8 ppm sont observables. Une masse similaire au P(DVG-A) est mesurée par SEC THF et le polymère déprotégé présente une solubilité dans l'eau identique à celle du P(DVG).

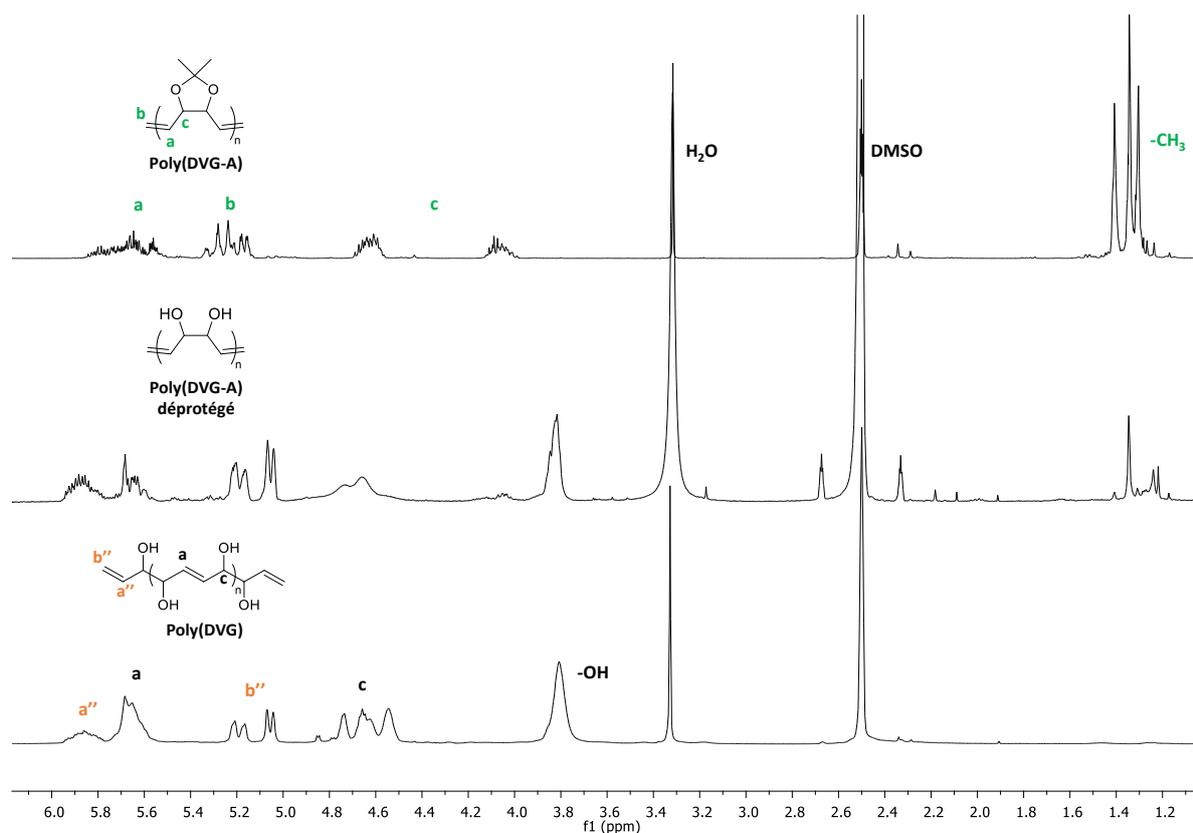


Figure 25 : Spectres RMN ^1H dans le DMSO, du poly(DVG-A), poly(DVG-A) déprotégé et du poly(DVG) comme référence

Cette étude sur les dérivés du DVG, DVG-A et DVG-C, montre qu'il n'est pas nécessaire de protéger les fonctions alcool du DVG pour la polymérisation par ADMET. En effet, le DVG-A présente une réactivité similaire au DVG, seuls des oligomères sont synthétisés avec une conversion maximale en insaturation de 86%, valeur très insuffisante pour une polymérisation par étapes. De plus pour accéder au P(DVG), il est obligatoire de passer par une étape de déprotection, ce qui n'est pas avantageux.

III.1.3 Etude de la réactivité du DVG-C

Le DVG-C ne montrant aucune réactivité en polymérisation ADMET, sa réactivité pour la synthèse de poly(hydroxyuréthane)s a été étudiée. La synthèse de polyuréthanes biosourcés est une voie fortement étudiée et plus précisément celle conduisant aux poly(hydroxyuréthane)s qui sont synthétisés par polyaddition entre carbonates cycliques et amines.²²⁻²⁴

Un suivi cinétique *in situ* par spectroscopie RMN ¹H, sur 24h à 50°C, a été effectué lors de l'aminolyse du DVG-C avec l'hexylamine. Ces derniers sont mélangés au rapport stoechiométrique 1:1eq dans le DMSO-d₆ à 1 mol.L⁻¹ avec le trichlorobenzène (TCB) comme référence interne (Schéma 6).

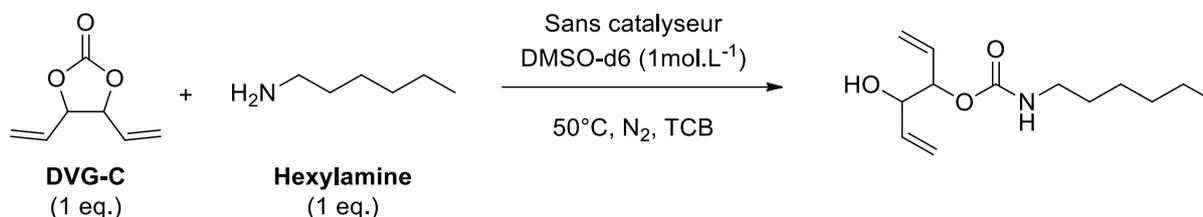


Schéma 6 : Réaction entre le DVG-C et l'hexylamine à 50°C

La conversion du carbonate cyclique est suivie grâce à la disparition des protons CH du carbonate à 5 ppm et l'apparition du pic du proton en alpha de la fonction uréthane à 2,9 ppm (Figure 26). La conversion des carbonates cycliques suit une cinétique de second ordre jusqu'à 60% de conversion, puis la réaction ralentit pour atteindre un plateau (Figure 27). La constante de vitesse apparente (k_{app}) de la réaction peut être calculée durant les 6 premières heures de réaction, celle-ci suivant une cinétique de second ordre (Figure 27). Lamarzelle *et al.*²⁵ ont étudié la réactivité de différents carbonates cycliques (CC), 6CC et 5CC, par cette même réaction modèle. Le DVG-C possède une $k_{app} = 0,54 \text{ L.mol}^{-1}$

$1.h^{-1}$ qui est comparable à la réactivité du carbonate de triméthylène ($k_{app} = 0,58 L.mol^{-1}.h^{-1}$) qui est un carbonate cyclique à 6 carbones très réactif.

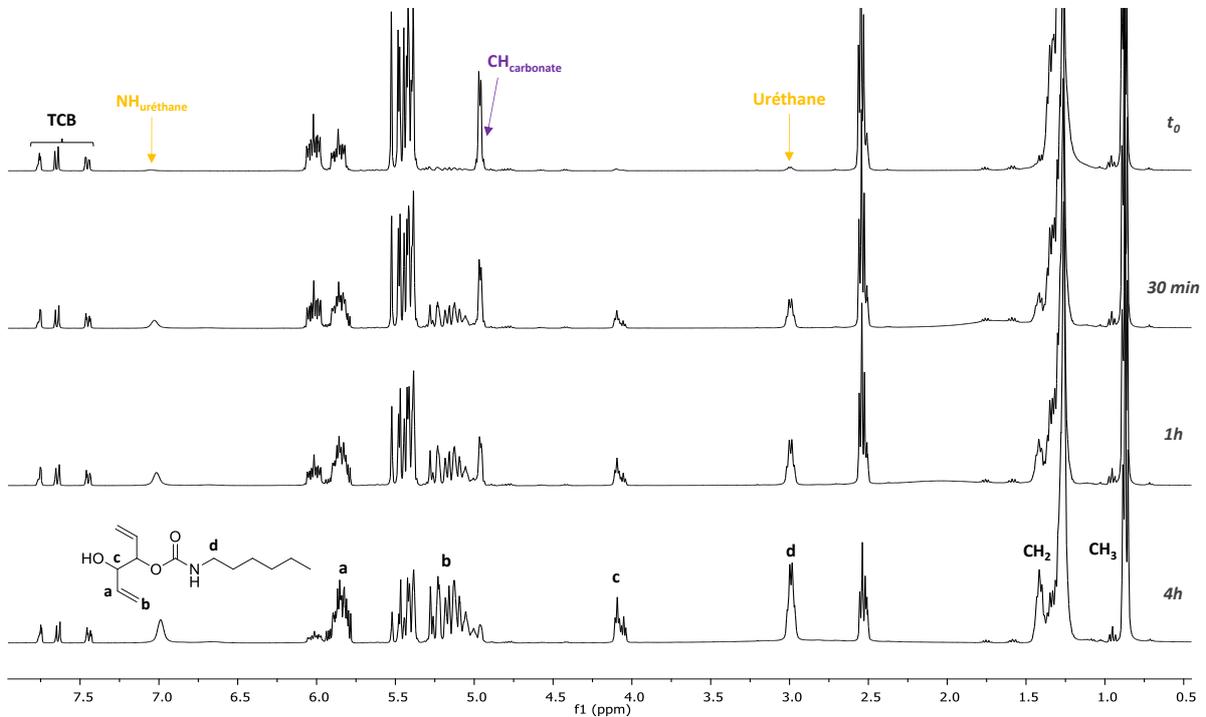


Figure 26 : Spectres RMN 1H de la réaction entre le DVG-C et l'hexylamine avec un ratio 1:1 à 50°C dans le DMSO- d_6

L'avantage du DVG-C est qu'il est biosourcé et sa synthèse est simple. Il faudrait par la suite étudier l'effet de la température et du solvant sur la cinétique puis tester le DVG-C lors de la synthèse de PHUs. Celui-ci permettrait d'apporter des insaturations pendant le long de la chaîne qui peuvent être utilisées pour des post-modifications (réticulation, greffage de fonctions).

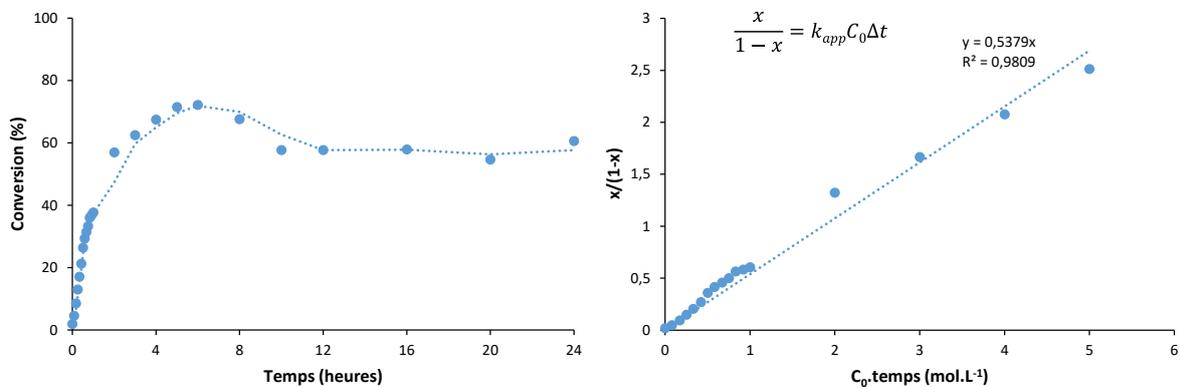


Figure 27 : Mesures cinétiques de la réaction entre le DVG-C et l'hexylamine ($1 mol.L^{-1}$ dans le DMSO- d_6 , ratio 1:1)

III.2 Etude de la polymérisation de dérivés éthers et esters du DVG

Dans le cadre de ce projet collaboratif, six dérivés mono et bis-éthers et 4 dérivés bis-esters avec des longueurs de chaînes variables (C6 à C18) synthétisés à partir du DVG ont été fournis par l'Equipe du Pr. Len afin de les tester en polymérisation par ADMET (Figure 28).

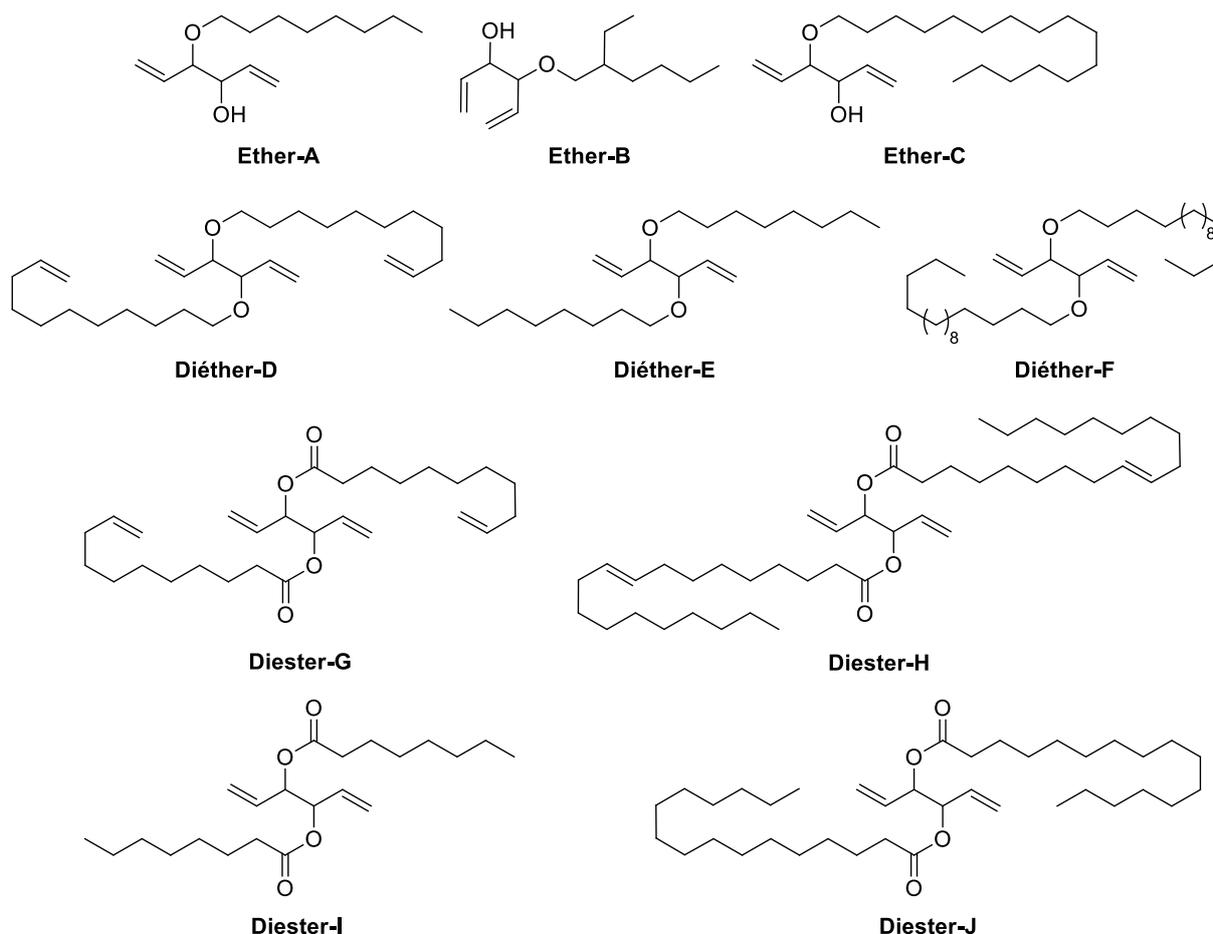


Figure 28 : Dérivés éthers et esters synthétisés à partir du DVG fournis par l'équipe du Pr. Len
 Les mêmes conditions de réaction qu'avec le P(DVG) ont été utilisées, en utilisant HG2 comme catalyseur à 35°C durant 24h et sans solvant (Tableau 9). Trois monomères n'ont pas réagi, il s'agit des diéthers E et F et du diester J ; cela s'explique par la longueur de la chaîne alkyle qui doit provoquer une gêne stérique lors de la coordination de la double liaison avec le catalyseur et donc empêcher la polymérisation. Les trois mono-éthers ont réagi avec des conversions de 35 à 54%, les masses molaires alors obtenues sont faibles puisque le X_n est au maximum de 2,2 et aucune T_g n'a pu être observée. Seul le P(Ether-C)

présente une T_f à 31°C qui correspond à la température de fusion du monomère qui lui est apportée par la longue chaîne alkyle.

Tableau 9 : Caractéristiques des polymères synthétisés à partir des dérivés éthers et esters du DVG par ADMET en présence de HG2 comme catalyseur

Conditions	Monomère	$p^{(a)}$ (%)	$M_n^{(b)}$ (g/mol)	$D^{(b)}$	T_g (°C)	T_f (°C)	$T_d^{5\%}$ (°C)	X_n
	Ether-A	54	914	1,3	nd	-	129	2,2
	Ether-B	53	740	1,1	nd	-	108	2,1
	Ether-C	35	1350	1,1	nd	31	174	1,5
En masse	Diéther-D ^(c)	-	<i>non soluble</i>		-14	-	248	-
35°C, 24h	Diéther-E	-	-	-	-	-	-	-
HG2 (1mol%)	Diéther-F	-	-	-	-	-	-	-
Sous vide	Diéther-G ^(c)	-	<i>non soluble</i>		-2,7	-	249	-
	Diester-H ^(c)	-	<i>non soluble</i>		-52	-	212	-
	Diester-I	22	900	1,2	-18	-	202	1,3
	Diester-J	-	-	-	-	-	-	-

(a) Calculé par RMN ¹H, (b) Mesuré par SEC dans le THF, calibrage standard au PS, (c) polymère réticulé, nd = non déterminé

Les monomères possédant des doubles liaisons internes ou en bout de la chaîne alkyle (diéther-D, diester-G et H), ont donné des polymères réticulés ; la longueur de la chaîne alkyle n'a pas eu d'impact sur la polymérisation contrairement aux monomères sans double liaison interne. Le diester-H qui possède une insaturation interne dans sa chaîne alkyle à 18 carbones, présente une T_g très basse de -52°C ; alors que le diéther-D et le Diester-G ayant l'insaturation en bout de la chaîne alkyle à 10 carbones, présentent des T_g plus élevées de -14°C et -3°C, respectivement. Enfin, le diester-I a réagi avec une conversion des fonctions vinyliques faible de 22% alors que son homologue le diéther-E n'a pas montré de réactivité. Ceci démontre que les fonctions éther et ester ont un effet sur la polymérisation par ADMET, expliqué par le phénomène de NNGE. D'après les investigations de Wagener *et al.*, le NNGE est provoqué lorsque l'espacement entre la fonction vinylique et l'hétéroatome est inférieur à 3 et dans le cas d'une liaison ester ou éther.¹⁴ Hors dans notre cas, nous nous serions attendu à ce que les dérivés ester réagissent moins ou pas, en comparaison aux dérivés éthers. En effet, la possible

coordination du carbonyle de la fonction ester mènerait à la formation d'un complexe cyclique à 6 chaînons alors que la coordination de l'oxygène de la fonction éther mènerait à la formation d'un cycle à 5 mais la gêne stérique due à la chaîne alkyle pourrait empêcher cette coordination.

Cette étude montre encore une fois que la structure du DVG n'est pas adaptée pour une polymérisation par ADMET, excepté lorsque le dérivé présente des insaturations internes ou terminales sur la chaîne alkyle, ce qui conduit à des polymères réticulés qui mériteraient des analyses plus poussées.

Conclusion

Dans ce chapitre, la polymérisation par ADMET du DVG et de ses dérivés a été étudiée. Le DVG est un diène court avec des fonctions alcool pouvant affecter la polymérisation. Afin de ne pas désactiver le catalyseur et permettre la polymérisation, le plus robuste des catalyseurs est nécessaire, à savoir le catalyseur HG2. Une conversion maximale de 80% a été obtenue avec ce dernier en ajoutant le chloranil comme additif afin de supprimer la réaction d'isomérisation provoquée par le Ru. En corrélation avec les valeurs de conversion, seuls des oligomères sont formés pour des M_n maximales de 950 g/mol. Le P(DVG) a ensuite été hydrogéné avec une conversion totale en 24h et le polymère saturé a révélé une masse molaire de 2800 g/mol par analyse SEC dans le DMF.

Par la suite des copolymères statistiques et multi-blocs ont été synthétisés avec un monomère divinyl ester (DVE). Dans les deux cas, des conversions faibles sont obtenues, ainsi que les masses molaires, 950g/mol pour le polymère statistique et de 1500 à 1900 g/mol pour les copolymères multi-blocs. Une étude préliminaire sur l'auto-assemblage en solution des copolymères a montré que des objets étaient formés par nanopréciipitation dans l'eau. Le DVG est un co-monomère intéressant pour l'auto-assemblage en solution car il apporte de nombreuses fonctions hydroxyle.

Enfin, la polymérisation par ADMET a été testée sur différents monomères dérivés du DVG à partir de ses fonctions alcool. L'acétal cyclique du DVG se polymérise en présence de HG2 comme catalyseur avec une conversion maximale de 84% pour produire un polymère de $M_n = 600$ g/mol. Le carbonate cyclique de DVG ne présente aucune réactivité en polymérisation par métathèse et désactive les catalyseurs. Mais l'étude de la cinétique

de réaction lors de l'aminolyse de DVG-C par l'hexylamine montre qu'il possède une réactivité élevée comparable à un carbonate cyclique à 6 carbones tel le carbonate de triméthylène (TMC). Le DVG-C serait donc un monomère intéressant pour la synthèse de PHU. Enfin, les derniers dérivés étudiés sont des mono ou diéthers et des diesters synthétisés par étherification et transestérification avec des halogénures d'alkyle et des esters de méthyle possédant des longueurs de chaîne alkyle variables et des insaturations internes (C6 à C18). Tous les mono-éthers réagissent sans que la longueur de la chaîne alkyle ait un effet, des conversions de 50% sont calculées pour des M_n de 700 à 1400g/mol. Pour les diéthers et diesters qui possèdent une insaturation dans la chaîne, un polymère réticulé est obtenu. Enfin pour les diéthers et diesters avec une chaîne alkyle saturée, seul le diester-I ayant une chaîne à 8 carbones donne un polymère de 900 g.mol⁻¹. Les autres monomères possédant des chaînes > 8C ne se polymérisent pas, ces chaînes provoquent une gêne stérique lors de la coordination avec le catalyseur.

Pour conclure, le P(DVG) polymérisé par ADMET ne permet pas d'atteindre des conversions totales et donc des masses molaires élevées. Bien que la structure du DVG soit propice à la cyclisation, aucun cycle n'a été observé et la réaction d'isomérisation provoquée par le Ruthénium peut être supprimée par ajout d'un additif (chloranil). Les monomères dérivés du DVG montrent la même réactivité que le DVG ou aucune selon les structures. Le P(DVG) pourrait être utilisé comme polyol dans la synthèse de polyuréthanes ou comme servir de bloc hydrophile pour l'auto-assemblage de polymère comme des études préliminaires l'ont démontré.

Références

- (1) Li, H.; Wagener, K. B.; Schulz, M. D.; Giovanni, R.; George, T.; Butler, J. A review of how to do an acyclic diene metathesis reaction. *Polym. Int.* **2017**, No. 66, 7–12.
- (2) Tindall, D.; Pawlow, J. H.; Wagener, K. B. Recent Advances in ADMET Chemistry. *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 183–198.
- (3) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. The development of L2X2RU=CHR olefin metathesis catalysts: An organometallic success story. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34* (1), 18–29.
- (4) Wagener, K. K. B.; Boncella, J. M.; Nel, J. G. Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization. *Macromolecules* **1991**, *24* (10), 2649–2657.
- (5) Opper, K. L.; Wagener, K. B. ADMET : Metathesis Polycondensation. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 821–831.
- (6) Lindmark-Hamberg, M.; Wagener, K. B. Acyclic Metathesis Polymerization. The Olefin Metathesis Reaction of 1,5-Hexadiene and 1,9-Decadiene. *Macromolecules* **1987**, *20* (11), 2951–2954.
- (7) Wagener, K. B.; Boncella, J. M.; Nel, J. G.; Duttweiler, R. I.; Hilmyer, M. A. The key to successful acyclic diene metathesis polymerization chemistry. *Makromol. Chemie* **1990**, *191*, 365–374.
- (8) Wagener, K. B.; Nel, J. G.; Konzelman, J.; Boncella, J. M. Acyclic Diene Metathesis Copolymerization of 1,5-Hexadiene and 1,9-Decadiene. *Macromol. Rapid Commun.* **1990**, No. 23, 5155–5157.
- (9) Bauch, C. G.; Wagener, K. B.; Boncella, J. M. Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization . Synthesis of an unsaturated polyester. *Macromol. Rapid Commun.* **1991**, No. 12, 413–417.
- (10) Wagener, K. B.; Smith Jr., D. W. Acyclic diene metathesis polymerization. Synthesis and characterization of unsaturated poly[carbo(dimethyl) silanes]. *Macromolecules* **1991**, *24* (23), 6073–6078.
- (11) Boncella, J. M.; Wagener, K. B. Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization. The Synthesis of Unsaturated Polyesters. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3862–3867.
- (12) Portmess, J. D.; Wagener, K. B. Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization. Synthesis of Unsaturated Polythioethers. *Macromolecules* **1993**, No. 26, 2837–2841.
- (13) O'gara, J. E.; Portmess, J. D.; Wagener, K. B.; Patton, J. T. Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization. Synthesis of Unsaturated Polycarbonates. *Macromolecules* **1993**, *26* (2), 2837–2841.
- (14) Wagener, K.; Brzezinska, K. Kinetics of acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization. Influence of the negative neighboring group effect. *Macromolecules* **1997**, No. 30, 7363–7369.
- (15) Brzezinska, K.; Wove, P. S.; Watson, M. D.; Wagener, K. B. Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization using a well-defined ruthenium based metathesis catalyst. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197* (6), 2065–2074.
- (16) Lehman, S. E.; Wagener, K. B. Comparison of the kinetics of acyclic diene metathesis promoted by grubbs ruthenium olefin metathesis catalysts. *Macromolecules* **2002**, *35* (1), 48–53.
- (17) Schulz, M. D.; Wagener, K. B. ADMET Polymerization. In *Handbook of Methatesis*; 2015; Vol. 13, pp 313–355.
- (18) Schulz, M. D.; Wagener, K. B. Precision Polymers through ADMET Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215* (20), 1936–1945.
- (19) Mutlu, H.; Montero de Espinosa, L.; Meier, M. a R. Acyclic diene metathesis: a versatile tool for the construction of defined polymer architectures. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (3), 1404–1445.
- (20) Lebarbé, T.; More, A. S.; Sane, P. S.; Grau, E.; Alfes, C.; Cramail, H. Bio-based aliphatic polyurethanes through ADMET polymerization in bulk and green solvent. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35* (4), 479–483.
- (21) Malkoch, M.; Carlmark, A.; Woldegiorgis, A.; Hult, A.; Malmström, E. E. Dendronized aliphatic polymers by a combination of ATRP and divergent growth. *Macromolecules* **2004**, *37* (2), 322–329.
- (22) Nohra, B.; Candy, L.; Blanco, J.-F.; Guerin, C.; Raoul, Y.; Mouloungui, Z. From Petrochemical Polyurethanes to Biobased Polyhydroxyurethanes. *Macromolecules* **2013**, *46* (10), 3771–3792.
- (23) Blattmann, H. R.; Muelhaupt, R. Multifunctional β -amino alcohols as bio-based amine curing agents for the isocyanate- and phosgene-free synthesis of 100 % bio-based polyhydroxyurethane thermosets. *Green Chem.* **2015**.
- (24) Maisonneuve, L.; Lamarzelle, O.; Rix, E.; Grau, E.; Cramail, H. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (22), 12407–12439.
- (25) Lamarzelle, O.; Durand, P.-L.; Wirotius, A.-L.; Chollet, G.; Grau, E.; Cramail, H. Activated lipidic cyclic carbonates for non-isocyanate polyurethane synthesis. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (7), 1439–1451.

Partie expérimentale

1. Procédure générale pour la polymérisation par ADMET

- En masse

Tous les monomères ont été séchés une nuit sous vide avant utilisation. Dans un Schlenk sec, le monomère et le catalyseur de métathèse (1mol%) sont ajoutés. Le mélange est ensuite porté à la température voulue durant 24h et sous un vide dynamique. A la fin de la réaction, l'éthylvinyl éther est ajouté à température ambiante et mélangé pendant 30 minutes puis un vide dynamique est appliqué pour l'évaporer.

- En solution

Tous les monomères ont été séchés une nuit sous vide avant utilisation. Dans un Schlenk sec, le monomère et le catalyseur de métathèse (1mol%) sont ajoutés dans 7 mL de THF ou d'eau. Le mélange est ensuite porté à la température voulue durant 24h et sous un vide dynamique. A la fin de la réaction, l'éthylvinyl éther est ajouté à température ambiante et mélangé pendant 30 minutes puis un vide dynamique est appliqué pour l'évaporer.

Poly(DVG)

Le DVG (1g, 8.76 mmol) est ajouté dans le Schlenk contenant le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs, 2^{ème} génération (55mg, 1mol%). Un additif (5mol%) ou du THF sec (7mL) peut également être incorporé. Le milieu est chauffé à 35°C pendant 24h, sous vide.

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 5.87 (m, CH=CH₂), 5.68 (CH=CH), 5.25-5.00 (m, CH=CH₂), 4.78-4.47 (m, CH-OH), 3.81 (-OH) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 139 et 138.8 (CH=CH₂), 131.5-130.4 (CH=CH), 114.7 et 114.5 (CH=CH₂), 75 et 74.9 (CH-OH) ppm.

2. Hydrogénation du poly(DVG)

Dans un réacteur pressurisé, le poly(DVG) (0,1g) est solubilisé dans 3mL de DMF avec 10mg Pd/C. Le dihydrogène est chargé à une pression de 50 bars. Le réacteur est chauffé à 80°C pendant 24h. A la fin de la réaction, le Pd/C est filtré à l'aide d'un papier filtre et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Un solide marron est obtenu.

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 4.33-4.17 (-OH), 3.28-3 (CH-OH), 1.81-1.10 (CH₂-CH₂, CH₂-CH₃), 0.86 (-CH₃) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 75.2-73.5 (CH-OH), 29.5-28.7 (CH₂-CH₂), 25.3 (CH₂-CH₃), 10.5-10.31 (-CH₃).

3. Synthèse du divinyl ester (DVE) et du poly(DVE)

DVE

Methyl 10-undecenoate (2 g, 1,01 mmol), le 10-undecenol (1,72 g, 1,01 mmol) et du TBD (1: 1: 0.05) sont mélangés sous un flux d'azote à 120 °C (4h), à 160 °C (2h) puis sous vide à 160 °C (1h). A la fin de la réaction, le produit est purifié par chromatographie flash. Rendement: 81%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl₃): 5.82-5.70 (m, 2H, -CH=CH₂), 4.94-4.84 (m, 4H, CH₂=CH-), 4.05 (t, 2H, -CH₂-O-CO-), 2.28 (t, 2H, -CH₂-CO-O-), 2.04 (q, 4H, -CH₂-CH=CH₂), 1.59 (m, 2H, -CH₂-CH₂-O-CO-), 1.20-1.45 (m, 24H, -CH₂-) ppm.

Poly(DVE)

Le DVE (1g, 2.98 mmol) est ajouté dans le Schlenk contenant le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs, 2^{ème} génération (19mg, 1mol%). Le milieu est chauffé à 80°C pendant 24h, sous vide. A la fin de la réaction, l'éthylvinyl éther est ajouté à température ambiante et mélangé pendant 30 minutes puis un vide dynamique est appliqué pour l'évaporer. A la fin de la réaction, le polymère obtenu est dissous dans un minimum de DCM et précipité dans du MeOH froid.

^1H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.32 (-CH=CH-), 3.98 (-CH₂-O-CO-), 2.21 (-CH₂-CO-O-), 1.96 (-CH₂-CH=CH-), 1.54 (CH₂-CH₂-O-CO-), 1.22 (-CH₂-) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 174 (C=O), 130.29 (-CH=CH-), 64.4 (-CH₂-O-CO-), 34.4 (-CH₂-CO-O-), 32.6 (-CH₂-CH=CH-), 29.7-28.8 (-CH₂-), 25.93 (-CH₂-CH₂-CO-O-), 25.02 (CH₂-CH₂-CH₂-O-CO-) ppm.

4. Protocole pour la copolymérisation par ADMET

Le DVG et le DVE ou P(DVE) sont mélangés dans le ratio souhaité en présence de HG2 (1mol%) puis chauffé à 35°C durant 24h, sous vide dynamique.

Copolymère statistique poly(DVG-*s*-DVE)

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 5.98-5.75 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, DVG), 5.73-5.33 ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 5.25-4.89 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, DVG et DVE), 4.8-4.45 ($\text{CH}-\text{OH}$), 3.99 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$), 3.80 ($-\text{OH}$), 2.26 ($-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$), 1.99 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$), 1.52 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$), 1.24 ($-\text{CH}_2-$) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 172.9 ($\text{C}=\text{O}$), 139.22 et 138.77 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, DVG), 131.3-130.2 ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 114.6 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, DVG et DVE), 75.2-74.2 ($\text{CH}-\text{OH}$), 63.6 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$), 33.5 ($-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$), 31.75 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$), 29-28.1 ($-\text{CH}_2-$), 25.41 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$), 24.52 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$) ppm.

Copolymère multi-blocs poly(DVG-*b*-DVE)

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 5.94-5.75 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, DVG), 5.65 ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 5.37-4.82 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, DVG et DVE), 3.95 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$), 3.88 ($\text{CH}-\text{OH}$), 3.81 ($-\text{OH}$), 2.21 ($-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$), 1.90 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$), 1.53 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$), 1.23 ($-\text{CH}_2-$) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 172.7 ($\text{C}=\text{O}$), 137.95 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, DVG), 130.96-129.66 ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 114.64 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, DVG et DVE), 74.81-74.40 ($\text{CH}-\text{OH}$), 63.45 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$), 33.56 ($-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$), 31.87 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$), 28.87-27.83 ($-\text{CH}_2-$), 25.25 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$), 24.32 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$) ppm.

5. Synthèse du DVG acétal (DVG-A) et du poly(DVG-A)

DVG-A

Un mélange de DVG (5g, 43,8 mmol), diméthoxypropane (16,1mL, 132 mmol) et APTS (0,833g, 4,38 mmol) est dissous dans 30mL de dichlorométhane puis agité pendant 6h à température ambiante. La réaction est stoppée avec une solution saturée de NaHCO_3 puis lavée à Et_2O . Le milieu est séché avec MgSO_4 et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Un liquide transparent est récupéré pour un rendement de 91%.

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 5.86-5.66 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.4-5.2 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.6 et 4.06 ($\text{CH}-\text{O}-$), 1.43 (CH_3) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 134.8 et 134.6 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 118.4 et 117.4 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 108.5 et 108 (OCO), 81.5 et 79 ($\text{CH}-\text{O}-$), 27.7, 26.9 et 25.3 (CH_3) ppm.

Poly(DVG-A)

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 5.9-5.5 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.4- 5.1 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.6 et 4.1 (CH-O-), 1.34 (CH_3) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 135 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 130.2 ($\text{CH}=\text{CH}$) 118.4 et 117.4 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 108.5 et 108 (OCO), 81 ($\text{CH}_2=\text{CH-CH-O-}$), 75 ($\text{CH}=\text{CH-CH-O-}$), 27.7, 26.9 et 25.3 (CH_3) ppm.

6. Déprotection du poly(DVG-A)

Le P(DVG-A) (0,2g) est mélangé dans un ballon avec 50 mg de résine Dowex® 50W-X2 et 5mL de MeOH. Le ballon est chauffé à 50°C pendant 24h. a la fin de la réaction, le Dowex est retiré par filtration et le solvant évaporé.

^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 5.96-5.77 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.72-5.55 ($\text{CH}=\text{CH}$), 5.22-5.04 ($-\text{CH}_2$), 4.90-4.48 (CH-OH), 3.82 ($-\text{OH}$), 1.37-1.22 ($-\text{CH}_3$, P(DVG-A)).

7. Synthèse du carbonate de DVG

Le DVG (5g, 43,8 mmol) est dissous dans le diéthyl carbonate (6,2g, 52,6 mmol) et chauffé à 115 °C avec K_2CO_3 (12mg, 0,2mol%) dans un ballon équipé d'un réfrigérant. Après 3h de réaction, l'éthanol formé est évaporé sous vide. Le produit formé est purifié par chromatographie flash (gradient, 10% à 30% AcOEt/éther de pétrole). Rendement = 70%

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.9-5.67($\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.50-5.36 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.15 et 4.69 (CH-O-) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 154.2 et 153.9($\text{C}=\text{O}$), 131 et 129.8 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 121.7 et 121.3 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 82.4 et 80 (CH-O-) ppm.

Chapitre IV :
Etude de la synthèse de réseaux
époxyde/amine à partir du DVG

Table des matières

Introduction.....	139
I. Synthèse de réseaux époxyde/amine à partir du DVG bis-époxydé	141
I.1 Synthèse du DVG bis-époxydé, DVG-E	141
I.2 Synthèse des matériaux et études de leurs propriétés	146
I.2.1 Synthèse de réseaux époxyde/amine avec des diamines courtes.....	146
I.2.2 Réseaux époxyde/amine à partir de diamines longues	149
I.2.2.1 Etude de la réactivité et synthèse des matériaux.....	149
I.2.2.2 Etude des propriétés des matériaux	151
II. Etude de l'incorporation du DVG-E dans des réseaux époxyde/amine DGEBA/IPDA.....	157
II.1 Synthèse des matériaux et étude de leurs propriétés	157
II.2 Test de dégradation des matériaux DGEBA/DVG-E/IPDA	161
Conclusion	163
Références.....	164
Partie expérimentale.....	165

Chapitre IV : Etude de la synthèse de réseaux époxyde/amine à partir du DVG

Introduction

Les réseaux époxyde représentent 70% de la famille des matériaux thermodurcissables (hors PU).¹ Ce sont des réseaux tridimensionnels obtenus par réaction d'époxydes avec un agent de réticulation, encore appelé durcisseur. Ce dernier peut être un anhydride d'acide, un acide, un thiol ou une amine.² Les principales caractéristiques de ces réseaux sont leurs performances mécaniques, leur résistance chimique et leurs propriétés d'adhésion ; c'est pourquoi ces matériaux polymères sont principalement employés dans les revêtements. La production mondiale de réseaux époxyde représentait 2,5 millions de tonnes en 2014 et les prédictions montrent qu'elle sera doublée en 2020 (Figure 1).



Figure 1 : Production et revenu des résines époxy de 2014 à 2020³

Plusieurs voies d'accès à des monomères époxydes sont possibles.

La première est une réaction d'O-glycidylation d'un phénol par l'épichlorhydrine (ECH) mise en excès et catalysée par une base (ex : NaOH). L'exemple le plus représentatif est l'éther diglycidyle de bisphénol-A (DGEBA) synthétisé à partir de bisphénol-A et d'épichlorhydrine (Figure 2)⁴, il est principalement vendu sous la forme d'oligomères car la molécule de DGEBA est solide à température ambiante. Actuellement, le DGEBA est le monomère époxyde le plus utilisé industriellement pour la synthèse de réseaux époxyde. Il possède deux cycles aromatiques qui lui confèrent une excellente résistance thermique et apportent de la rigidité aux réseaux ainsi formés. Le bisphénol-A est un composé reconnu comme perturbateur endocrinien ; depuis 2011, il a été interdit par l'Union

Européenne pour la fabrication de biberons en polycarbonate.⁵ Depuis quelques années, la recherche se tourne vers l'utilisation de phénols provenant de la biomasse afin de substituer le bisphénol-A. Citons, par exemple, le cardanol⁶ qui est un sous-produit de l'industrie de la noix de cajou, les tanins⁷ qui sont des polyphénols et la lignine qui permet notamment d'accéder à la vanilline.⁸

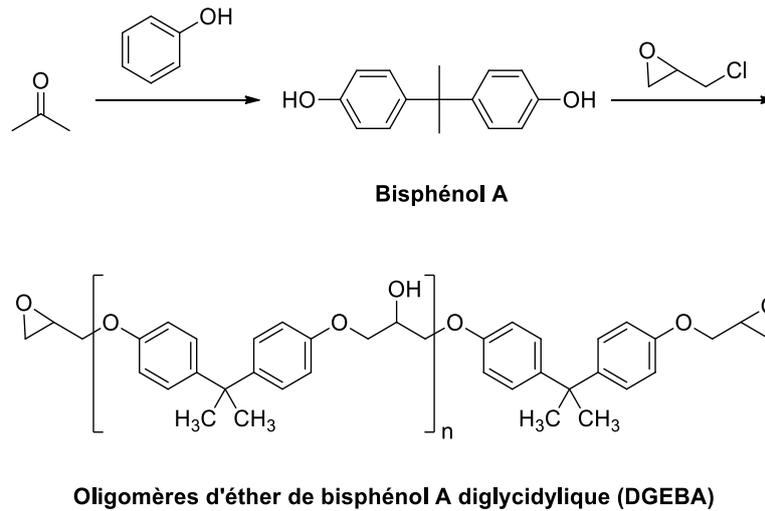


Figure 2 : Préparation de le DGEBA à partir d'acétone et du bisphénol A

La seconde voie est l'oxydation d'alcène par un peracide notamment pour les oléfines avec un groupe électroattracteur comme une cétone α,β insaturée ou une oléfine interne.⁹ Le peracide peut être formé *in situ* par un mélange entre H₂O₂ et un acide carboxylique (typiquement acide formique ou acétique) ou utilisé directement tel que l'acide métachloroperbenzoïque (mCPBA) ; par cette voie l'époxyde est formé par la réaction de Prilezhaev (Schéma 1). Cette réaction a été découverte en 1909 mais c'est seulement en 1950 qu'un mécanisme, maintenant accepté, a été proposé par Bartlett.¹⁰ Ce mécanisme passe par la formation d'un état de transition appelé 'papillon' qui comprend une attaque nucléophile de la liaison O-O par les électrons π de la double liaison (Schéma 1).⁹

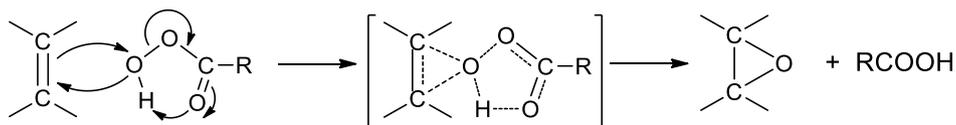


Schéma 1: Mécanisme de la réaction de Prilezhaev proposé par P. D. Bartlett

Dans ce chapitre, uniquement des réseaux époxy/amine seront synthétisés. Le taux de fonctions réactives se détermine selon différents calculs qui sont exposés ci-après :

- EEW : epoxide equivalent weight (g/eq.)

Quantité en gramme de composé contenant une mole de fonctions époxyde

$$EEW = M_w / (\text{nombre d'époxyde actif})$$

- AHEW : amine hydrogen equivalent weight (g/eq.)

Quantité d'amine en gramme contenant une mole de fonctions NH actif

$$AHEW = M_w / (\text{nombre de H actif})$$

Il est important de tenir compte de ces deux termes lors de la synthèse de matériaux époxyde/amine afin de se placer à un rapport stœchiométrique optimal et éviter que l'un des deux composants soit en excès (Équation 1). En effet, un rapport éloigné de la stœchiométrie peut affecter les propriétés du matériau, soit par une trop faible densité de réticulation ou par plastification du réseau. Dans la suite de ce chapitre, sauf mention contraire, nous nous placerons à la stœchiométrie selon l'équation 1.

$$m_{\text{amine}} = \frac{AHEW}{EEW} m_{\text{époxyde}}$$

Équation 1 : Calcul pour la synthèse de matériaux

I. Synthèse de réseaux époxyde/amine à partir du DVG bis-époxydé

I.1 Synthèse du DVG bis-époxydé, DVG-E

Dans un premiers temps, le DVG est dérivatisé par oxydation des doubles liaisons afin d'obtenir un précurseur diepoxydé, DVG-E. le DVG est oxydé dans le dichlorométhane en présence de mCPBA mis en excès à 2,5 eq (Schéma 2). Un rendement maximal de 50% est obtenu avec une conversion incomplète du DVG. Afin de déterminer les meilleures conditions de réaction, un suivi cinétique de la réaction à température ambiante et à 60°C a été effectué par HPLC. Un prélèvement de 0,1mL à 30min puis toutes les heures durant

9h et à 24h de réaction a été analysé par HPLC dans un mélange isocratique eau:éthanol (60:40).

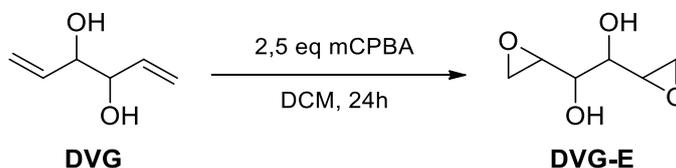


Schéma 2 : Réaction d'époxydation du DVG

Les chromatogrammes HPLC sont présentés ci-dessous (Figure 3). Préalablement, chaque composé a été analysé séparément en HPLC utilisant un détecteur RI (indice de réfraction) afin de connaître leur temps d'élution. Le DVG présente un signal faiblement détecté par cette technique malgré de fortes concentrations et la forme acide du mCPBA n'est pas détectée.

Ainsi, à température ambiante, on peut voir qu'il est préférable de laisser la réaction pendant 24h. Jusqu'à 5h de réaction, les signaux du DVG époxydé (DVG-E) et du mono-époxyde sont égaux alors qu'à partir de 9h, le signal du DVG-E est plus important et, au bout de 24h, le mono-époxyde est très faiblement détecté. Le mCPBA n'est pas présent car avant analyse la solution est préalablement filtrée. Dans ces conditions, un rendement maximal de 41% a été obtenu et des quantités de DVG-E jusqu'à 5g ont pu être obtenues.

Le même suivi cinétique à 60°C montre des conditions optimales au bout de 5h de réaction. Au bout de 9h de réaction, le signal du DVG-E est de même intensité mais du mono-époxyde est présent alors qu'après 5h aucun signal n'est détecté. Après 24h de réaction, le signal du DVG-E est plus faible et du mono-époxyde est présent. Ces résultats s'expliquent par une réaction secondaire sur le DVG-E à 60°C avec la possibilité d'une ouverture des cycles époxyde. Dans ces conditions, un rendement maximal de 53% a été obtenu en 5h, mais ce résultat s'est avéré difficilement reproductible notamment à plus grande échelle où des rendements d'environ 35% sont généralement obtenus.

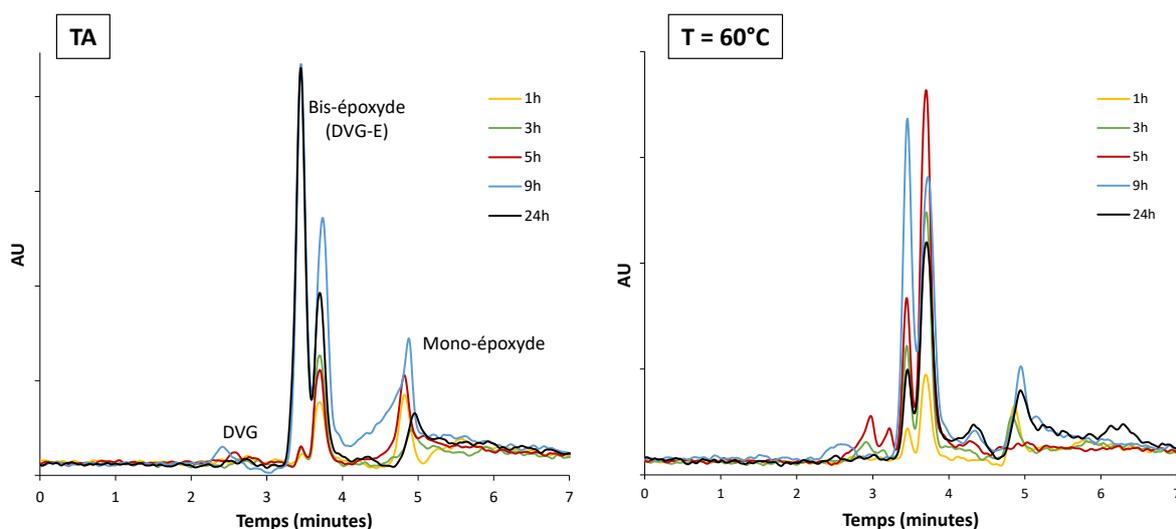


Figure 3 : Suivi cinétique par HPLC de la synthèse du DVG-E à TA et 60°C

Une fois les conditions de synthèse optimisées, le DVG-E a été isolé. La forme acide du mCPBA est insoluble dans le DCM ; celui-ci est alors retiré par simple filtration. Le mCPBA restant est classiquement éliminé par simple extraction liquide-liquide à l'eau car celui-ci est soluble dans l'eau, mais dans notre cas, le DVG-E est également hydrosoluble ce qui empêche cette procédure. Une autre méthode de séparation est alors utilisée qui fait appel à la technique de chromatographie flash avec un gradient de solvant AcOEt :cyclohexane (Figure 4).

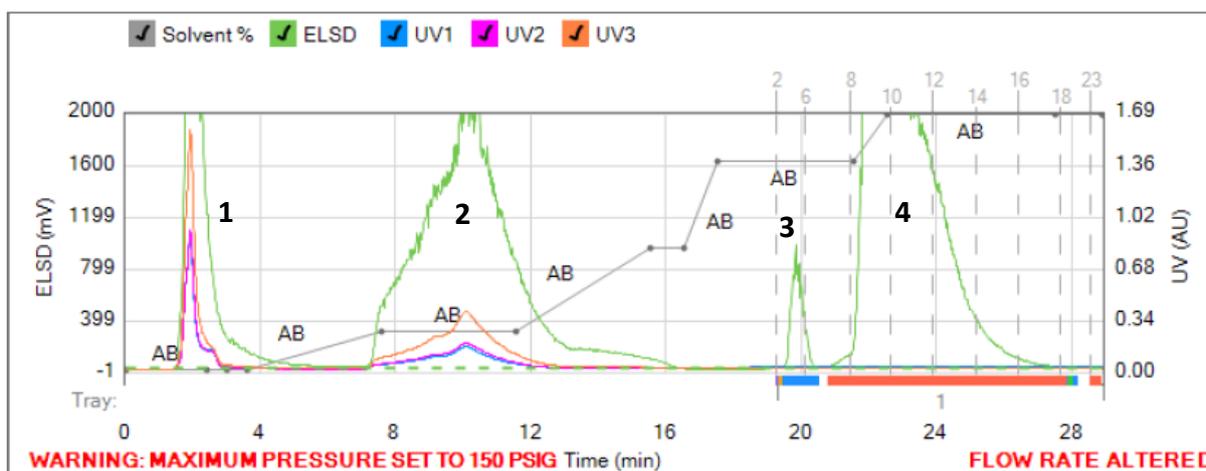


Figure 4 : Chromatogramme du brut de réaction fractionné par chromatographie flash

Deux détecteurs ont été utilisés, ELSD et l'UV. Le produit élué (1) correspond au mCPBA car il possède un cycle aromatique qui est détecté par UV et il est le produit le plus polaire. Le second signal (2) est détecté par l'ELSD et correspond au DVG mais une absorption en

UV est aussi détecté qui indique la présence de mCPBA sous sa forme acide ou peracide qui coélué avec le DVG. Les deux produits restant correspondent au DVG mono-époxydé (**3**) plus faiblement détecté et au DVG-E (**4**), le composé désiré.

Le DVG et le DVG mono-époxydé peuvent être récupérés et ainsi recyclés dans une seconde réaction d'époxydation.

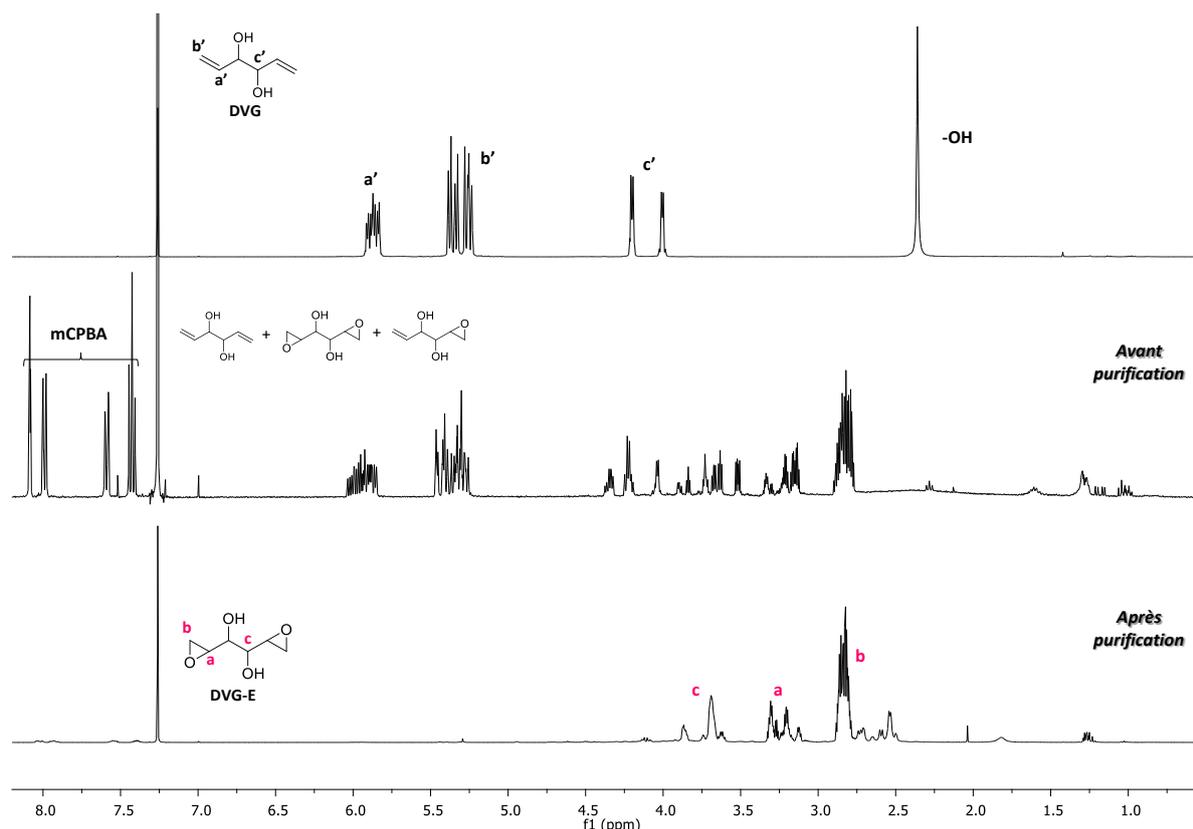


Figure 5 : Spectres RMN ¹H dans CDCl₃ du DVG, du brut de de réaction et du DVG époxydé (DVG-E)

Il est difficile de calculer une conversion en DVG-E car les signaux des protons des molécules (DVG, DVG-E, DVG mono-époxydé) se superposent. Sur la RMN ¹H (Figure 5) avant séparation, des signaux entre 5 et 6ppm correspondent aux protons de la double liaison du DVG et du DVG mono-époxydé. Entre 7,5 et 8 ppm, les signaux des protons du cycle aromatique du mCPBA sont également présents avant purification. Après séparation des produits, la RMN ¹H du DVG-E montre que le signal des protons des CH₂ de l'époxyde se trouve à 2,8 ppm et celui du CH entre 3,1 et 3,4 ppm. Le signal du proton en alpha de l'alcool se trouve entre 3,5 et 4ppm. Des multiples signaux sont observés car le DVG n'est pas purifié avant utilisation et correspond à un mélange d'isomères (racémique et méso).

Des études préliminaires sur des voies de synthèse d'époxydes, plus douces et plus 'vertes', à partir des fonctions vinyliques du DVG ont été effectuées (Figure 6). La première voie consiste à utiliser un mélange d'acide acétique et de peroxyde d'hydrogène chauffé à 70°C pendant 6h. Comme expliqué dans l'introduction, ce mélange permet de former le peracide *in situ*. La principale difficulté de cette réaction est la séparation des produits car la réaction se fait dans un milieu aqueux. Après neutralisation du milieu et évaporation de l'eau à l'évaporateur rotatif, l'analyse RMN ^1H du produit obtenu n'a montré aucune trace de DVG-E, seul les signaux du DVG sont présents.

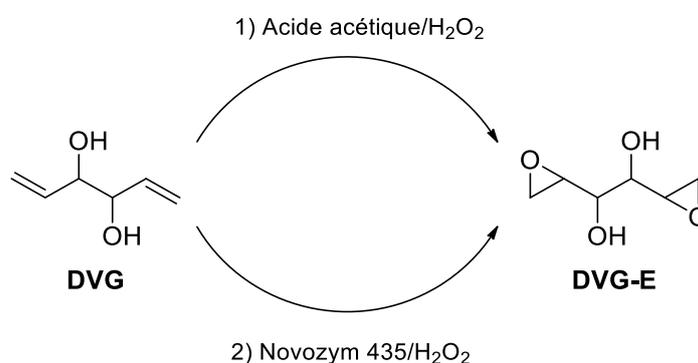


Figure 6 : Autres voies de synthèse du DVG-E envisagées

La seconde voie utilise la Novozym 435, qui est une enzyme de type Lipase immobilisée sur une résine acrylique, en présence de peroxyde d'hydrogène. La réaction se fait dans l'AcOEt à 60°C pendant 8h et 1,1 eq de H_2O_2 sont ajoutés en trois fois. La réaction est suivie par CCM qui fait état de la formation de traces de DVG-E après 2h de réaction. Après 8h de réaction, l'enzyme est retirée par simple filtration puis le milieu est purifié par chromatographie flash en utilisant la même méthode qu'avec le mCPBA. Après analyse par RMN des différentes fractions éluées, une mauvaise séparation est observée et un rendement de 9% en DVG-E est obtenu.

En conclusion, la meilleure façon d'époxyder les doubles liaisons du DVG reste la 'voie peracide' avec le mCPBA mais cela nécessite de l'utiliser en excès et génère beaucoup de déchets lors de la purification. De plus, une conversion totale du DVG n'est jamais atteinte ; un rendement maximal de 41% en DVG-E est seulement obtenu lorsque la réaction est réalisée à température ambiante, et de 53% à 60°C en seulement 5h. Quand la réaction d'époxydation est effectuée à plus haute température, elle est difficilement reproductible en raison de la grande réactivité/instabilité du DVG-E. Un moyen efficace

de séparation/purification du DVG-E a été mis au point par chromatographie flash, qui est certes consommateur de solvant mais le DVG et le DVG mono-époxydé peuvent être recyclés.

Enfin, la synthèse du DVG-E par une voie plus 'verte' est possible à partir d'enzyme et de H_2O_2 mais les rendements obtenus sont faibles ; cette voie de synthèse nécessite une étude plus approfondie pour sélectionner les meilleures conditions.

I.2 Synthèse des matériaux et études de leurs propriétés

Par la suite, des réseaux époxyde/amine ont été synthétisés afin d'étudier la réactivité du DVG-E et les propriétés qu'il apporte aux matériaux. Seules des diamines linéaires de différentes tailles et cycliques ont été sélectionnées comme durcisseur.

Tout d'abord, le EEW théorique du DVG-E est déterminé par le calcul à 73 g/eq ($M/f = 146/2 = 73$). Afin de le vérifier, un dosage colorimétrique des fonctions époxyde a été effectué avec une solution de HBr dans de l'acide acétique glacial. Une valeur de 88 g/eq a été mesurée qui est légèrement supérieure au EEW théorique. Cette valeur pourrait indiquer la présence de DVG mono-époxydé dans l'échantillon analysé. De plus, la mesure se fait à l'œil donc une marge d'erreur est possible.

Puisque le dosage a été effectué sur un seul échantillon et que le DVG-E a été synthétisé plusieurs fois, nous avons décidé d'utiliser la valeur théorique du EEW lors de la synthèse des réseaux.

I.2.1 Synthèse de réseaux époxyde/amine avec des diamines courtes

Dans un premier temps, quatre diamines dites 'courtes' ont été testées dont deux de références à savoir l'IPDA et la DETA. En effet, ces dernières sont très couramment utilisées dans la synthèse de polymère époxy ; l'IPDA, par sa structure cyclique, apporte de la rigidité et la DETA qui possède une fonctionnalité de 5 (5 fonctions N-H) permet d'obtenir des densités de réticulation élevées. Les deux autres diamines sont l'éthylènediamine (EDA) et la propylènediamine (PDA) qui sont des diamines linéaires.

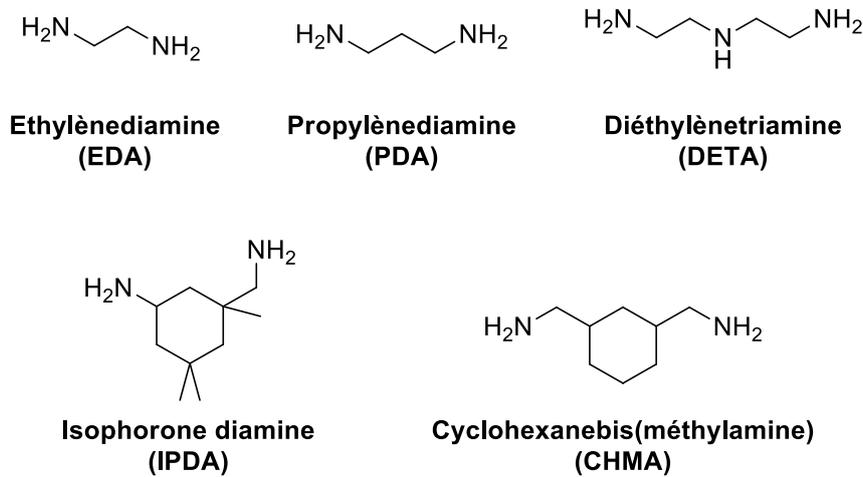


Figure 7 : Structures des diamines utilisées comme durcisseur

Après calcul de l'AEHW de chaque diamine, ces dernières sont mélangées dans des proportions stœchiométriques (1 fonction N-H pour 1 fonction époxyde) avec le DVG-E (EEW = $146/2 = 73$ g.eq) suivant Équation 1 puis la réaction de réticulation est directement analysée par DSC (Figure 8). Une première montée en température jusqu'à 200°C permet de déterminer la température de début de réaction ($T_{on\ set}$) et l'enthalpie de la réaction (ΔH). La seconde montée permet de vérifier si la réaction est complète et de mesurer la T_g du matériau.

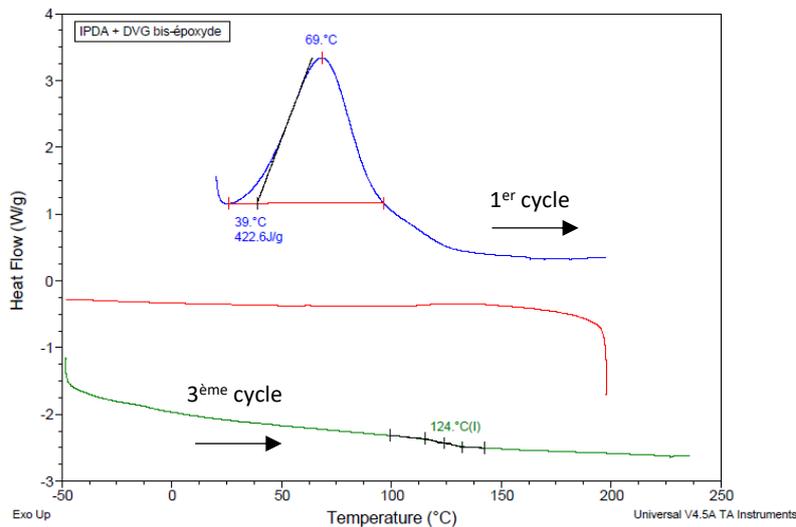


Figure 8 : Suivi de la réaction par DSC entre le DVG-E et l'IPDA

Les valeurs d'enthalpie de réaction se révèlent élevées entre 420 et 650 J.g⁻¹ et les T_g des réseaux obtenus se situent entre 70 à 124°C comme il est prévisible pour ce type de structures (Tableau 1). La T_g la plus élevée est obtenu avec l'IPDA qui possède un cycle et

qui apporte alors une rigidité au matériau. Il est important de noter que la T_{onset} se situe, pour chaque diamine, au voisinage de la température ambiante, en raison de la forte réactivité du DVG-E. Ce phénomène peut s'avérer une difficulté pour la mise en œuvre des formulations avant polymérisation.

Tableau 1 : Caractéristiques des diamines et de réaction de réticulation avec le DVG-E

Diamine	f	AHEW	ΔH (J.g ⁻¹)	$T_{\text{on set}}$ (°C)	T_g (°C)
EDA	4	15	524	30	86
PDA	4	18,5	639	30	69
DETA	5	20,63	647	31	73
IPDA	4	42,56	422	39	124
CHMA	4	35,56	597	34	86

Des synthèses à plus grande échelle ont ensuite été effectuées à température ambiante afin de pouvoir analyser les propriétés mécaniques des réseaux ainsi formés. La très forte exothermie des réactions entraînant un emballement thermique n'a pas permis le contrôle de la polymérisation comme en atteste la figure ci-dessous et les matériaux n'ont pas pu être analysés (Figure 9).

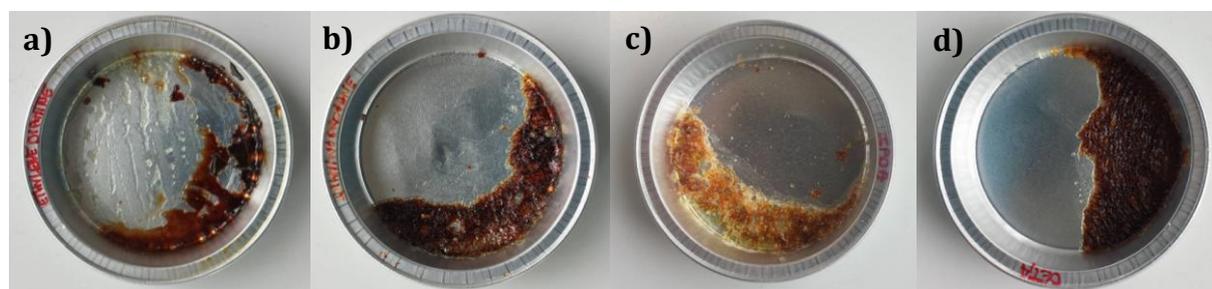


Figure 9 : Photos des résines époxy synthétisées avec le DVG-E et a) EDA, b) PDA, c) IPDA et d) DETA

La même réaction a alors été effectuée en mettant préalablement les réactifs à 4°C mais cela n'a rien changé ; pour cette raison, nous avons orienté nos travaux vers d'autres types de diamines dans l'objectif d'abaisser l'enthalpie de réaction.

I.2.2 Réseaux époxyde/amine à partir de diamines longues

I.2.2.1 Etude de la réactivité et synthèse des matériaux

Les diamines dites 'longues' sélectionnées sont la *Priamine*® 1075 qui est un dérivé biosourcé de dimère d'acide gras possédant un cycle et deux chaînes aliphatiques pendantes (Figure 10). Cette dernière est obtenue par réaction de Diels-Alder de l'acide oléique et linoléique suivie d'une hydrogénation des doubles liaisons. Le diacide est ensuite dérivatisé en diamine *via* un processus classique de réduction, halogénéation puis substitution nucléophile par l'ammoniac. Deux oligoéthers portant des fonctions amine terminales ont également été sélectionnés, à savoir les *Jeffamine ED600 et ED900* (Figure 10) de masses molaires égales à 678,8 et 972 g/mol, respectivement.

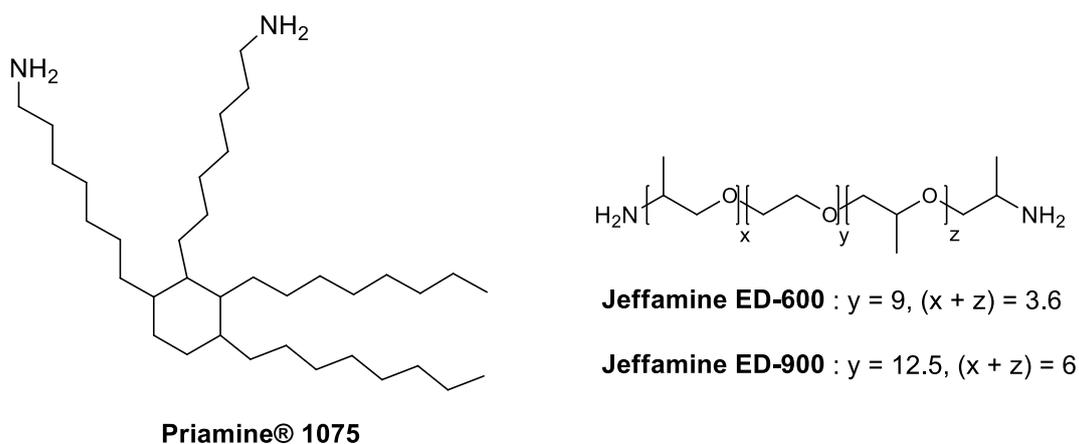


Figure 10 : Structures des diamines utilisées

La *Priamine*® 1075 n'a pas une structure bien définie car lors de la réaction de Diels-Alder, une isomérisation de la double liaison des acides gras est observée. Pour calculer son AHEW, il est nécessaire de calculer sa masse molaire apparente à partir de l'indice d'amine (donnée par le fournisseur) en utilisant l'Équation 2 ; les résultats donnent ainsi une masse de 544,7 g/mol et une valeur de AHEW de 136,7 g/eq, calculée en divisant 544,7 par 4 qui est la fonctionnalité en -NH de la *Priamine*® 1075.

$$M = f \frac{M_{\text{KOH}} \cdot 10^3}{I_a}$$

Avec: $M_{\text{KOH}} = 56 \text{ g. mol}^{-1}$

$I_a = \text{incide d'amine} = 206 \text{ mgKOH. g}^{-1}$

$f = \text{fonctionnalité en } NH_2 = 2$

$M_{\text{Priamine}^\circledR} = 544,7 \text{ g. mol}^{-1}$

Équation 2 : Calcul de la masse molaire de la Priamine® 1075

Une première analyse par DSC de suivi de la réaction de réticulation à la stœchiométrie permet de déterminer la réactivité entre le DVG-E et ces diamines (Tableau 2). Les enthalpies de réaction sont plus basses qu'avec les amines aliphatiques courtes notamment dans le cas des *Jeffamine* ; avec la *Priamine® 1075*, une enthalpie égale à $\Delta H = 433 \text{ J/g}$ est mesurée, valeur qui est dans la même gamme que les enthalpies mesurées avec les diamines courtes. La température de début de polymérisation avec la *Priamine® 1075* est de 36°C alors qu'elle est de 62 et 71°C pour les *Jeffamine ED600* et *ED900*, respectivement. Dans ces derniers cas, une homogénéisation du milieu réactionnel pourra être faite plus facilement à température ambiante avant polymérisation.

Tableau 2 : Caractéristiques des réactivités des diamines longues avec le DVG-E

Diamine	f	AHEW (g.eq ⁻¹)	ΔH (J.g ⁻¹)	T _{on set} (°C)	T _g (°C)
Priamine® 1075	4	136,17	433	36	26
Jeffamine ED600	4	169,7	353	62	-39
Jeffamine ED900	4	243	263	71	-45

Ces analyses DSC révèlent des valeurs de température de transition vitreuse relativement basses, en accord avec la T_g des précurseurs *Jeffamine*. Une T_g de 26°C est mesurée pour les réseaux formés à partir de la *Priamine® 1075* qui de par son cycle apporte plus de rigidité.

I.2.2.2 Etude des propriétés des matériaux

Dans un premier temps, des réseaux époxyde/amine à partir du DVG-E et de la *Priamine*® 1075 sont synthétisés. La polymérisation commençant à 36°C, après mélange des deux réactifs à la stœchiométrie selon leur AHEW et EEW respectif, ceux-ci sont versés dans un moule en silicone afin de former 4 éprouvettes puis sont laissés réagir durant 24h à température ambiante. Une analyse par DSC des polymères époxydes synthétisés permet de vérifier si la polymérisation est complète par l'absence d'un pic exothermique et de mesurer la T_g (Tableau 3).

Tableau 3 : Caractéristiques des matériaux synthétisés à partir de la *Priamine*® 1075 et du CHMA

Diamine	Taux de gonflement THF[H ₂ O] (%)	Partie soluble (%)	$T_d^{5\%}$ (%)	T_α (T_g) (°C)	T_f (°C)	$E'_{T_\alpha+30^\circ C}$ (MPa)	ρ (mol/dm ³)
<i>Priamine</i> ® 1075	180[20]	34[2]	287	22(19)	-	6,2	1,6
<i>Priamine</i> ® 1075:CHMA	111[13]	31[1]	260	23(26)	99	2,6	0,87

Les propriétés de ce réseau époxyde/amine ont été comparées avec celles d'un matériau synthétisé dans les mêmes conditions à partir de DVG-E et d'un mélange de diamines, la *Priamine*® 1075 et la 1,3-cyclohexanebis(méthylamine), CHMA (Figure 11). Un mélange massique de *Priamine*® 1075:CHMA, 90:10, a été choisi. La polymérisation ne peut pas être effectuée avec 100% de CHMA car la réactivité de celle-ci avec le DVG-E est trop élevée ($\Delta H = 588$ J/g) et, comme montré précédemment, cela entraîne un emballement thermique et l'impossibilité de manipuler et synthétiser correctement ces réseaux polyépoxyde.

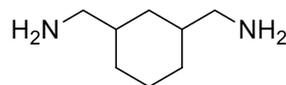


Figure 11 : Structure de la 1,3-Cyclohexanebis(méthylamine) (CHMA)

Dans un premier temps, des mesures de taux de gonflement des réseaux ont été réalisées dans le THF et l'eau. Les taux de gonflement sont plus importants dans le THF, entre 180 et 111% mais les analyses révèlent une fraction soluble assez importante de 31 à 34%, démontrant que la réticulation n'est pas totale. Une explication à ce phénomène peut être

un écart à la stœchiométrie optimale qu'il est toujours délicat à déterminer. Dans l'eau, des taux de gonflement de 20% pour le réseau DVG-E/ *Priamine*® 1075 et de 13% pour celui contenant CHMA sont obtenus. De par sa structure chimique, le DVG-E apporte des fonctions hydroxyle et l'ouverture du cycle époxyde en génère de nouvelles ce qui explique une certaine affinité de ce matériau avec l'eau. Le taux de fraction soluble reste néanmoins très faible, entre de 1 et 2%.

Visuellement, les deux matériaux synthétisés sont d'une couleur blanche et opaque (Figure 12). Les éprouvettes réalisées ont été analysées par DMA en utilisant une méthode de traction avec une valeur de déformation fixée à 0,1% et en faisant varier la température de -20 à 80°C (5°C/min). Cela permet de mesurer les propriétés visco-élastiques du réseau tel que le module de conservation (E') et ainsi déterminer le plateau de déformation élastique puis caoutchoutique. La valeur de ce dernier permet de calculer la densité de réticulation des matériaux (Équation 3). Le plateau caoutchoutique n'est pas bien défini pour ces deux polymères (Figure 12) car leur T_g est proche de la température ambiante, 19 et 26°C, donc lors du test, le polymère 's'effondre' et devient plus ductile à haute température pour ensuite rompre.

$$\rho = \frac{E'}{R \times T}$$

Avec : R = Constante universelle des gaz parfaits = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

T = Température où E' est relevé (K)

Équation 3 : Calcul de la densité de réticulation des matériaux¹¹

Malgré tout, une mesure de E' au plateau caoutchoutique est possible et permet de calculer une densité de réticulation de 1,6 mol/dm³ pour le matériau DVG-E/ *Priamine*® 1075 et 0,087 mol/dm³ pour le matériau avec la CHMA. Dans le deuxième cas, au vu des températures de début de polymérisation et le l'enthalpie, le DVG-E devrait réagir en priorité avec la CHMA puisque son enthalpie de réaction est supérieure à celle de la *Priamine*® 1075, celle-ci va alors jouer un rôle de plastifiant.

La grandeur tangente delta, définie comme le rapport entre le module de perte (E'') et le module de conservation (E'), a été également mesurée en fonction de la température. La T_g du matériau est déterminée au maximum de son pic appelée T_α , valeur généralement

supérieure à celle obtenue par DSC. Ici, les matériaux montrent une $tg\delta$ large (Figure 12), présentant un maximum vers 22°C ; au-delà de cette température, l'éprouvette a tendance à se ramollir et le signal s'effondre.

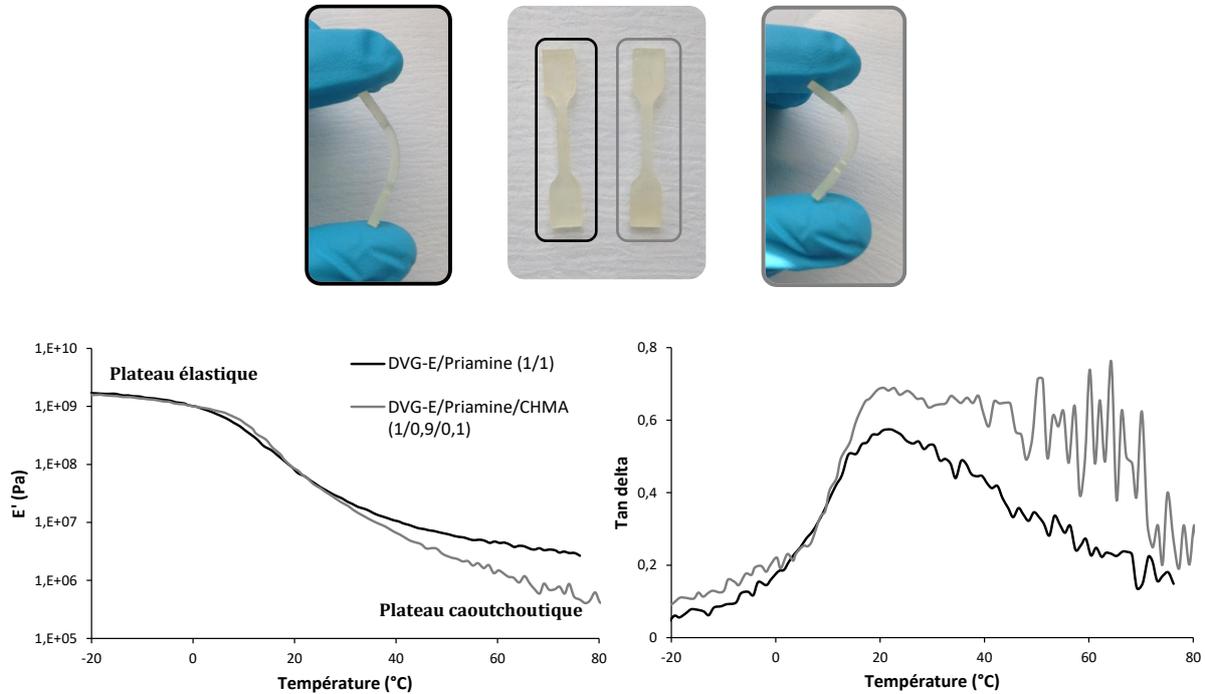


Figure 12 : Photos et courbes DMA des matériaux synthétisés à partir de DVG-E comme époxyde et de la Priamine® 1075 ou d'un mélange Priamine® 1075/CHMA comme amine

Ces réseaux époxydes présentant de nombreux diols-1,2, des tests de clivage à l'acide périodique (1eq/DVG) sont effectués (Figure 13). Après 24h, une dégradation de 80% en masse est constatée. L'analyse par SEC dans le DMF des produits de dégradation solubles fait état de masses molaires entre 4000 à 6000g/mol avec une dispersité de 1 (Figure 14 A)). L'analyse structurale de ces fractions par IR fait apparaître un pic à 1600-1700 cm^{-1} qui peut indiquer la présence d'une fonction carbonyle formée après le clivage du diol (Figure 14 B)). L'analyse RMN 1H de cette même fraction montre principalement un signal correspondant aux protons de la Priamine® 1075 entre 0,8 et 1,33ppm mais, aucun pic à 12 ppm caractéristique des aldéhydes n'est détecté (Figure 14 C)).

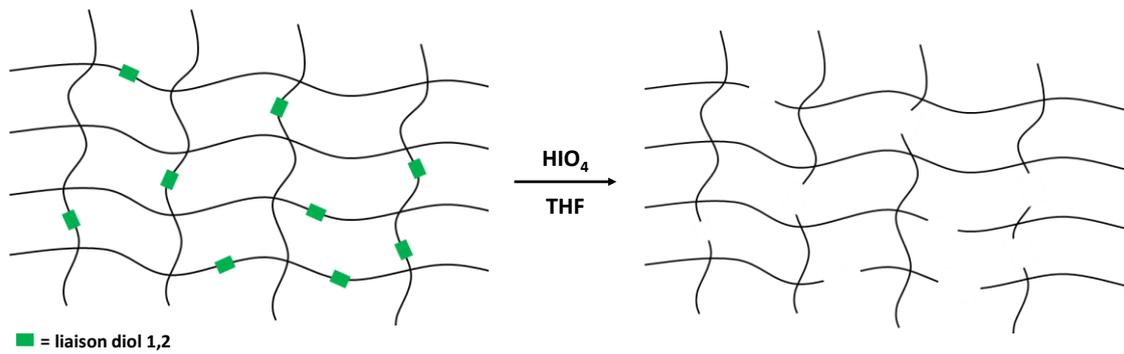


Figure 13 : Réaction de clivage oxydatif des diols 1,2 dans les réseaux DVG-E/Priamine et DVG-E/Priamine/CHMA

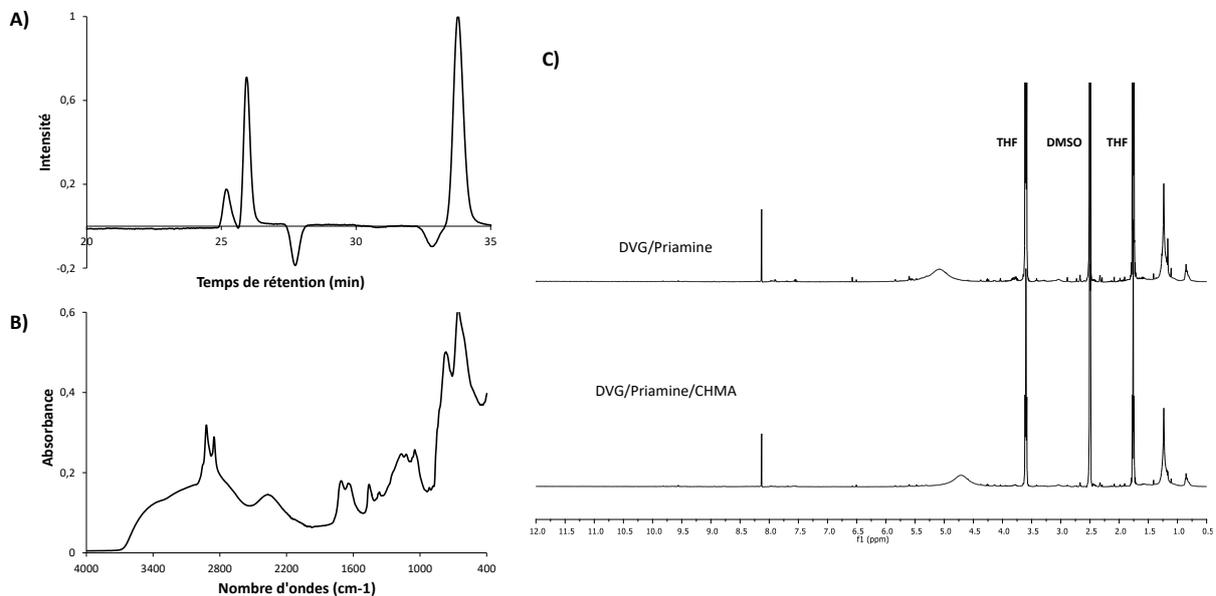


Figure 14 : Analyses de la partie soluble après réaction de clivage des matériaux DVG/ Priamine® 1075 et DVG/ Priamine® 1075/CHMA, A) Chromatogramme SEC DMF, LiBr, B) Spectre IR et C) RMN ^1H dans le DMSO- d_6

Dans un second temps, des réseaux époxyde/amine à partir des *Jeffamine ED600 et ED900* ont été synthétisés en mélangeant à la stœchiométrie les deux réactifs à l'aide de leurs AHEW et EEW. Comme analysés précédemment, la polymérisation commence à 62°C avec la *Jeffamine ED600* et 71°C avec la *Jeffamine ED900* ; le mélange est alors mis à l'étuve à 120°C pendant 1h puis 140°C pendant 2h. Les matériaux obtenus présentent un caractère collant au toucher, ils sont alors analysés par DSC afin de vérifier si la polymérisation est complète comme attesté par l'absence d'un pic exothermique. La T_g des matériaux obtenue est en accord avec les essais préliminaire, c'est-à-dire -30°C et -42°C

respectivement (Tableau 4). Pour évaluer leur caractère collant, un test d'adhérence par DMA a été effectué (Figure 15). Pour cela, les géométries du test de compression sont utilisées ; sur la géométrie inférieure, le polymère est déposé avec une épaisseur de 1mm puis la géométrie supérieure est ensuite amenée en contact avec le polymère durant 10s puis remontée à une vitesse de 1mm/s. Cette mesure permet d'obtenir une courbe de force en fonction du temps pour chaque matériau (Figure 15 A)).

Les deux réseaux synthétisés à partir des *Jeffamine* ont un comportement différent. Le réseau préparé à partir de la *Jeffamine ED600* est similaire à un fluide visqueux alors qu'un aspect proche d'une gomme élastomère est obtenu à partir de la *Jeffamine ED900*. Lors du test d'adhérence, cette différence se remarque par la formation d'un unique filament lors de l'analyse du matériau avec la *Jeffamine ED600*, la résistance étant très faible, elle n'est pas détectée par l'appareil mais celui-ci met 30s à se rompre et la quasi-totalité de la matière se retrouve sur la géométrie de départ. L'analyse du réseau avec la *Jeffamine ED900* montre un large pic dû à la formation de fibrilles par la présence de bulles d'air qui s'étirent verticalement comme montré sur la Figure 15 B). Après rupture, la force ne revient pas à zéro du fait de la présence de matière sur la géométrie supérieure, la rupture est donc cohésive car elle se fait au sein du matériau et non à l'interface.

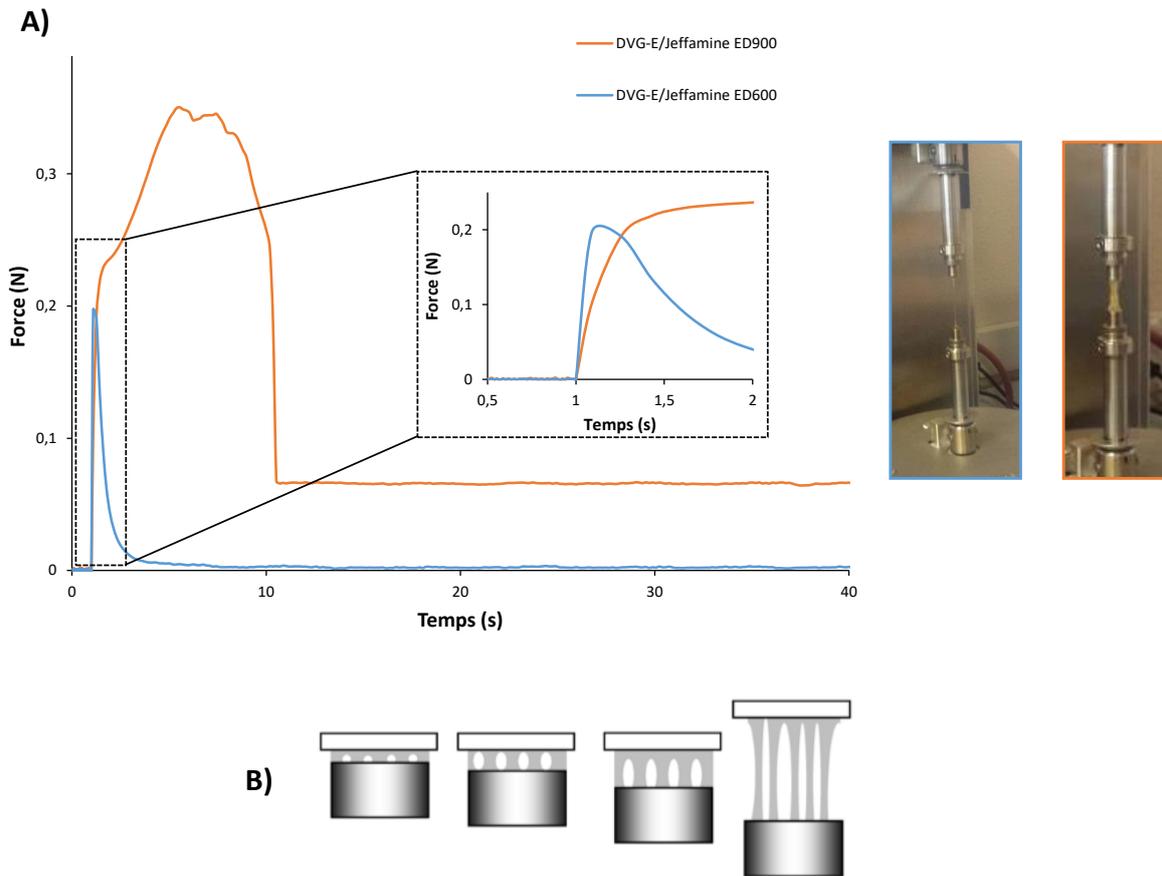


Figure 15 : Tests d'adhérence des réseaux époxyde/amine, DVG-E/Jeffamine ED600 ou Jeffamine ED900 avec a) courbes mesurées par DMA avec photos, b) schéma explicatif du phénomène observé

La F_{\max} sert à connaître le poids que pourra supporter l'adhésif. Le matériau avec la *Jeffamine ED900* présente une $F_{\max} = 3,5\text{N}$, pratiquement 2 fois supérieure à celle avec la *Jeffamine ED600* ($F_{\max} = 2\text{N}$), ce matériau pourra donc supporter des charges plus lourdes (Tableau 4). Le travail d'adhésion, W_{adh} est mesuré par l'aire de la courbe et représente l'énergie dissipée au cours de l'expérience, ce qui nous donne une mesure de l'efficacité de l'adhésif. Le matériau avec la *Jeffamine ED900* présente de meilleures propriétés d'adhésion car l'aire mesurée est 20 fois supérieure à celle de la résine avec la *Jeffamine ED600*. Enfin, le GAP_{rupt} qui correspond à l'écart entre les géométries au moment de la rupture du matériau confirme la ductilité du réseau avec la *Jeffamine ED600*.

Tableau 4 : Propriétés des réseaux époxyde/amine synthétisés à partir du DVG-E et des Jeffamines comme diamines

Diamine	T _d ^{5%} (%)	T _g (°C)	F _{max} (N)	W _{adh} (N/s)	t _{rupture} (s)	Gap _{rupt} (mm)
Jeffamine ED600	287	-30	0,2	0,2	30	30
Jeffamine ED900	289	-42	0,35	4,1	10	10,8

En conclusion de cette partie, DVG-E présente une bonne réactivité lors de la synthèse de matériaux époxy/amine. Celle-ci est très élevée avec les diamines courtes ce qui conduit à un début de polymérisation à température ambiante et un emballement thermique lors du mélange des deux réactifs et ainsi la difficulté de pouvoir former des matériaux analysables. Avec les diamines plus 'longues', la réactivité est égale avec la *Priamine® 1075* ou plus basse avec les Jeffamine. Bien que l'enthalpie de la réaction soit de 433 J/g entre le DVG-E et la *Priamine® 1075*, il n'y a pas d'emballement thermique et des éprouvettes ont pu être élaborées et analysées. Puisque ce réseau contient des diol-1,2, il a pu être dégradé à 80% par clivage à l'acide periodique en 24h. Enfin, des réseaux époxydes/amine présentant de propriétés d'adhésion ont été synthétisés avec les *Jeffamine*.

II. Etude de l'incorporation du DVG-E dans des réseaux époxyde/amine DGEBA/IPDA

Le DGEBA et l'IPDA sont les principaux composants des réseaux époxyde 'classiques'. Un des problèmes majeurs de ce type de matériaux est l'impossibilité de les dégrader dans des conditions 'douces'. Dans cette optique, le DVG-E a été incorporé au réseau DGEBA/IPDA à différents pourcentages afin d'apporter des unités diols-1,2 au sein du réseau qui soient clivables par un acide fort comme montré dans la partie précédente.

II.1 Synthèse des matériaux et étude de leurs propriétés

Les réseaux époxyde/amine ont été synthétisés en calculant préalablement les quantités de monomères à l'aide de l'équation 1 et des valeurs AHEW et EEW. Le DGEBA (EEW = 173 g/eq selon la masse molaire indiquée par le fournisseur, M = 346 g/mol) et le DVG-E (EEW = 73 g/eq) sont mélangés en premiers afin de limiter toute réaction du DVG-E avec l'IPDA

puisque celle-ci débute à température ambiante. Une fois que le mélange est homogène, il est coulé dans un moule en silicone afin de former 4 éprouvettes puis chauffé pendant 1h à 80°C puis 4h à 120°C et 2h à 160°C. Les propriétés thermomécaniques des matériaux sont ensuite analysées et comparées à une référence sans DVG-E. Visuellement, les éprouvettes tendent du blanc opaque au marron légèrement transparent avec l'augmentation de la quantité du DVG-E (1, 5 ou 10%_m, ce qui correspond à 2, 11 et 21mol.%) dans le matériau (Figure 16).

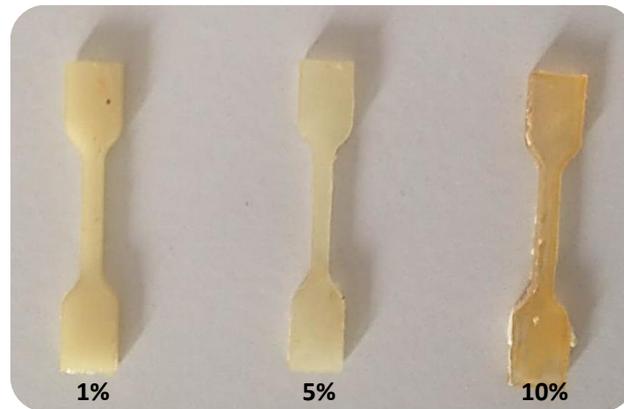


Figure 16 : Photos des résines époxy synthétisées à partir d'un mélange DGEBA/DVG-E et IPDA

La tenue en température des réseaux préparés est sensiblement dans la même gamme de température aux alentours de 350°C mais une diminution de 20°C est constatée avec l'ajout de 10%_m de DVG-E (Tableau 5). La T_g mesurée par DSC se situe vers 130°C, une baisse d'environ 10°C de la T_g est observé lors de l'introduction de DVG-E dans le réseau mais celle-ci n'a pas pu être détectée pour le matériau contenant 10%_m de DVG (Tableau 5). Ces matériaux sont donc durs et rigides, ils ont été analysés par DMA selon la méthode trois points flexion (Figure 17) avec une force de déformation de 0,1% en faisant varier la température de 10 à 210°C (5°C/min).

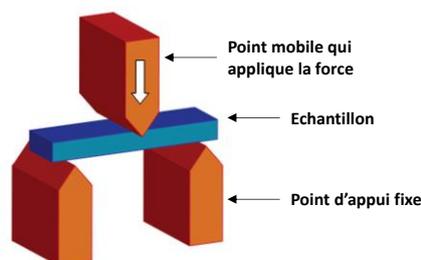


Figure 17 : Méthode de flexion trois points

Les matériaux sont comparés à un réseau DGEBA/IPDA sans DVG-E afin de déterminer si celui-ci a un impact sur les propriétés. En comparant les courbes du module de conservation (Figure 18 A)), les plateaux élastique et caoutchoutique ont des valeurs plus faibles par rapport à la référence. La densité de réticulation est calculée en utilisant l'Équation 3 en sélectionnant une valeur de E' sur le plateau caoutchoutique après la T_g . Dans les trois cas où le DVG-E est incorporé, une densité aux environs de 6 mol/m^3 est calculée ce qui est plus faible que la référence, $\rho = 10,6 \text{ mol/m}^3$.

L'évolution de tangente delta montre trois comportements différents (Figure 18 B)) ; avec 1%*m* de DVG-E le même type de signal que la référence est obtenu mais avec une T_α de 135°C alors qu'elle est de 148°C pour le matériau DGEBA/IPDA. Avec 5%*m* de DVG-E, le signal est plutôt bien défini et étroit avec une T_α de 151°C et à 10%*m*, le signal est fin mais présente un épaulement ce qui indique que deux T_α sont détectées à 138°C et 157°C . Ce comportement peut témoigner la présence d'une séparation de phase avec une phase riche en DVG-E/IPDA (T_α 138°C) et une riche en DGEBA (T_α 151°C). De plus cette large transition alpha explique la difficulté à identifier une T_g par DSC.

Tableau 5 : Propriétés des matériaux DGEBA/IPDA avec ajout de 1, 5 et 10%*m* de DVG-E

DVG-E (% <i>m</i>)	$T_d^{5\%}$ (%)	T_α (T_g) ($^\circ\text{C}$)	$E'_{T_\alpha+30^\circ\text{C}}$ (MPa)	ρ (mol/dm^3)	Contrainte (MPa) ^(a)	Déf. (%) ^(a)	Module (MPa) ^(a)	Gonfl. THF[H ₂ O] (%)	Taux de soluble (%)
0	352	148(137)	37	10,6	74 ± 11	$6,3 \pm 1,1$	1337 ± 102	3[1]	<1
1	341	135(122)	22	5,9	$57 \pm 6,2$	$3,4 \pm 0,5$	1971 ± 165	4[2]	<1
5	342	151(129)	23	6,2	40 ± 14	$3,4 \pm 1,3$	1522 ± 17	4[2]	<1
10	336	138, 157	25	6,6	56 ± 12	$3,9 \pm 0,8$	2105 ± 150	3[2]	<1

(a) Valeur moyenne

Les propriétés mécaniques sont également évaluées par des tests de traction où les éprouvettes sont étirées à une vitesse 1 mm/min ; les valeurs indiquées dans le Tableau 5 sont une moyenne et les courbes montrées sur la Figure 18 C) sont les plus représentatives pour chaque matériau polyépoxyde. Les valeurs de contrainte maximale et de déformation à la rupture sont dans la même gamme pour les trois matériaux contenant du DVG-E mais plus faibles que la référence. Par contre, les valeurs du module

de Young sont de 1500 à 2100 MPa alors qu'il est de 1300 MPa pour le matériau sans DVG-E. Les tests de traction montrent alors que les matériaux qui contiennent du DVG-E sont plus rigides bien que leur densité de réticulation soit faible.

Ces premiers résultats révèlent que le DVG-E s'incorpore bien dans le matériau DGEBA/IPDA. Lorsque le DVG-E substitue le DGEBA à 1 et 5%, celui-ci est parfaitement soluble dans le réseau. A partir de 10% une ségrégation de phase est observée comme en atteste l'analyse par DMA qui fait état de deux T_{α} . L'IPDA présente une réactivité similaire avec le DGEBA et le DVG-E ($\Delta H = 420 \text{ J/g}$) mais la polymérisation commence à température ambiante avec le DVG-E au lieu de 88°C avec la DGEBA. L'IPDA va alors réagir en priorité avec le DVG-E et cela va créer différentes phases dans le polymère.

Des essais de gonflement dans le THF et l'eau montrent que le taux de fraction soluble est négligeable (inférieur à 1% dans les deux cas), démontrant que les matériaux sont donc complètement réticulés (Tableau 5).

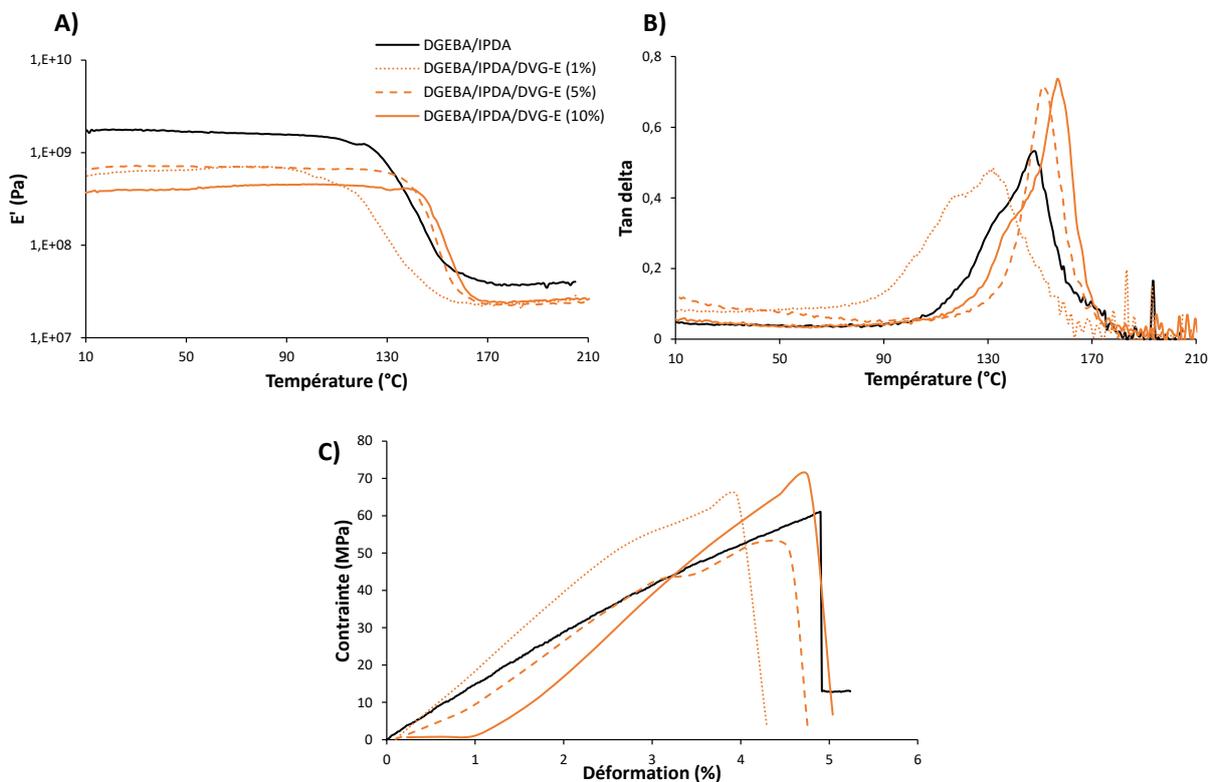


Figure 18 : Propriétés mécaniques des matériaux, A) courbes du module de conservation, B) courbes de la tangente delta et C) courbes des tests de traction

Cette première étude démontre que le DVG-E peut être utilisé comme co-monomère dans des réseaux époxyde/amine DGEBA/IPDA sans diminuer les propriétés thermomécaniques. L'avantage du DVG-E est qu'il apporte des unités diol-1,2 dans le réseau final qui peuvent être utilisées pour dégrader le matériau.

II.2 Test de dégradation des matériaux DGEBA/DVG-E/IPDA

Des réactions de dégradation des matériaux synthétisés ont été testées par clivage des diols 1,2 à l'acide périodique (Figure 19). Une masse connue de chaque polymère est placée dans du THF contenant de l'acide périodique (1eq/DVG-E) durant 24h à température ambiante. La partie soluble est ensuite analysée par SEC DMF et FTIR (Figure 20).

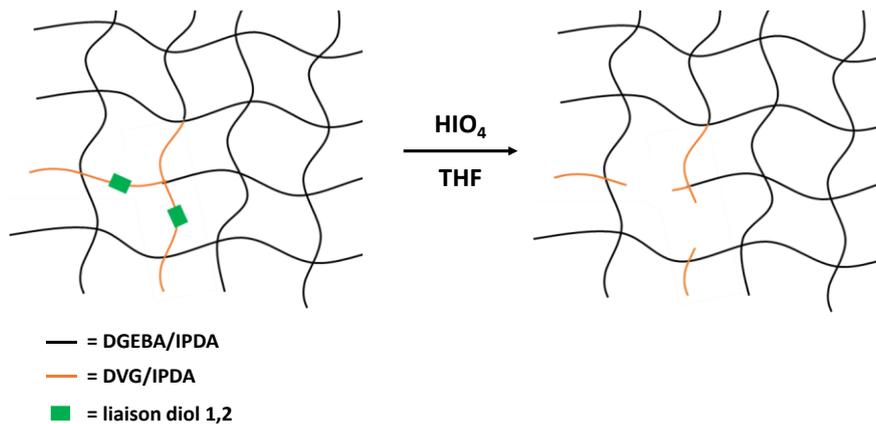


Figure 19 : Clivage oxydatif des diols 1,2 du DVG-E dans les réseaux DGEBA/DVG-E/IPDA

Après réaction, le polymère restant est séché à l'étuve puis pesé mais une masse égale à celle de départ est trouvée. Pourtant l'analyse de la partie soluble par SEC (Figure 20 A)), révèle la présence d'oligomères de masses molaires comprises entre 700 à 6000 g/mol (détection RI) et également de chaînes de plus hautes masses molaires détectées par UV qui pourrait indiquer la présence des cycles aromatiques issu de motif DGEBA.

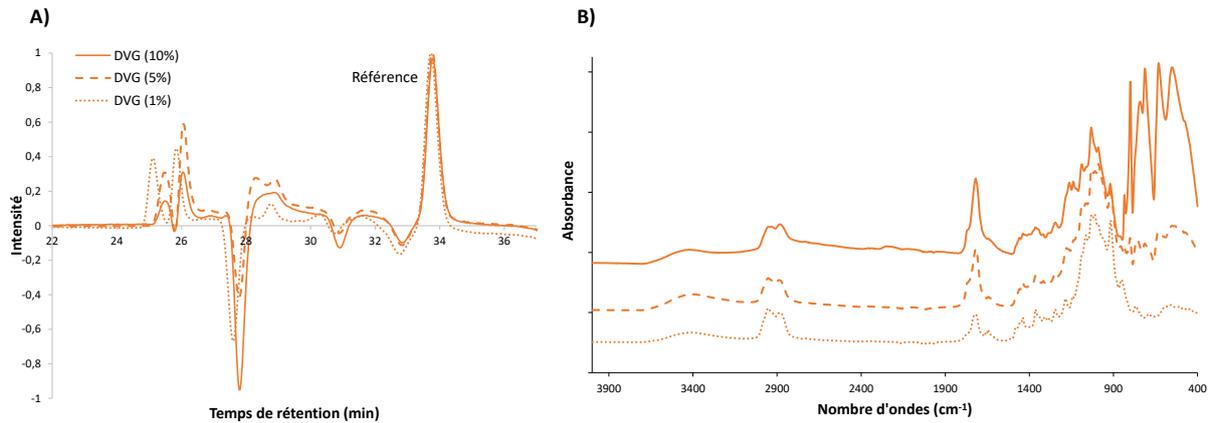


Figure 20 : Analyses de la partie soluble après réaction de dégradation par A) SEC DMF et B) FTIR

Ces mêmes échantillons ont été analysés par IR (Figure 20 B)) ; un signal à 1700 cm^{-1} est identifiable et peut correspondre à l'élongation C=O des cétones ou aldéhydes formés après clivage du diol 1,2. D'après les analyses de la partie soluble, la réaction de clivage semble donc fonctionner même si, visuellement, les matériaux semblent intacts. Des quantités de DVG-E plus importantes pourraient être incorporées de même que des concentrations plus élevées en acide périodique pourraient être employées afin d'obtenir une dégradation totale des réseaux.

Conclusion

Dans ce chapitre, la synthèse et l'étude des propriétés de réseaux époxyde/amine issus du DVG ont été investiguées. A partir du DVG, il a été possible de synthétiser un bis-époxyde, DVG-E, par réaction avec le mCPBA, avec un rendement de 40%. Le DVG-E, hydrophile, a été purifié par chromatographie flash afin d'éliminer le DVG non réagi et le DVG mono-époxydé également formé. Cette voie de synthèse présente quelques inconvénients, notamment la toxicité du mCPBA, mais le DVG résiduel et le DVG mono-époxydé peuvent être recyclés après l'étape de purification. Le DVG-E s'est avéré très réactif vis-à-vis des amines pour la synthèse de réseaux époxyde/amine. Avec les diamines aliphatiques courtes, il est impossible de synthétiser des matériaux car l'exotherme est tel que le mélange de monomères carbonise. En revanche, avec des diamines plus longues et moins réactives telle la *Priamine® 1075*, un polymère réticulé bio-sourcé est obtenu à température ambiante. Un des intérêts d'utiliser le DVG-E comme co-monomère est la possibilité de dégrader le réseau final par clivage des unités diol-1,2 par réaction avec l'acide périodique. En présence de deux séries de *Jeffamine*, les réseaux formés présentent des propriétés de tack. Par la suite, nous avons montré que le DVG-E pouvait être incorporé dans un réseau époxyde/amine de type DGEBA/IPDA et substituer une fraction de DGEBA sans diminuer les propriétés thermomécaniques. En revanche, les tests de dégradation par clivage des diols-1,2 apportés par le DVG-E à l'acide périodique de ces réseaux n'ont pas donné de résultats concluants.

Références

- (1) Auvergne, R.; Caillol, S.; David, G.; Boutevin, B.; Pascault, J.-P. Biobased thermosetting epoxy: present and future. *Chemical reviews*. January 22, 2014, pp 1082–1115.
- (2) Smith, I. T. The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines. *Polymer (Guildf)*. **1961**, 2 (3), 95–108.
- (3) Market Research Store. Global Epoxy Resins Market Set for Rapid Growth, To Reach Around USD 10.5 Billion by 2020 <http://www.marketresearchstore.com/news/global-epoxy-resins-market-set-for-rapid-growth-100>.
- (4) Pham, H. Q.; Marks, M. J. Epoxy resins. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; 2012; Vol. 13, pp 156–211.
- (5) Directive 2011/8/UE de la Commission du 28 janvier 2011 modifiant la directive 2002/72/CE en ce qui concerne la restriction de l'utilisation du bisphénol A dans les biberons en plastique pour nourrissons. *J. Off. l'Union Eur.* **2011**.
- (6) Darroman, E.; Bonnot, L.; Auvergne, R.; Boutevin, B.; Caillol, S. New aromatic amine based on cardanol giving new biobased epoxy networks with cardanol. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2015**, 117 (2), 178–189.
- (7) Benyahya, S.; Aouf, C.; Caillol, S.; Boutevin, B.; Pascault, J. P.; Fulcrand, H. Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio-based epoxy resins. *Ind. Crops Prod.* **2014**, 53, 296–307.
- (8) Fache, M.; Darroman, E.; Besse, V.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B. Vanillin, a promising biobased building-block for monomer synthesis. *Green Chem.* **2014**, 16 (4), 1987.
- (9) Siemel, G.; Rieth, R.; Rowbottom, K. T. Epoxides. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; 2012; Vol. 13, pp 139–152.
- (10) Barlett, P. D. P. D. Bartlett, Rec. Chem. Prog. 11 (1950) 47 – 50. *Rec. Chem. Prog.* **1950**, 11, 47–50.
- (11) Lakshmi, M. S.; Narmadha, B.; Reddy, B. S. R. Enhanced thermal stability and structural characteristics of different MMT-Clay/epoxy-nanocomposite materials. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93 (1), 201–213.

Partie expérimentale

1. Synthèse du DVG bis-époxyde

Le DVG (1g, 8,76 mmol) est placé dans un ballon contenant 50mL de dichlorométhane. Le ballon est plongé dans un bain de glace et le mCPBA (acide métachloroperbenzoïque) (3,77g, 21,9 mmol) est ajouté en trois fois ; la solution est agitée durant 5 min à 0°C puis la température laissée remonter à température ambiante. Après 24h de réaction, le mCPBA sous la forme acide précipite car il n'est pas soluble dans le DCM. Le ballon est d'abord mis au congélateur afin de faire précipiter un maximum de mCPBA qui est ensuite filtré. Le DCM est évaporé et le produit restant (DVG, DVG-E et mCPBA) est dissous dans un minimum d'acétate d'éthyle et purifié par chromatographie flash (AcOEt/Cyclohexane). Rendement = 40%

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 3.89-3.6 (CH-OH), 3.33-3.1 (CH-O-CH_2), 2.88-2.79 ($-\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 72.4-70.6 (CH-OH), 52.9-51.4 (CH-O-CH_2), 45.1-44 ($-\text{CH}_2$) ppm.

2. Procédure générale pour la synthèse des réseaux polyépoxyde

Le DVG-E ou un mélange d'époxydes (DGEBA/DVG-E) est pesé avec une diamine dans les quantités optimales calculées selon les valeurs de EEW et AHEW. Le tout est coulé dans un moule en forme d'éprouvette puis chauffé 1h à 80°C, 4h à 120°C et 2h à 160°C ou laissé réagir à température ambiante durant 24h. Les propriétés thermomécaniques des matériaux sont ensuite analysées.

3. Procédure de dégradation des résines époxy

Le réseau est placé sous agitation dans du THF (5mL) en présence d'acide périodique (1eq/DVG) durant 24h à température ambiante. Le produit restant est ensuite filtré et la partie soluble analysée.

Chapitre V :
Etude de la réactivité du DVG par
réaction thiol-ène

Table des matières

Introduction.....	169
I. Synthèse de polymères linéaires à partir du DVG par réaction thiol-ène.....	170
II. Polymères réticulés par réaction thiol-ène.....	176
II.1 Synthèse de matériaux réticulés à partir du DVG et du PTM.....	177
II.2 Synthèse de matériaux réticulés à partir d'un mélange de PTM et TTM	182
II.3 Synthèse de matériaux réticulés à partir d'un mélange de PTM et TMI.....	186
Conclusion	190
Références.....	191
Partie expérimentale.....	192

Chapitre V : Etude de la réactivité du DVG par réaction thiol-ène

Introduction

Dans ce chapitre, la réactivité des doubles liaisons du DVG par réaction thiol-ène a été étudiée pour la synthèse de polymères linéaires et réticulés originaux. La réaction thiol-ène est une réaction d'hydrothiolation d'une double liaison connue depuis plus de 100 ans.¹ Cette réaction implique la formation de radicaux libres par activation photochimique ou thermique (Schéma 1). Le mécanisme met en jeu un thiol, RSH et une source de radicaux (amorçage thermique ou photochimique) pour produire une espèce RS·. L'addition du radical RS· sur la double liaison C=C génère un radical carboné intermédiaire, lequel subit une réaction de transfert sur une seconde molécule de thiol pour conduire au produit de la réaction selon un mécanisme anti-Markovnikov et régénère un autre radical RS·. La propagation fonctionne en continue jusqu'à ce qu'un couplage radical-radical termine la réaction. Ce mécanisme entraîne une consommation stœchiométrique des fonctions thiol et 'ène' (Schéma 1).^{2,3}

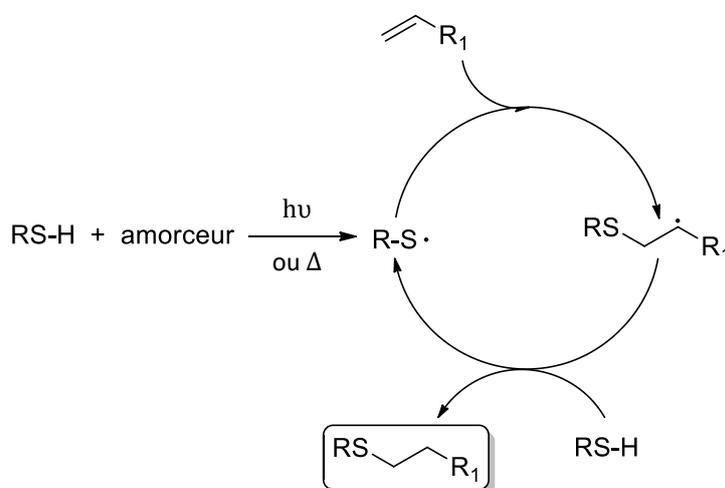


Schéma 1 : Réaction thiol-ène sur un alcène terminal

L'influence de la structure de l'alcène sur le mécanisme et la cinétique de l'addition thiol-ène a été étudiée par Hoyle *et al.*⁴ par le biais de réactions modèles entre plusieurs alcènes monofonctionnels et l'éthyl-3-mercaptopropionate. Les résultats démontrent que les insaturations terminales réagissent rapidement avec le thiol mais si le carbone de l'insaturation terminale est disubstitué, cela réduit significativement la réactivité du

thiol. En revanche, une substitution du carbone en α de la double liaison terminale a peu d'effet.⁵

La réaction thiol-ène a de nombreuses applications telles que la modification de surfaces, la post-fonctionnalisation de polymères ou la synthèse de réseaux polymères.^{6,7} Ces derniers sont très étudiés car ils présentent l'avantage d'être synthétisés par photopolymérisation de façon rapide et quantitative à température ambiante et pression atmosphérique.⁸ L'utilisation de photoamorceurs n'est pas nécessairement obligatoire dans la mesure où une irradiation UV peut suffire à induire la réaction d'addition radicalaire.⁹

I. Synthèse de polymères linéaires à partir du DVG par réaction thiol-ène

Une série de dithiols aliphatiques ont été testés par addition thiol-ène sur le DVG selon deux procédures. Les monomères ont été utilisés à la stoechiométrie (1:1eq) et la réaction conduite soit à 80°C durant 24h, soit sous UV (65 mW/cm² à 365 nm) pendant 15 min ; l'AIBN et l'Irgacure 2659 ont été utilisés comme thermo- et photo-amorceur, respectivement (Figure 1).

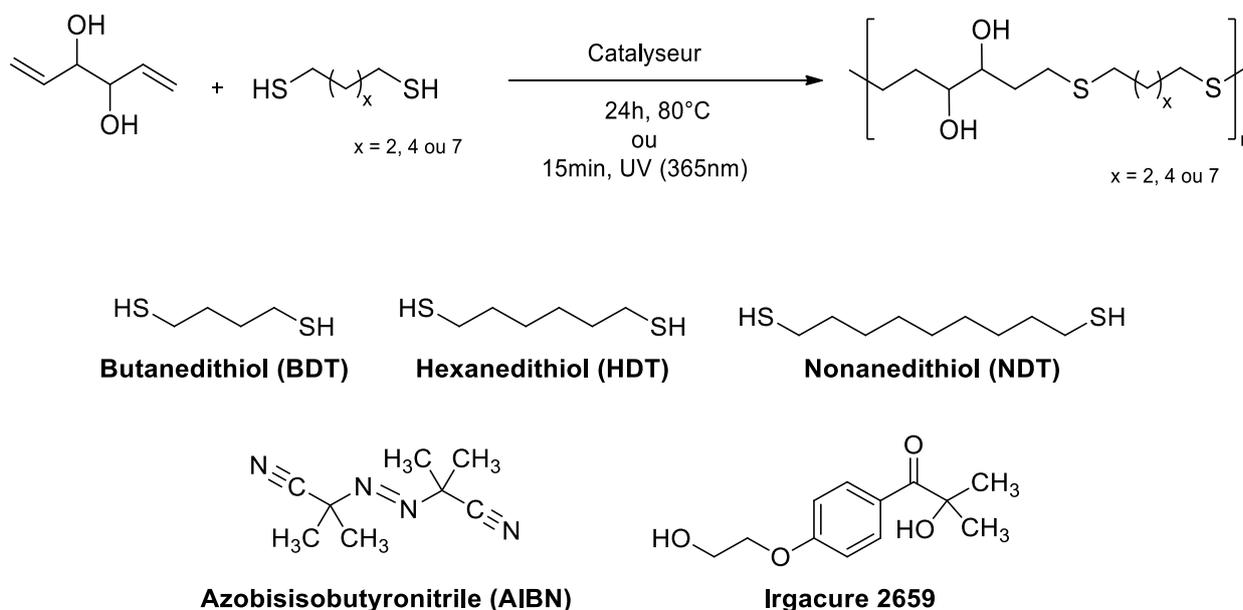


Figure 1 : Réaction thiol-ène du DVG et d'un dithiol et structures des dithiols et des catalyseurs utilisés

Une première analyse des résultats obtenus montre que l'amorçage photochimique (procédure b) est plus efficace que l'amorçage thermique (procédure a). En effet, par photopolymérisation, des polymères de masses molaires plus élevées, de l'ordre de 6000 g/mol, en des temps plus courts (15 min) sont obtenus (Tableau 1).

Tableau 1 : Caractéristiques des polymères synthétisés par réaction thiol-ène à partir du DVG

Entrées	Dithiol	Procédure	p (%)	$X_n[M_n]_{RMN}$	$M_n^{(c)}$ (g.mol ⁻¹)	$\bar{D}^{(c)}$	$T_d^{5\%}$ (°C)	T_g (°C)	T_f (°C)
1	BDT	(a)	93	14,3[3375]	2900	1,7	262	-26	-
2		(b)	93	14,3[3375]	7400	1,5	277	-22	-
3	HDT	(a)	93	14,3[3775]	4000	2	232	-14	73
4		(b)	96	33[8712]	6600	1,6	279	-25	83
5	NDT	(a)	83	5,9[1800]	3700	1,7	267	35	89
6		(b)	94	16,7[5100]	6000	1,5	275	35	90

(a) AIBN (5mol%), 24h à 80°C, (b) Irgacure (0,05mol%), 15min sous UV (365 nm), (c) Mesurée par SEC DMF, LiBr, calibration PS standard.

Les chromatogrammes SEC dans le DMF des différents polymères synthétisés par photopolymérisation montrent un signal plutôt monomodal. Le même résultat est obtenu pour les polymères synthétisés dans les conditions thermiques (Figure 2).

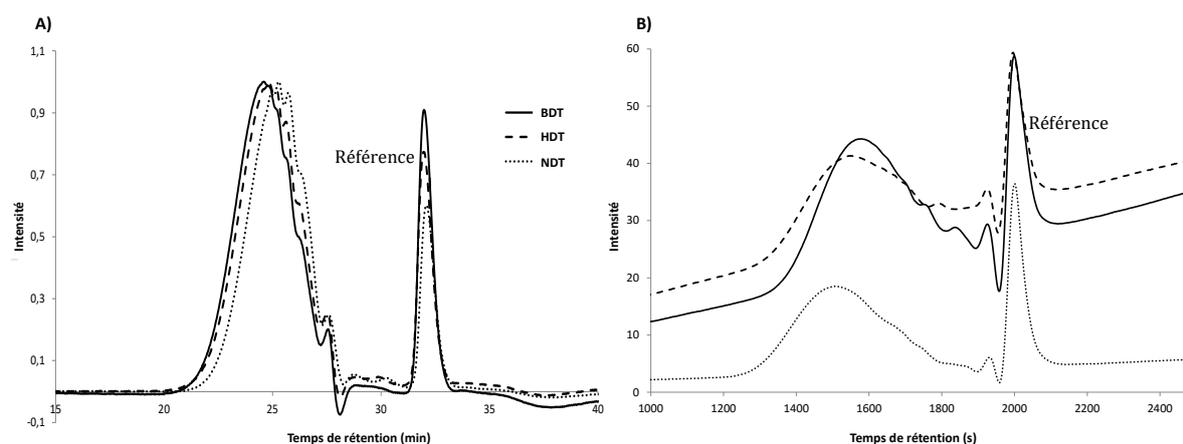


Figure 2 : Chromatogrammes SEC DMF, LiBr, des polymères synthétisés à partir du DVG et dithiols (BDT, HDT, NDT) par A) amorçage photochimique et B) amorçage thermique

Les réactions thiol-ène conduites en conditions thermiques, ont été suivies par RMN ^1H ; le suivi cinétique de la réaction entre le DVG et le HDT est présenté comme exemple en Figure 3. Avec le BDT, une conversion de 36% des doubles liaisons du DVG est obtenue après 19h de réaction, de l'AIBN (5mol.%) est alors ajouté et permet d'atteindre une conversion de 70% après 21h. Après 24h de réaction, une conversion maximale de 93% est calculée. Le polymère récupéré par précipitation présente une valeur de M_n égale à 2900 g/mol et une dispersité de 1,7. Avec, les dithiols HDT et NDT, de l'AIBN n'a pas été rajouté en cours de réaction car des conversions de doubles liaisons de 91% et de 68% sont atteintes en 6h et 4h, respectivement. Le DVG présente une moins bonne réactivité vis-à-vis du NDT avec seulement 83% de conversion maximale au bout de 24h de réaction puis purification par précipitation. En revanche, la réactivité du DVG vis-à-vis du HDT est bonne ; après 24h de réaction, 93% de conversion des insaturations est obtenue et des polymères de M_n égale à 4000 g/mol et une dispersité de 2 sont obtenus.

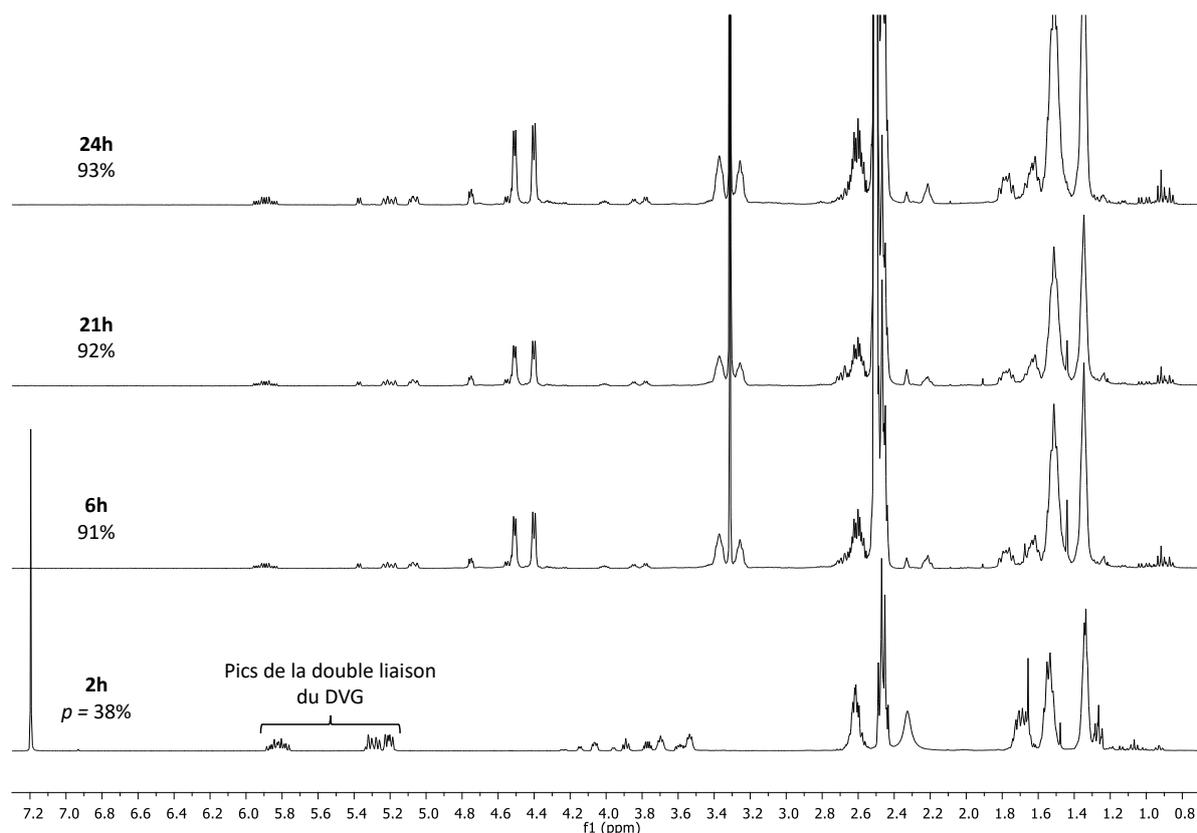


Figure 3 : Suivi RMN ^1H dans le DMSO du polymère synthétisé à partir du DVG et du HDT par polymérisation thermique

Dans le cas des réactions effectuées sous UV, aucun suivi cinétique n'a été réalisé mais les polymères ont été analysés par RMN ^1H après 15 min d'irradiation ; des conversions des doubles liaisons de 93 à 96% ont pu être calculées en prenant le signal des protons **a** en alpha des alcools comme référence puis en intégrant le signal des protons **y** correspondant au $-\text{CH}$ de la double liaison du DVG (Figure 4). L'analyse RMN permet également de constater que les fonctions alcool du DVG sont toujours présentes *via* le signal caractéristique à 4,4 ppm. De plus, selon les deux procédures, des multiplets sont observables à 0,9 ppm qui sont caractéristiques de la présence de méthyle ($-\text{CH}_3$), indiquent que des attaques du radical ont alors eu lieu sur le carbone le plus substitué de la double liaison du DVG alors que l'attaque anti-Markovnikov est normalement préférée lors de l'addition thiol-ène.

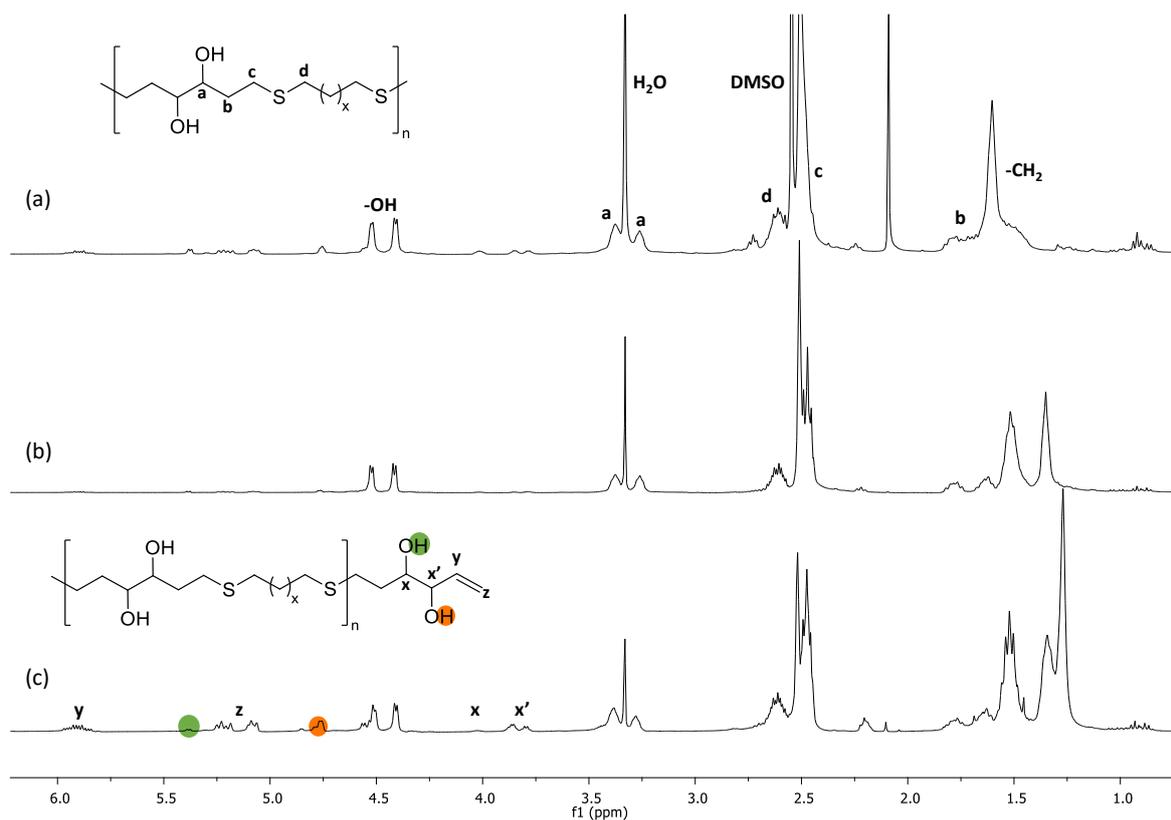


Figure 4 : Spectres RMN ^1H dans le DMSO des polymères synthétisés à partir du DVG avec a) BTDA, b) HDT et c) NDT par photopolymérisation

La réaction thiol-ène est une réaction par étapes le degré de polymérisation (X_n) est alors calculé à partir de la conversion des fonctions vinyliques (p) déterminée par RMN (Équation 1).

$$X_n = \frac{1}{1 - p}$$

Équation 1 : Calcul du degré de polymérisation en réaction thiol-ène

A partir du X_n et de la masse molaire du motif de répétition du polymère, une masse molaire (M_n RMN) est calculée (Tableau 1). Des M_n RMN relativement proches des M_n mesurées par SEC, sont obtenues.

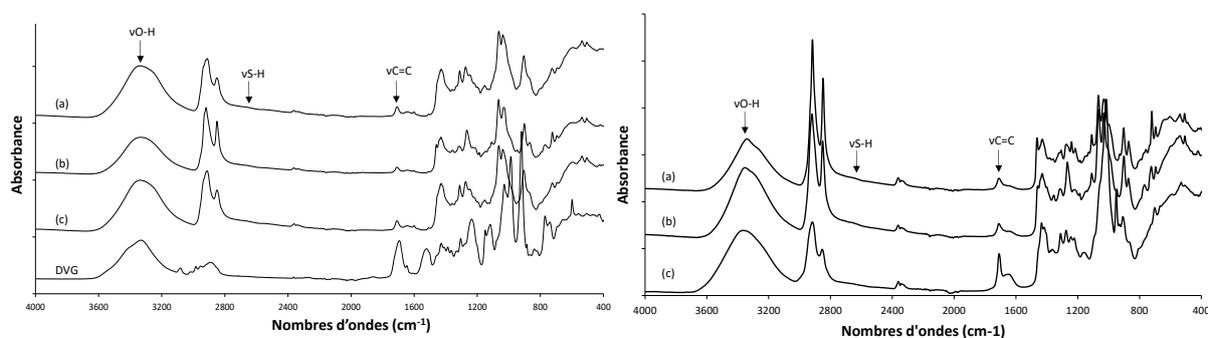


Figure 5 : Spectres IR des polymères synthétisés à partir du DVG avec (a) BTD, (b) HDT et (c) NDT par photopolymérisation (à gauche) et polymérisation thermique (à droite)

Les mêmes polymères analysés par FTIR (Figure 5) confirment la présence de doubles liaisons qui n'ont pas réagi grâce au signal de l'élongation de la liaison C=C à 1650 cm^{-1} et indiquent également la présence de thiols libres *via* un signal faible vers 2600 cm^{-1} . Les mêmes spectres sont obtenus avec les polymères synthétisés thermiquement et le signal du -SH est un peu plus intense (Figure 5).

Les résultats des différentes réactions testées indiquent que les dithiols aliphatiques choisis ont des réactivités différentes vis-à-vis du DVG. En effet, le NDT présente une moins bonne réactivité, notamment lors de l'activation thermique. Ceci est dû à sa longueur de chaîne qui entraîne une concentration volumique plus faible en fonction thiol dans le milieu, contrairement au BDT et HDT. La meilleure réactivité est observée avec le HDT où par activation thermique des conversions pratiquement totales sont obtenues en quelques heures.

L'analyse des propriétés thermiques par ATG des polymères ainsi préparés révèle une tenue en température supérieure à 230°C pour les polymères synthétisés en suivant les deux procédures. De façon plutôt logique, la $T_d^{5\%}$ augmente avec la masse molaire, jusqu'à 270°C. Par DSC (Figure 6), une température de transition vitreuse T_g est observée qui augmente avec la longueur de la chaîne carbonée du dithiol, de -20 à 35°C. Si le polymère synthétisé à partir du BDT s'avère amorphe, ceux préparés avec le HDT et le NDT sont semi-cristallins et présentent des températures de fusion, T_f , respectivement égales à 83 et 90°C.

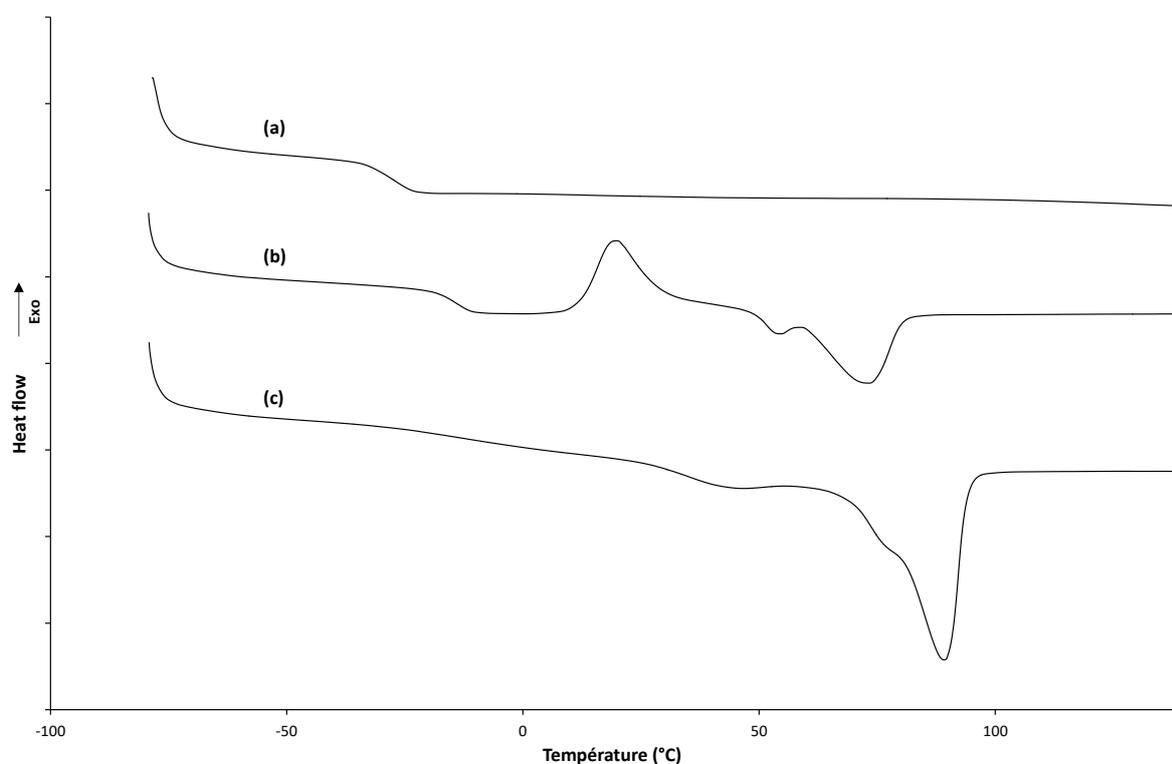


Figure 6 : Thermogrammes DSC de la seconde montée, 10°C/min, des polymères synthétisés à partir du DVG avec (a) BTD, (b) HDT et (c) NDT par photopolymérisation

En conclusion, le DVG montre une assez bonne réactivité pour la synthèse de polymères par réaction thiol-ène. Cette dernière peut être réalisée par voie thermique ou photochimique mais la photopolymérisation permet de synthétiser des polymères de façon simple et rapide avec des conversions des doubles liaisons du DVG supérieures à 93% en 15 min. Bien que le DVG soit hydrophile et apporte des fonctions hydroxyle, les polymères synthétisés par addition thiol-ène à partir du DVG et des dithiols linéaires sont insolubles dans l'eau.

En comparaison avec la polymérisation du DVG par ADMET présentée dans le chapitre II, la réaction thiol-ène permet d'accéder à des polymères linéaires possédant des fonctions hydroxyle le long de la chaîne et des masses molaires comprises entre 6000 à 7000 g/mol contre 950 g/mol par la voie ADMET. Contrairement à l'ADMET, la réaction thiol-ène ne nécessite pas de conditions inertes et emploie, en faible quantité, un catalyseur non toxique.

II. Polymères réticulés par réaction thiol-ène

Dans un second temps, la synthèse de matériaux réticulés par réaction thiol-ène a été réalisée en présence de trois thiols de fonctionnalité 3 ou 4, qui présentent l'avantage de ne pas être odorants, et un photoamorceur, l'Irgacure 2659 (Figure 7). La réaction thiol-ène a été conduite en mélangeant en quantité stoechiométrique le DVG et le thiol ou un mélange de thiols à différents taux. L'amorceur est ensuite ajouté à 0,5mol% et le tout est coulé dans un moule en téflon de 7,2 x 5,1 cm et réticulé sous UV à une longueur d'onde de 365 nm et une puissance de 65 mW/cm² durant 15 minutes afin de former des films de 2 mm d'épaisseur.

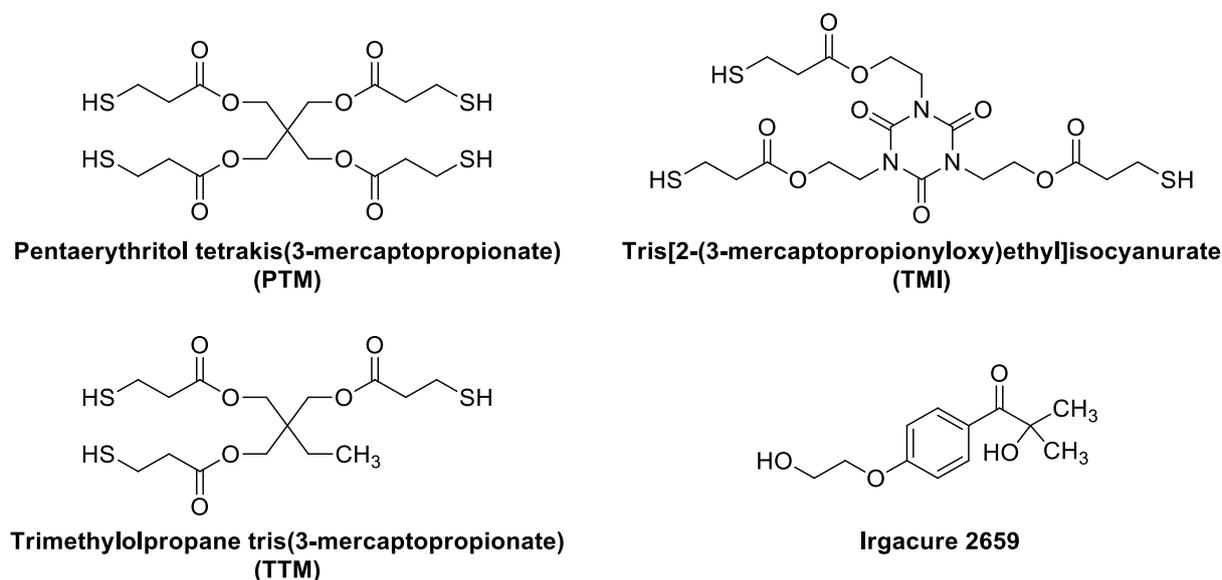


Figure 7 : Structure des thiols et du catalyseur utilisés

Les propriétés thermiques et thermomécaniques des réseaux ainsi préparés ont été analysées par ATG, DSC, DMA et tests mécaniques.

II.1 Synthèse de matériaux réticulés à partir du DVG et du PTM

Dans une première étude, des matériaux réticulés photochimiquement par réaction thiol-ène ont été synthétisés à partir du DVG (fonctionnalité égale à 2) et du PTM (fonctionnalité égale à 4) en présence d'Irgacure comme amorceur (Figure 7). Le pourcentage molaire du PTM par rapport au DVG a été varié de 50% à 100% afin de mesurer l'impact de la quantité du PTM utilisé sur la réaction de réticulation et sur les propriétés des réseaux obtenus (Tableau 2).

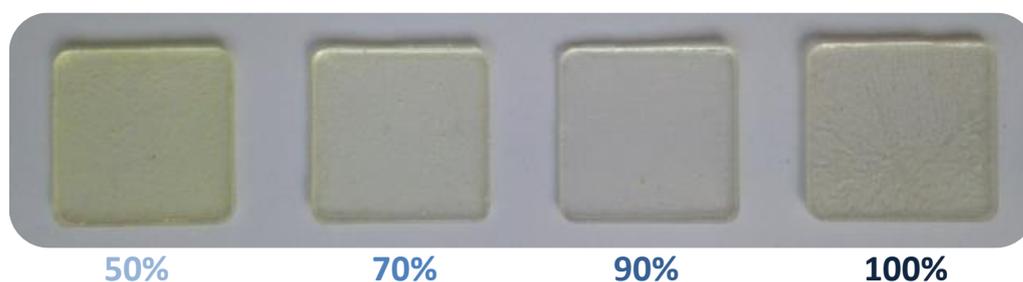


Figure 8 : Photographies des films synthétisés à partir du DVG et du PTM pour différents ratios PTM/DVG

Des films transparents sont systématiquement obtenus dont la couleur tend vers le jaune pour les plus fortes teneurs relatives en DVG. Lorsque le PTM est utilisé à un ratio molaire PTM/DVG = 1, la surface du film irradié n'est pas parfaitement lisse (Figure 8).

Tableau 2 : Propriétés des polymères réticulés par réaction thiol-ène entre le DVG et le PTM

PTM (%)	Gonfl. THF[H ₂ O] (%)	Fraction soluble (%)	T _d ^{5%} (°C)	T _g (°C)	E' _{T6+30°C} (MPa)	ρ (mol/dm ³)	Contrainte (MPa)	Déf. (%)	Module (MPa)
50	290[10]	39[15]	120	-33	0,15	0,057	0,1	99 ±7,8	0,13
70	191[7]	14[6]	170	-22	1,8	0,67	0,6 ± 0,1	35,8 ±1,4	1,96 ±0,3
90	163[6]	14[3]	285	-17	2,5	0,93	0,6	28 ±3,8	2,2 ±0,3
100	189[10]	8[3]	290	-16	3,5	1,3	1,2 ± 0,2	33,6 ±4,2	4,1 ±0,6

Afin de s'assurer de l'efficacité de la réaction de réticulation, des tests de gonflement dans le THF ont été effectués pendant 24h. Les valeurs de taux de gonflement varient entre 189

% et 290 % en accord avec la densité de réticulation (Tableau 2). En effet, une fraction soluble dans le THF est obtenue qui diminue avec le pourcentage de PTM utilisé ; celle-ci varie de 39% à 8% pour des rapports molaires PTM/DVG de 0,5 et 1, respectivement. Ces expériences révèlent qu'une teneur élevée en tétrathiol (PTM) est nécessaire pour assurer la formation d'un réseau 3D. Dans la mesure où le DVG présente une certaine hydrophilie, des tests de gonflement dans l'eau des réseaux ainsi formés ont également été réalisés. Les valeurs de taux de gonflement sont plus faibles dans l'eau, aux alentours de 10%, mais suivent la même tendance en fonction du rapport PTM/DVG. Ces résultats sont confirmés par une analyse par FTIR des films obtenus (Figure 9) ; les signaux caractéristiques de la double liaison du DVG sont observables à 3080 et 1640 cm^{-1} , lesquels diminuent avec des concentrations en PTM plus élevées démontrant la réticulation quasi-complète des polymères.

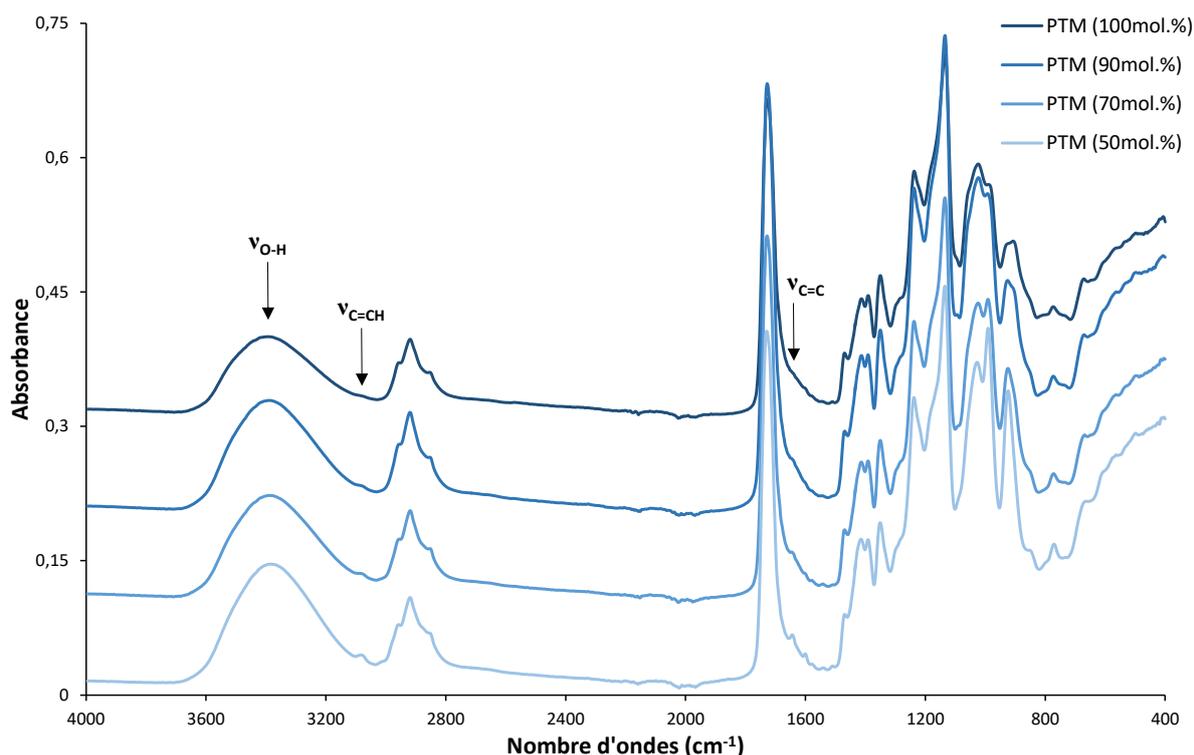


Figure 9 : Spectres IR des polymères synthétisés à partir du DVG et du PTM par réaction thiol-ène

De plus, la fraction soluble dans le THF a été analysée par RMN et confirme la présence d'oligomères et de DVG libre (Figure 10). Des signaux à 0,9 ppm sont observables sur le spectre, indiquant la présence de groupes méthyle ($-\text{CH}_3$). L'addition du radical a ainsi eu

lieu sur le carbone le plus substitué de la double liaison du DVG alors que l'addition anti-Markovnikov qui est normalement préférée.

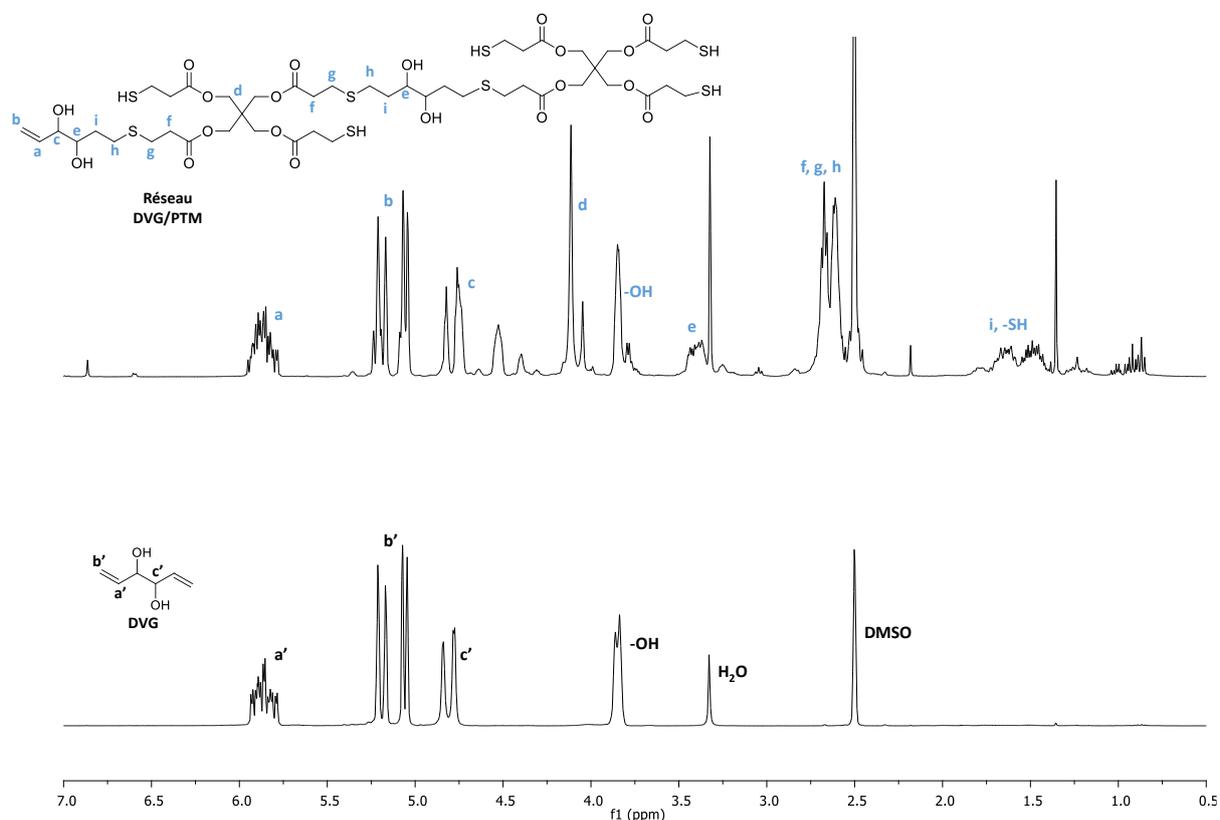


Figure 10 : Spectre RMN ^1H dans le DMSO de la fraction soluble dans le THF du réseau DVG/PTM (100/50)

Les propriétés thermiques et thermomécaniques, $T_{d5\%}$ et T_g , des polymères augmentent avec l'ajout de PTM en accord avec la densité de réticulation (Tableau 2). En effet, la $T_{d5\%}$ augmente de 120°C à 290°C lorsque la quantité de PTM est doublée et que les réactifs sont à la stœchiométrie. La même conséquence est observée sur la T_g , elle est de -33°C pour le matériau contenant 50% de PTM et de -16°C lorsque la quantité passe à 100%. Ceci confirme une augmentation de la rigidité des matériaux et donc de la densité de réticulation. Ces résultats sont confirmés par analyse DMA avec la mesure du module de conservation E' entre -60 et 60°C (Figure 11, A)). La densité de réticulation (ρ) a été calculée à partir des valeurs de E' sur le plateau caoutchoutique. Comme attendu, plus la quantité de PTM augmente, plus la valeur du module E' croît. Le calcul des densités de réticulation montre une variation de $0,06 \text{ mol/dm}^3$ à $1,3 \text{ mol/dm}^3$ en doublant la

quantité de PTM. L'évolution de la $\text{tg}\delta$ entre -60 et 60°C fait état de courbes larges et multimodales, indiquant que les réseaux formés ne sont pas complètement uniformes (Figure 11, B)).⁸ Le maximum de $\text{tg}\delta$, T_α ne peut pas être mesurée précisément mais se situe sur une gamme de température large de -20 à 20°C . L'effet plastifiant de chaînes pendantes (doubles liaisons du DVG non consommées) est visible pour le matériau contenant 50% de PTM sur les courbes E' et $\text{tg}\delta$ en fonction de la température ; au-delà de 20°C ce matériau devient ductile. Le caractère ductile du film avec 50% de PTM est observé *via* des tests mécaniques de traction ; le matériau présente une déformation à la rupture de 100% pour une faible contrainte de 0,1 MPa (Figure 11, C)). Les trois autres films présentent une déformation à la rupture autour de 30% et une contrainte à la rupture qui augmente avec la quantité de PTM incorporé, en accord avec une plus grande densité de réticulation et donc une plus grande rigidité du réseau polymère.

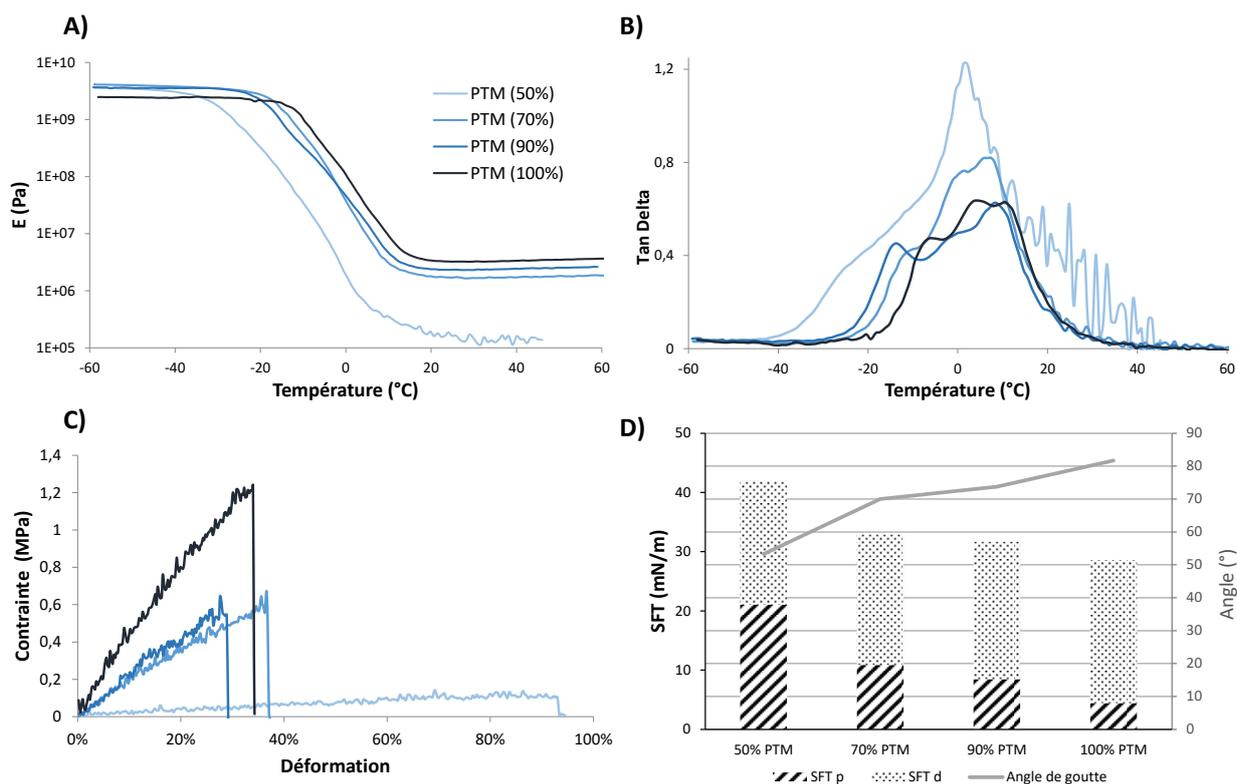


Figure 11 : Analyses des polymères réticulés par addition thiol-ène à partir du DVG et du PTM, A) courbes E' en fonction de la température, B) $\text{tg}\delta$ en fonction de la température, C) courbes de traction et D) mesures de l'angle de contact et de la tension de surface

Les propriétés de surface des réseaux synthétisés ont été analysées à l'aide d'un goniomètre permettant de mesurer l'angle de contact par la méthode de la goutte posée (Figure 12). L'angle de contact a été déterminé avec trois liquides différents (eau, diiodométhane et éthylène glycol) en suivant le modèle mathématique de OWRK (Owens, Wendt, Rabel and Kaelble) qui permet de déterminer la tension de surface (SFT) du matériau qui correspond à la somme des composantes dispersives (SFT d) et polaire (SFT p) calculé par une régression linéaire où $a^2 = \text{SFT p}$ et $b^2 = \text{SFT d}$.^{10,11}

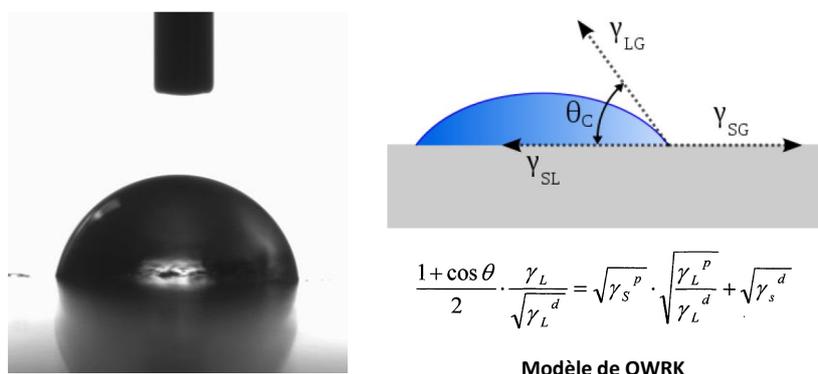


Figure 12 : Méthode de la goutte posée permettant de mesurer l'angle de contact et la tension de surface des polymères

L'analyse des propriétés de surface des différents réseaux a permis de déterminer la valeur de la tension de surface (SFT) qui correspond à la somme des énergies de surface dispersive (liaison type London) et polaire (liaison H). La SFT des polymères diminue avec l'incorporation du PTM, de 40 à 30 mN/m, indiquant une diminution de l'affinité du solvant avec le matériau. Une SFT au-dessus de 40 mN/m correspond à des matériaux présentant de bonnes propriétés d'adhésion ; par exemple les colles époxy ont une SFT d'environ 43 mN/m et au contraire, le PTFE a une SFT <20 mN/m. De plus, l'énergie de surface polaire devient de plus en plus faible avec l'ajout de PTM car la concentration relative en motifs DVG diminue dans le matériau et donc également la concentration en fonctions hydroxyle. L'angle de contact avec une goutte d'eau passe de 53 à 80° avec l'augmentation du rapport PTM/DVG, indiquant que le film devient moins hydrophile. De façon comparative, le poly(alcool vinylique) (PVA) hydrolysé à 99% possède une SFT = 51 mN/m et un angle de contact = 61°. ¹² Le polymère synthétisé à partir du DVG et de 50% de PTM présente une hydrophilie plus importante que le PVA augmentée par le diol 1,2 du DVG.

Dans la suite de l'étude, des thiols de fonctionnalité égale à 3 mélangés au PTM (fonctionnalité de 4) ont été copolymérisés avec le DVG pour la synthèse de films réticulés. Il est important de préciser qu'en l'absence de PTM, des films peuvent être obtenus mais ne présentent pas de bonnes propriétés mécaniques ; ces derniers sont collants à température ambiante.

II.2 Synthèse de matériaux réticulés à partir d'un mélange de PTM et TTM

Dans les expériences réalisées, la quantité de DVG est toujours gardée constante et le rapport stœchiométrique entre fonctions SH et doubles liaisons, conservé égal à 1. Les thiols PTM et TTM (Figure 7) sont mélangés en différentes proportions de 30 à 70mol.% pour conserver l'équivalence des fonctions et ainsi observer l'effet du TTM sur les propriétés des films synthétisés.



Figure 13 : Photographies de films synthétisés à partir du DVG et d'un mélange de PTM et TTM à plusieurs taux de TTM

Différents films réticulés ont été synthétisés par irradiation UV (65 mW/cm^2 à 365 nm) en faisant varier la quantité de TTM de 30 à 70mol.% par rapport au PTM ; ces derniers sont transparents et flexibles. Comme déjà observé, pour des teneurs élevées en PTM, des nervures apparaissent sur la face du film qui a été irradié (Figure 13).

Tableau 3 : Propriétés des polymères réticulés par thiol-ène à partir du DVG et d'un mélange de PTM et TTM

PTM/TTM (%)	Gonfl. THF[H ₂ O] (%)	Fraction soluble (%)	T _d ^{5%} (°C)	T _α (T _g) (°C)	E' T _{δ+30°C} (MPa)	ρ (mol/dm ³)	Contrainte (MPa)	Déf. (%)	Module (MPa)
70/30	140[7]	20[2]	280	-14, -1, 5(-25)	1,45	0,56	0,6±0,1	38,3 ±2,6	1,53±0,3
50/50	189[6,5]	23[2]	282	-14, -4, 4(-25)	1	0,38	0,7±0,1	31,2 ±2,6	2,3±0,4
30/70	207[7]	34[2]	277	-6, 3(-23)	1	0,38	0,6	29,4 ±2,5	2,35±0,25

Les taux de gonflement dans le THF augmentent de 200 à 140% lorsque le taux de TTM augmente et reste stable autour de 7% pour des analyses dans l'eau (Tableau 3). Bien que les réactifs soient mélangés dans des quantités stœchiométriques, une fraction soluble dans le THF de 34 à 20% est obtenue, indiquant que la réaction de réticulation n'est pas complètement aboutie. Néanmoins, les spectres IR ne font pas apparaître de signaux des doubles liaisons ou de thiols libres (Figure 14). Dans l'eau la partie soluble n'est que de 2% pour les trois matériaux ce qui indique que le DVG a bien réagi, celui-ci étant hydrosoluble.

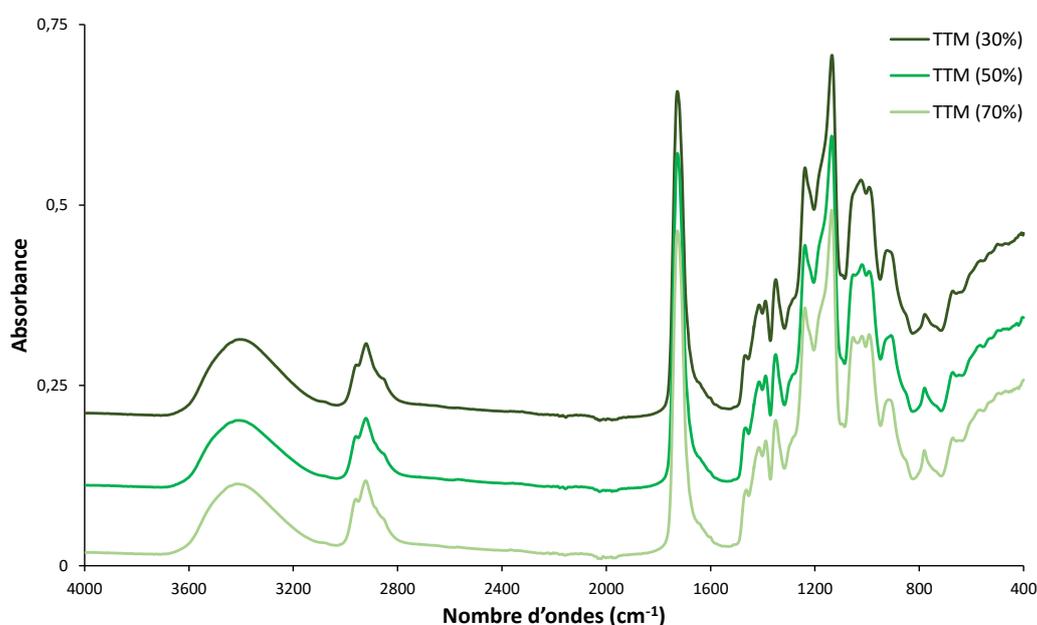


Figure 14 : Spectres IR des polymères synthétisés à partir du DVG et d'un mélange de PTM et TTM par réaction thiol-ène

Une analyse par RMN ^1H de la fraction soluble dans le THF montre la présence d'oligomères du DVG avec le PTM et le TTM reconnaissable par le signal à 0,9 ppm de son méthyle (Figure 15). La RMN confirme aussi que le DVG a bien réagi puisque que les signaux des protons en alpha des fonctions alcool (c') ne sont pas présents sur le spectre de la fraction soluble.

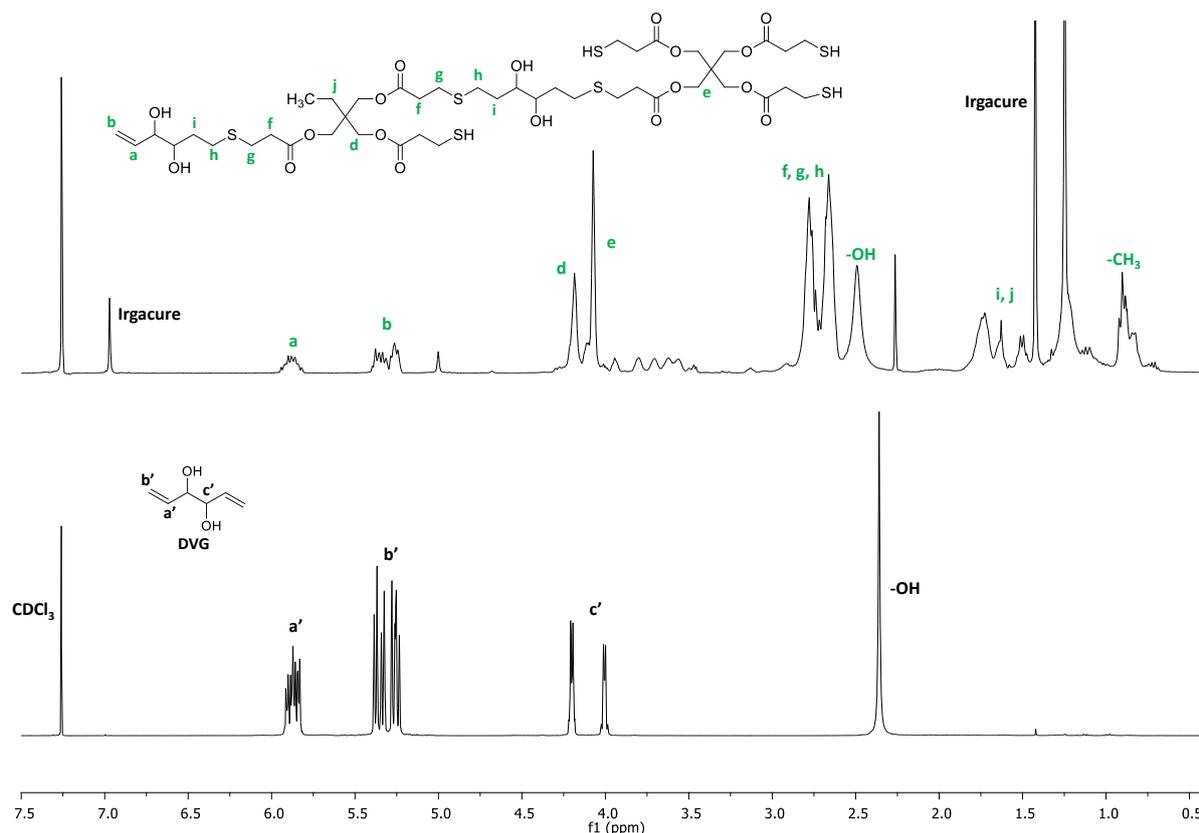


Figure 15 : Spectre RMN ^1H dans le CDCl_3 de la fraction soluble dans le THF du réseau DVG/PTM/TTM (100/50/50)

Les analyses thermomécaniques des films ne font pas apparaître de variations significatives des propriétés. Des valeurs similaires de $T_d^{5\%}$ et de T_g sont mesurées, respectivement à 280°C et -25°C (Tableau 3). Par analyse mécanique dynamique, DMA, les plateaux élastique et caoutchoutique des trois matériaux sont bien définis et se situent aux mêmes valeurs (Figure 16 A)). Le polymère contenant 30mol.% de TTM présente une densité de réticulation légèrement plus élevée de $0,56 \text{ mol/dm}^3$ alors qu'elle est de $0,38$ pour les deux autres. Dans tous les cas, le paramètre $\text{tg}\delta$ présente plusieurs pics de T_α aux alentours de 0°C , cela confirme la présence d'hétérogénéités de structure dues aux deux

thiols (Figure 16 B)). La déformation à la rupture diminue et le module augmente avec la quantité de TTM, les polymères deviennent donc plus rigides (Figure 16 C)).

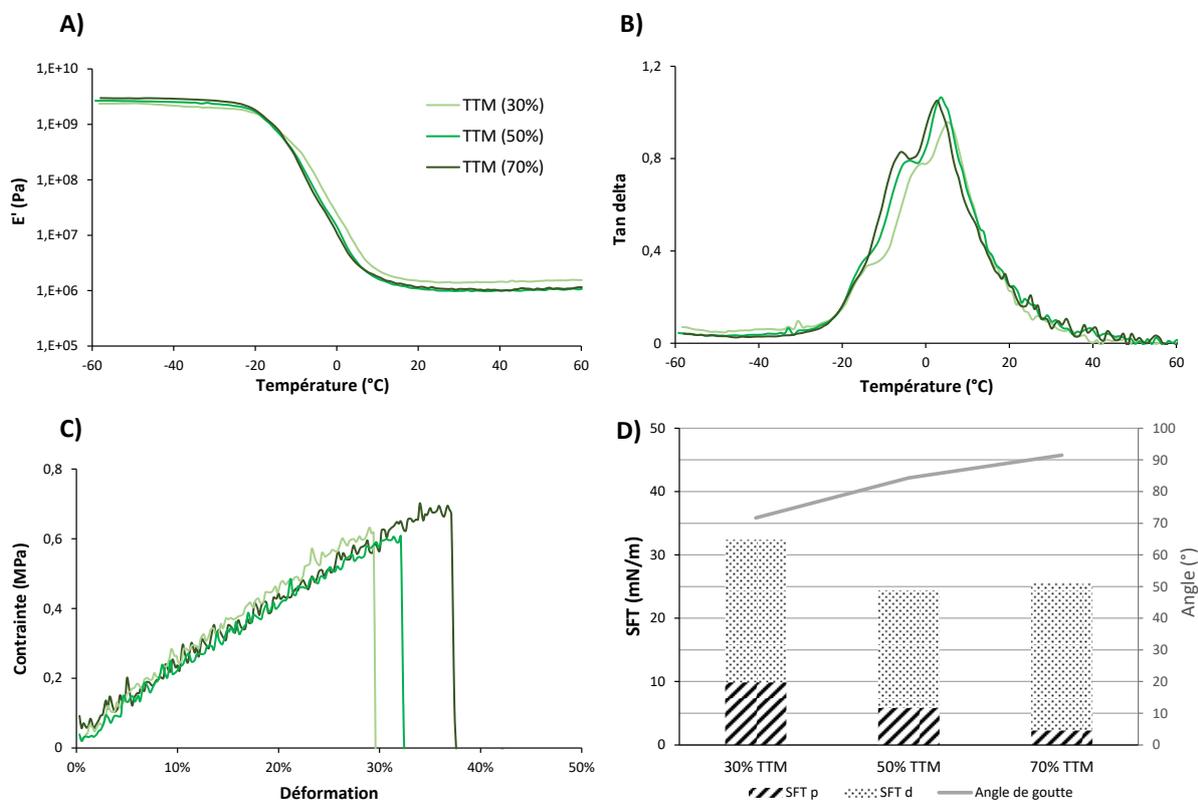


Figure 16 : Analyses des polymères réticulés par addition thiol-ène à partir du DVG et d'un mélange PTM et TTM, A) courbes E' en fonction de la température, B) Tan Delta en fonction de la température, C) courbes de traction et D) mesures de l'angle de contact et de la tension de surface

Le taux de TTM a un effet sur la valeur de la tension de surface et sur l'angle de contact avec l'eau. La SFT passe de 33 à 25 mN/m et la composante polaire diminue drastiquement. Les films présentent peu (d'affinité pour) d'interaction avec les solvants. Les polymères deviennent hydrophobes avec l'ajout de TTM car l'angle de contact est de 71° lorsque le matériau contient 30mol.% de TTM et de 92° avec 70mol.% de TTM. En comparant ces réseaux à celui obtenu à partir du DVG et de 100% de PTM comme thiol, il apparaît que le TTM renforce le caractère hydrophobe du matériau ; en effet, rappelons que l'angle de contact avec l'eau mesuré pour le réseau synthétisé en présence du seul PTM est de 80°. Le TTM possède la même structure que le PTM à l'exception qu'il a une fonctionnalité de 3 en thiol car l'une des chaînes est substituée par un méthyle. Il semblerait que le caractère plus hydrophobe serait apporté par le méthyle pendant du TTM.

II.3 Synthèse de matériaux réticulés à partir d'un mélange de PTM et TMI

Des expériences similaires (stœchiométrie entre fonctions thiol et insaturation) ont ensuite été réalisées en utilisant les thiols PTM et TMI mélangés à des taux variables entre 10 à 70mol.% de TMI par rapport au PTM. Visuellement les films ne présentent pas de différences ; ils sont transparents et flexibles. Contrairement aux observations précédentes, aucune nervure n'apparaît à la surface des films lorsque le PTM est employé en plus grande quantité que le TMI.

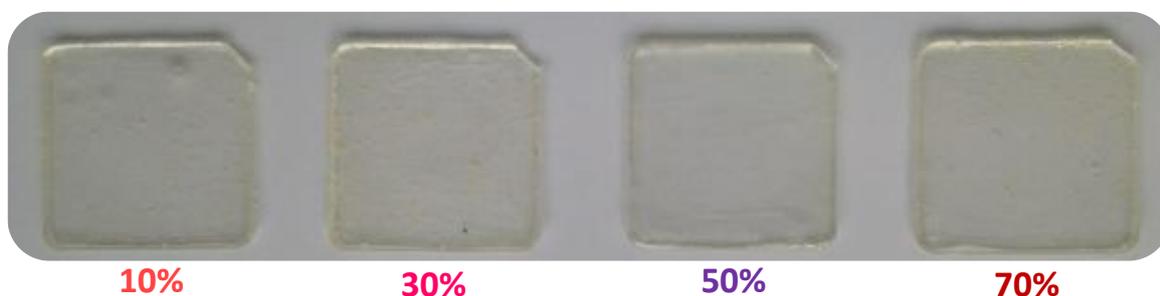


Figure 17 : Photographies des films synthétisés à partir du DVG et d'un mélange de PTM et TMI à plusieurs taux de TMI

Les tests de gonflement dans le THF montrent la présence d'une fraction soluble de plus en plus élevée lorsque le TMI est incorporé en grande quantité (Tableau 4). Cela traduit à nouveau une réticulation incomplète et une plus faible réactivité du DVG avec le TMI.

Tableau 4 : Propriétés des polymères réticulés par thiol-ène à partir du DVG et d'un mélange de PTM et TMI

PTM/TMI (%)	Gonfl. THF[H ₂ O] (%)	Fraction soluble (%)	T _d ^{5%} (%)	T _α (T _g) (°C)	E' T _{6+30°C} (MPa)	ρ (mol/dm ³)	Contrainte (MPa)	Déf. (%)	Module (MPa)
90/10	143[7,5]	12[<1]	294	-8,13(-14)	3,80	1,43	0,7	33,2 ±1,9	2,6 ±0,05
70/30	150[8]	18[2]	296	-7, 14(-15)	1,5	0,57	0,7	44 ±1,9	1,55 ±0,05
50/50	154[7]	28[1]	311	-4, 16(-9)	1,6	0,58	0,5	71,5 ±4,5	0,69 ±0,03
30/70	230[7,5]	46[1]	310	-5, 18(-12)	0,46	0,17	0,1	89 ±10,8	0,27 ±0,09

Les analyses IRTF ne montrent aucun signal des doubles liaisons ou de thiols libres mais les signaux des carbonyles du PTM et du TMI sont différenciables à 1730 et 1680 cm^{-1} et permet de voir la proportion de l'un par rapport à l'autre (Figure 18).

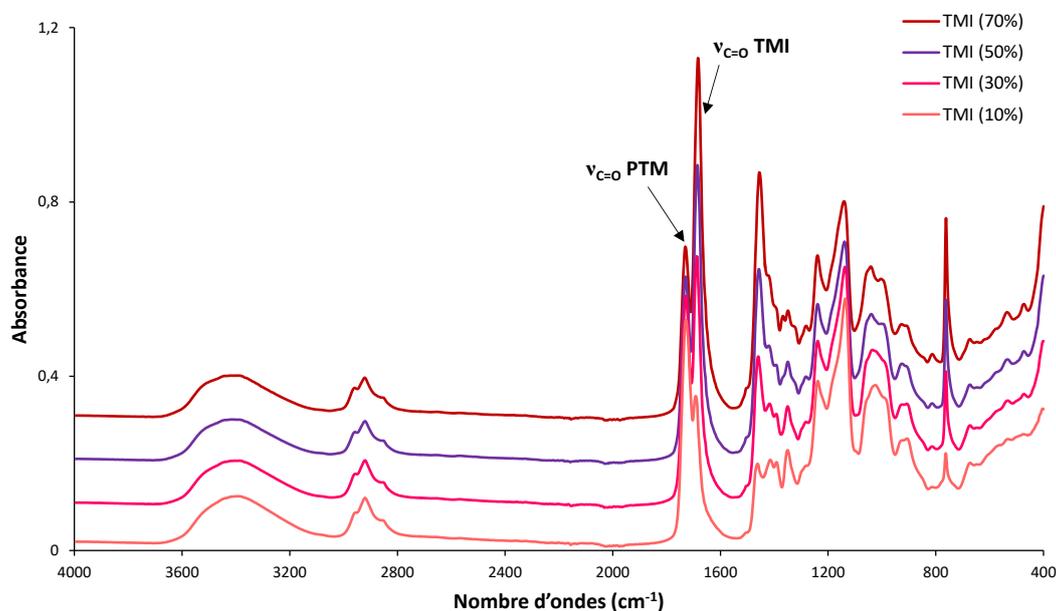


Figure 18 : Spectres IR des polymères synthétisés à partir du DVG et d'un mélange de PTM et TMI par réaction thiol-ène

Une analyse par RMN ^1H de la fraction soluble dans le THF montre la présence d'oligomères du DVG avec le PTM et le TMI (Figure 15). Les doubles liaisons du DVG ont bien réagi puisque que les signaux des protons en alpha des fonctions alcool (c') ne sont pas présents sur le spectre de la fraction soluble. En revanche, des signaux à 0,9 ppm sont également présents, cela indique que des additions du radical ont alors eu lieu sur le carbone le plus substitué de la double liaison du DVG.

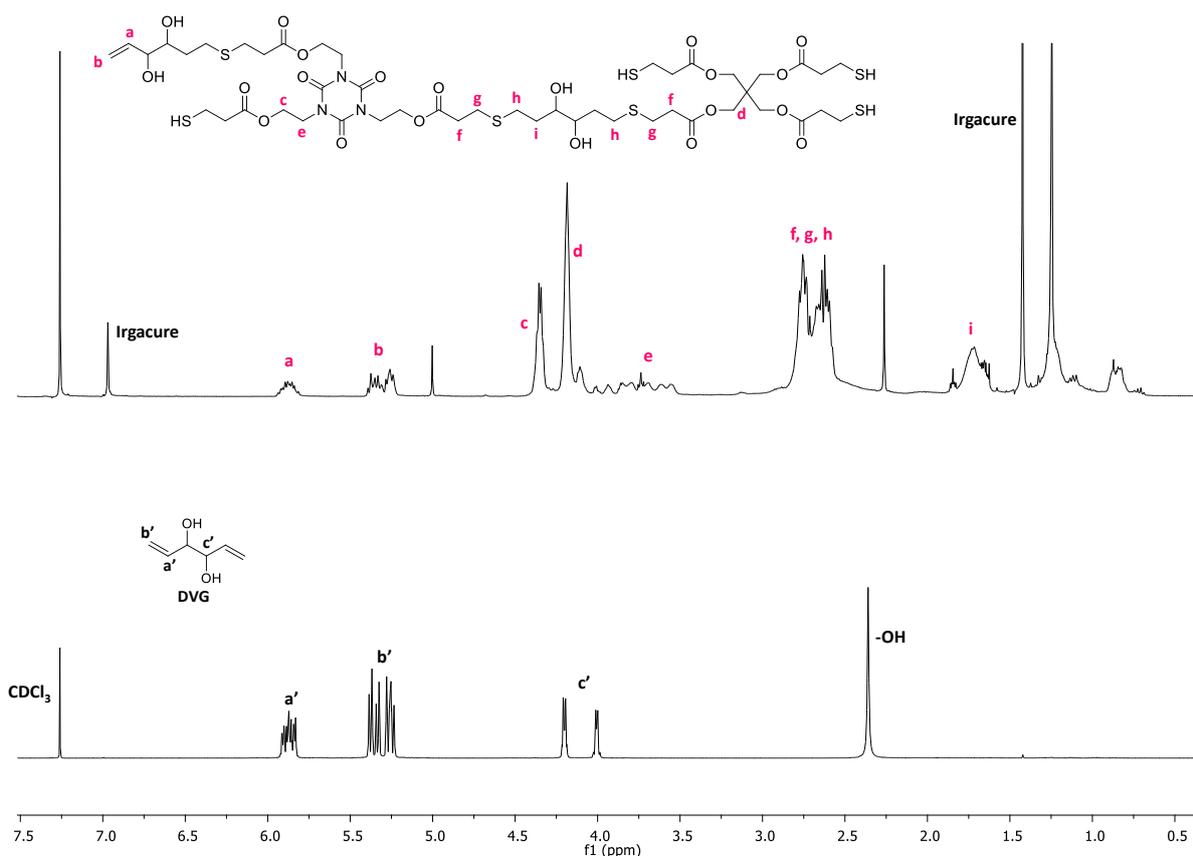


Figure 19 : Spectre RMN ^1H dans le CDCl_3 de la fraction soluble dans le THF du réseau DVG/PTM/TMI (100/50/50)

Les analyses mécaniques montrent que le TMI confère un caractère ductile aux les matériaux (Figure 20). En effet, le plateau caoutchoutique du module E' diminue avec l'incorporation du TMI et ainsi, la densité de réticulation passe de 1,4 à 0,17 mol/dm³. La courbe tg δ présente des similitudes entre les quatre matériaux et deux pics sont observés ce qui indique la présence de deux phases dans les polymères et donc plusieurs T_α aux alentours de -6 et 15°C. La déformation à la rupture des films varie de 33 à 90% et la contrainte de 0,7 à 0,1 MPa avec l'incorporation de TMI. Le cycle aromatique du TMI n'a pas pour effet d'apporter de la rigidité aux matériaux mais celui-ci a bien un effet plastifiant car les films ne sont pas complètement réticulés.

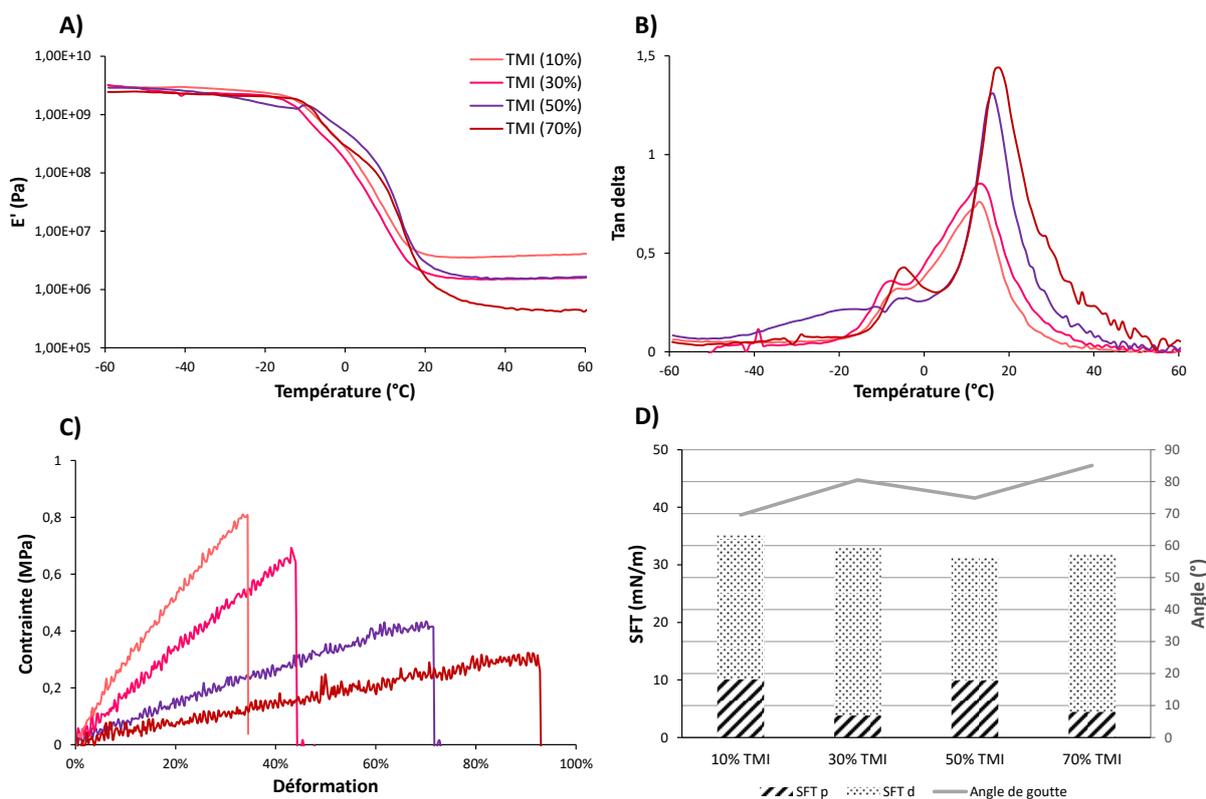


Figure 20 : Analyses des polymères réticulés par addition thiol-ène à partir du DVG et d'un mélange PTM et TMI, A) courbes E' en fonction de la température, B) Tan Delta en fonction de la température, C) courbes de traction et D) mesures de l'angle de contact et de la tension de surface

Les analyses de la tension de surface ne montrent pas de différences notables entre les matériaux, la SFT se situe à 35 mN/m et l'angle de contact avec l'eau varie entre 70 et 85° (Figure 20 D)). Les polymères sont donc légèrement hydrophiles et interagissent peu avec les solvants. De plus, ils présentent tous une SFT d supérieure à la SFT p, ils sont alors plutôt apolaires.

Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier la réactivité des doubles liaisons du DVG par réaction thiol-ène avec différents thiols. Dans un premier temps, des polymères linéaires ont été synthétisés à partir de trois dithiols aliphatiques ; des masses molaires de l'ordre de 3000 à 7000 g/mol ont été obtenues suivant la procédure utilisée. Ces premières synthèses ont montré que la réaction thiol-ène était plus rapide et efficace en utilisant un amorçage photochimique que thermique. Par la suite des films réticulés à partir de tri- et tétra-thiols ont été synthétisés par photopolymérisation. L'utilisation des seuls trithiols (TTM et TMI) comme agents réticulants n'a pas permis d'obtenir des films possédant de bonnes propriétés mécaniques. L'emploi d'un tétrathiol (PTM) s'est avéré nécessaire pour assurer une plus grande efficacité de la réaction de réticulation. Des tests de gonflement ont montré que la fraction soluble dans le THF était importante lorsque que les tri-thiols sont utilisés en plus grande quantité par rapport au PTM. Le DVG présente alors une moins bonne réactivité avec les tri-thiols. Ainsi, les matériaux synthétisés vont avoir des propriétés mécaniques différentes en fonction de la réticulation. Il est également possible de faire varier l'hydrophilie de ces matériaux en faisant varier les thiols utilisés et leurs quantités respectives.

Contrairement à la polymérisation par voie ADMET, les doubles liaisons du DVG s'avèrent donc plus réactives vis-à-vis de l'addition thiol-ène. Il a ainsi été possible de synthétiser des polymères linéaires de masses molaires relativement élevées et de préparer des réseaux tridimensionnels.

Ces polymères/réseaux possèdent des fonctions hydroxyle pendantes qui peuvent être post-fonctionnalisés afin d'apporter de nouvelles propriétés aux polymères. De plus, des tests de dégradation pourraient être effectués sur les polymères réticulés par clivage des diols 1,2 par un acide fort.

Références

- (1) Posner, T. Beiträge zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen. II. Ueber die Addition von Mercaptanen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1905**, *38* (1), 646–657.
- (2) Lowe, A. B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis. *Polym. Chem.* **2010**, *1* (1), 17.
- (3) Cramer, N. B.; Bowman, C. N. Thiol-Ene Chemistry. In *Chemoselective and Bioorthogonal Ligation Reactions: Concepts and Applications*; 2017; Vol. 5, pp 117–145.
- (4) Roper, T. M.; Guymon, C. A.; Jönsson, E. S.; Hoyle, C. E. Influence of the alkene structure on the mechanism and kinetics of thiol-alkene photopolymerizations with real-time infrared spectroscopy. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42* (24), 6283–6298.
- (5) Northrop, B. H.; Coffey, R. N. Thiol – Ene Click Chemistry: Computational and Kinetic Analysis of the Influence of Alkene Functionality. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13804–13817.
- (6) Hoyle, C. E.; Bowman, C. N. Thiol-ene click chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49* (9), 1540–1573.
- (7) Lowe, A. B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis: a first update. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (17), 4820–4870.
- (8) Hoyle, C. E.; Lee, T. Y.; Roper, T. Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42* (21), 5301–5338.
- (9) Cramer, N. B.; Scott, J. P.; Bowman, C. N. Photopolymerizations of thiol-ene polymers without photoinitiators. *Macromolecules* **2002**, *35* (14), 5361–5365.
- (10) Owens, D. K.; Wendt, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13* (8), 1741–1747.
- (11) Kaelble, D. H. Dispersion-polar surface tension properties of organic solids. *J. Adhes.* **1970**, *2* (2), 66–81.
- (12) Zuo, B.; Hu, Y.; Lu, X.; Zhang, S.; Fan, H.; Wang, X. Surface properties of poly(vinyl alcohol) films dominated by spontaneous adsorption of ethanol and governed by hydrogen bonding. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (7), 3396–3406.

Partie expérimentale

Procédure générale pour la réaction thiol-ène polymères linéaires

Le DVG et le dithiol sont mélangés à la stœchiométrie des fonctions (1SH:1insaturation) en présence de l'amorceur (AIBN 5mol% ou Irgacure 0,5mol%) dans un Schlenk ou un pilulier. Dans le cas qu'une activation thermique, la réaction est conduite à 80°C pendant 24h ; le produit de la réaction est ensuite dissous dans un minimum de THF et précipité dans du pentane froid. Dans le cas d'une activation UV, le mélange est homogénéisé puis coulé dans un moule en téflon afin de former un film puis mis sous UV à 365 nm durant 15min.

- Avec BDT

Le DVG (1g, 8,76mmol) et le BDT (1,07g, 8,76mmol) sont mélangés dans un Schlenk puis de l'AIBN est ajouté (72mg, 5mol.%). Le tout est chauffé à 80°C pendant 24h et suivi par RMN ¹H. Lorsque la réaction est terminée, le polymère est dissous dans un minimum de THF puis précipité dans du pentane froid. (r = 93%)

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 5.65 (CH=CH₂), 5.14 et 4.51 (-OH, bout de chaine), 5.00-4.81 (CH=CH₂), 4.29 et 4.16 (-OH), 3.76, 3.61 et 3.55 (CH-OH, bout de chaine), 3.14 et 3.02 (CH-OH), 2.49 (S-CH₂-CH₂, BDT), 2.37 (CH₂-CH₂S, DVG), 2.26 (CH₂-CH₂S, DVG), 1.62-1.16 (CH₂) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 139.4 et 138.9 (CH=CH₂) 114.75 et 114.6 (CH=CH₂), 75.1 et 74.7 (CH-OH, bout de chaine), 72.6, 72 (CH-OH, DVG), 33, 32.4 (CH-CH₂, DVG), 32 (S-CH₂, BDT), 29.3 (S-CH₂-CH₂, BDT), 27.8 (CH-CH₂-CH₂-S, DVG) ppm.

- Avec HDT

Le DVG (1g, 8,76mmol) et le HDT (1,32g, 8,76mmol) sont mélangés dans un Schlenk puis de l'AIBN est ajouté (72mg, 5mol.%). Le tout est chauffé à 80°C pendant 24h et suivi par RMN ¹H. Lorsque la réaction est terminée, le polymère est dissous dans un minimum de THF puis précipité dans du pentane froid. (r = 95%)

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 5.89 (CH=CH₂), 5.37 et 4.76 (-OH, bout de chaine), 5.24-5.03 (CH=CH₂), 4.5 et 4.4 (s, -OH), 3.4 et 3.25 (s, CH-OH), 2.6 (m, CH-CH₂-CH₂-S, DVG), 2.4 (t,

SCH₂, HDT), 1.8-1.6 (m, CH-CH₂, DVG), 1.5 (m, S-CH₂-CH₂, HDT), 1.3 (m, S-CH₂-CH₂-CH₂, HDT) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 139.3 et 139 (CH=CH₂) 114.9 et 114.7 (CH=CH₂), 74.9 et 74.6 (CH-OH, bout de chaine), 72.6, 71.9 (CH-OH, DVG), 33.2, 32.4 (CH-CH₂, DVG), 31 (S-CH₂, HDT), 29 (S-CH₂-CH₂, HDT), 28, 27.9 (CH-CH₂-CH₂-S, DVG; S-CH₂-CH₂-CH₂, HDT) ppm.

- Avec NDT

Le DVG (1g, 8,76mmol) et le NDT (1,68g, 8,76mmol) sont mélangés dans un Schlenk puis de l'AIBN est ajouté (72mg, 5mol.%). Le tout est chauffé à 80°C pendant 24h et suivi par RMN ¹H. Lorsque la réaction est terminée, le polymère est dissous dans un minimum de THF puis précipité dans du pentane froid. (r = 91%)

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 5.90 (CH=CH₂), 5.36 et 4.74 (-OH, bout de chaine), 5.27-5.05 (CH=CH₂), 4.50 et 4.40 (s, -OH), 4.01, 3.85 et 3.79 (CH-OH, bout de chaine), 3.37 et 3.26 (s, CH-OH), 2.60 (S-CH₂-CH₂, NDT), 2.46 (CH₂-CH₂S, DVG), 1.77 (CH₂-CH₂S, DVG), 1.61-1.25 (CH₂) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, DMSO) δ 139.6 et 138.8 (CH=CH₂) 114.78 et 114.63 (CH=CH₂), 75 et 74.6 (CH-OH, bout de chaine), 72.6 et 71.85 (CH-OH), 33.38, 32.5 (CH-CH₂, DVG), 31.1 (S-CH₂, NDT), 29.16-27.72 (CH₂, NDT).

Procédure générale pour la réaction thiol-ène polymères réticulés

Le DVG et le thiol ou un mélange de thiols sont mélangés à la stœchiométrie des fonctions (1SH:1insaturation) en présence de l'amorceur (Irgacure 0,5mol%) dans un pilulier. Le mélange est homogénéisé puis coulé dans un moule en téflon afin de former un film puis mis sous UV à 365 nm durant 15min.

- Exemple DVG/PTM (1/1) :

Le DVG (0,5g, 4,38 mmol, 1eq) et le PTM (1,07g, 2,79 mmol, 0,5eq) sont mélangés avec l'Irgacure 5659 (8mg, 0,5mol.%) dans un pilulier et homogénéisé à l'aide d'un vortex. Le milieu est coulé dans un moule en téflon à la taille désirée afin de former un film puis mis sous UV à 365 nm durant 15 min

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'étudier la polymérisabilité du divinyl glycol, DVG, synthon issu du glycérol, et ainsi de trouver des voies de valorisation de ce dérivé dans le domaine des matériaux polymères. De par les fonctions hydroxyle et les insaturations que porte le DVG, nous avons choisi de l'utiliser comme diol pour la synthèse de polyesters et polyuréthanes et comme diène pour la synthèse, par extension de chaîne, de polymères linéaires par polymérisation ADMET et/ou de réseaux tridimensionnels par réaction thiol-ène.

Dans un premier chapitre bibliographique (chapitre I), il est montré que l'état de l'art concernant le DVG n'était pas très fourni et que ce dernier avait été assez peu utilisé comme co-monomère et/ou agent réticulant pour la synthèse de polymères. En revanche, son utilisation comme molécule de départ pour la synthèse totale de molécules naturelles ou de synthons d'intérêt pour la chimie des polymères est plus développée.

Dans un second chapitre, l'étude de la réactivité du DVG dans des réactions de polytransestérification avec des diesters (le succinate de diméthyle et la sébacate de diméthyle, DMSu et DMSe) a été étudiée. Comme il était prévisible, en raison de la nature secondaire des fonctions alcool, la réactivité du DVG s'avère limitée et des oligomères sont seulement obtenus. Le DVG a alors été utilisé comme comonomère dans un mélange de diols (le 1,3-propanediol et le 1,12-dodecanediol, 1,3-PD et 1,12-DD) pour la synthèse de copolyesters. Dans ce cas, les taux d'incorporation du DVG dans les chaînes polyester varient entre 20 et 67 mol%, mais, à nouveau, seuls des oligomères sont obtenus et le DVG a finalement pour effet de limiter la taille des chaînes et donc de diminuer les propriétés thermomécaniques. Malgré cela, ces oligoesters possèdent des doubles liaisons le long de la chaîne qui peuvent être post-fonctionnalisées. Dans notre cas, la synthèse de réseaux par réaction thiol-ène a été envisagée. L'utilisation de dithiols n'a permis d'accéder qu'à des polymères linéaires avec une légère extension de chaîne mais l'utilisation d'un tétrathiol a permis d'obtenir un matériau final réticulé.

De même, la réactivité du DVG vis-à-vis des diisocyanates a été étudiée. Seuls des polyuréthanes de faible masse molaire ($M_n = 1100$ à 3000 g/mol) avec des diisocyanates cyclo-aliphatiques et aromatiques (IPDI et TDI) sont obtenus. En revanche, dans le cas de

diisocyanates aliphatiques linéaires (HDI et DDI), des polyuréthanes insolubles sont obtenus qui empêchent la détermination des masses molaires. La formation de nombreuses liaisons H entre les chaînes peut expliquer ce phénomène.

Par la suite, notre attention s'est portée sur la polymérisabilité du DVG *via* ses doubles liaisons. Nous avons ainsi étudié la polymérisation par ADMET du DVG. Une investigation sur l'influence du catalyseur de métathèse a permis de déterminer que le catalyseur Hoyeda-Grubbs, HG2, était le plus efficace mais qu'à nouveau, seuls des oligomères étaient obtenus (900 g/mol), correspondant à un degré de polymérisation égal à 4. Wagener *et al.* ont démontré le phénomène de *Negative Neighboring Group Effect (NNGE)* lorsque l'espacement entre le diène et un hétéroatome était inférieur à 3 méthylènes. Afin de vérifier l'influence des fonctions alcool sur la réactivité du DVG en métathèse, des dérivés du DVG ont été synthétisés en protégeant le diol (acétal, carbonate). Malgré cela, des résultats très comparables sont obtenus avec la seule formation d'oligomères. Le DVG carbonaté (DVG-C) n'a même montré aucune réactivité lors de la polymérisation par ADMET. En revanche, l'aminolyse du DVG-C se réalise sans difficultés ce qui permettrait d'utiliser ce monomère pour la synthèse de poly(hydroxyuréthane)s. L'homopolymérisation du DVG ne donnant pas les résultats espérés, nous nous sommes penchés sur la synthèse de copolymères statistiques et multi-blocs par polymérisation ADMET par réaction de copolymérisation avec un ester divinylé (DVE), l'undécenoate d'undecenyl. Ces copolymérisations n'ont pas permis d'obtenir des masses molaires très élevées mais l'analyse de l'auto-assemblage dans l'eau des copolymères ainsi formés a montré des comportements amphiphiles qui pourraient être exploités.

La réaction de métathèse ne permettant pas de synthétiser des polymères de masse molaire élevée, nous avons décidé de tester des réactions d'extension de chaîne par addition thiol-ène (chapitre V). Dans un premier temps, l'amorçage thermo- ou photochimique de la réaction entre le DVG et des dithiols a permis de synthétiser des polymères linéaires de masse molaire moyenne proche de 6000g/mol. La réaction par voie photochimique du DVG avec des trithiols et un tétrathiol a ensuite permis l'accès à des polymères réticulés, obtenus sous forme de films transparents et flexibles. Il est possible de faire varier les propriétés de ces réseaux, notamment leur caractère hydrophile, en

fonction de la nature et de la quantité de thiols utilisés. Enfin, le DVG apporte des fonctions hydroxyle pendantes qui sont potentiellement post-modifiables.

Enfin, la synthèse de réseaux époxy/amine à partir du dérivé bis-époxydé du DVG (DVG-E) et de diverses di-amines a été étudiée dans un dernier chapitre (chapitre IV). Pour cela, le monomère DVG-E a été synthétisé par oxydation des doubles liaisons en présence de mCPBA. Les conditions de réaction ont été étudiées et optimisées mais une conversion totale n'a jamais été atteinte et un rendement de 53% a été obtenu au maximum. Cette réaction pourtant simple s'est avérée difficilement reproductible et montre à nouveau les difficultés rencontrées avec le DVG. Une fois le DVG-E obtenu, des réseaux époxy/amine ont été préparés. La réaction du DVG-E avec des diamines aliphatiques courtes est très exothermique (ΔH entre 400 et 650 J/g) et commence à température ambiante. Ces conditions ont pour effet de provoquer un emballement thermique lors du mélange des réactifs et empêche le contrôle de la polymérisation. Les mêmes réactions ont été conduites avec des diamines longues (*Priamine*® 1075 et *Jeffamine*) et présentent des ΔH plus faibles. Avec la *Priamine*® 1075, un réseau totalement bio-sourcé est préparé lequel possède une T_g égale à 19°C et, en présence de *Jeffamines*, des matériaux possédant des propriétés d'adhésion sont obtenus. Enfin, le DVG-E a été utilisé en mélange des systèmes DGEBA/IPDA, à des taux de substitution de DGEBA compris entre 1 et 10%, sans diminuer les propriétés thermomécaniques des réseaux ainsi obtenus. L'intérêt d'utiliser le DVG-E est que celui-ci apporte dans le réseau final des unités diol-1,2 qui sont potentiellement clivables par réaction avec un acide fort et permettant ainsi la dégradation du réseau.

En conclusion, ces travaux de thèse étaient un travail exploratoire visant la valorisation du DVG pour l'élaboration de matériaux polymères originaux. Même si ces travaux ont permis une meilleure compréhension de la réactivité du DVG et l'accès à des oligomères et réseaux potentiellement valorisables, ils révèlent néanmoins la réactivité très particulière de ce monomère. Finalement, utiliser le DVG plutôt comme comonomère, que ce soit *via* ses fonctions alcool ou ses insaturations, semble être probablement la meilleure option à suivre...

Matériels et méthodes

Matériels

Divinylglycol, mixture of (\pm) and meso (DVG, 97%) was obtained from TCI, Europe and kindly provided by Len's group. Dimethyl succinate (DMSu, 98%), 1,3-propanediol (1,3-PD, 98%), 1,12-dodecanediol (1,12-DD, 99%), 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD, 98%), Sodium methoxide (NaOMe, 95%), Titanium(IV) butoxide (Ti(OBu)₄, >97%), Titanium(IV) isopropoxide (Ti(OiPr)₄, >99%), 1,4-Butanedithiol (BDT, >97%), 1,6-Hexanedithiol (HDT, 97%), Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) (PTM, >95%), Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (TTM, >95%), 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone (Irgacure 2959, >98%) and 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, >98%), Grubbs and Hoveyda-Grubbs 1st and 2nd generation catalysts, *meta*-3-Chloroperbenzoic acid (mCPBA, \leq 77%), Ethylenediamine (EDA, \geq 99,5%), Propylenediamine (PDA, \geq 99%), Isophorone diamine (IPDA, \geq 99%), Triethylenetriamine (DETA, 99%), Isophorone diisocyanate (IPDI, 98%), Dodecane diisocyanate (DDI, 98%), Toluene diisocyanate TDI, 95%) were purchased from Sigma-Aldrich ; Dimethyl sebacate (DMSe, 97%) and 1,9-Nonanedithiol (NDT, 97%) were purchased from Alfa Aesar ; hexamethylene diisocyanate (HDI, 98%) was obtained from TCI Europe ; Jeffamine ED600, Jeffamine ED900 and Priamine® 1075 were obtained from HUNTSMAN and CRODA ; Tris[2-(3-mercaptopropionyloxy)ethyl]isocyanurate (TMI, >95%) was kindly provided by Worlée-Chemie.

Méthodes

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) analysis

¹H and ¹³C-NMR spectra were recorded on Bruker Avance 400 spectrometer (400.20 MHz or 400.33 MHz and 100.63 MHz for ¹H and ¹³C, respectively) by using CDCl₃ or DMSO-d₆ as a solvent at room temperature, except otherwise mentioned. ¹³C DEPT (Distortionless Enhancement of Polarisation Transfer) and two-dimensional analyses such as 1H-1H COSY (Homonuclear Correlation Spectroscopy) ¹H-¹³C HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) and ¹H-¹³C HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) were also performed.

Flash chromatography

Flash chromatography was performed on a Grace Reveleris apparatus, employing silica cartridges from Grace. Cyclohexane: ethyl acetate and dichloromethane: methanol gradients were used as eluents depending on the products. The detection was performed through ELSD and UV detectors at 254 and 280 nm.

Size exclusion chromatography (SEC)

Size exclusion chromatography (SEC) analyses were performed in THF (40°C) on a PL-GPC 50 plus Integrated GPC from Polymer laboratories-Varian with a series of four columns from TOSOH (TSKgel TOSOH: HXL-L (guard column 6.0 mm ID x 4.0 cm L); G4000HXL (7.8 mm ID x 30.0 cm L); G3000HXL (7.8 mm ID x 30.0 cm L) and G2000HXL (7.8 mm ID x 30.0 cm L)).

SEC analyses were performed in DMF (80°C) on a PL-GPC 50 plus Integrated GPC from Polymer laboratories-Varian with a series of three columns from Polymer Laboratories (PLgel: PLgel 5µm Guard (guard column 7.5 mm ID x 5.0 cm L); PLgel 5µm MIXED-D (7.5 mm ID x 30.0 cm L) and PLgel 5µm MIXED-D (7.5 mm ID x 30.0 cm L)). In both cases, the elution times of the filtered samples were monitored using RI detectors.

Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermograms were recorded using a TGA Q50 apparatus from TA instruments. Polymer samples were heated from 30°C to 600°C at a rate of 10°C/min and temperatures leading to 5 wt.% loss and total degradation were calculated.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Thermograms were measured using a DSC Q100 apparatus from TA instruments. The glass transition temperature (T_g) was recorded on the second heating scan by using the following method: heating from -80 to 150°C at 10°C/min, cooling from 150 to -80°C at 10°C/min and heating from -80 to 150°C at 10°C/min.

Fourier Transformed Infra-Red-Attenuated Total Reflection (FTIR-ATR)

Infrared spectra (FTIR-ATR) were obtained on a Bruker-Tensor 27 spectrometer, equipped with a diamond crystal, using the attenuated total reflection mode. The spectra were acquired using 32 scans at a resolution of 4 wavenumbers.

Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

The visco-elastic properties of the copolymers were recorded by a dynamic mechanical analyzer (DMA), a model RSA-III apparatus from TA Instruments equipped with a liquid nitrogen cooling system. Forced strain was used on a rectangular tensile geometry at a frequency of 1 Hz, a strain of 0.1% and a temperature range between -60 °C and at a rate of 5 °C.min⁻¹.

Tensile tests

Tensile test were performed on MTS QTest 25 system. The measurements were performed on standardized dog-bone samples (width= 2 mm; thickness = 2 mm and length of fixed section = 12 mm) using a load cell 2,5 kN sensitivity and a crosshead speed of 50 mm.min⁻¹. After adjusting the parameters, experiments were carried out 5 times for each sample.

Dynamic light scattering (DLS)

Dynamic Light Scattering (DLS) measurements was carried out at 25°C with a Malvern Instrument Nano-ZS equipped with a He-Ne laser (1 ¼ 632.8 nm). Samples (1 g.L⁻¹) were introduced into cells (pathway: 10nm) after filtration through 0,8 µm nylon microfilters. The measurements were performed at scattering angle of 90°.

UV optic fiber

Thiol-ene coupling were performed using a UV optic fiber from HAMAMATSU equipped with a LC8 lamp (full power of 4000 mW.cm⁻¹) and an A9616-05 filter transmitting in the range 350-400nm, avoiding the heating of the mixture reaction

Time-of-flight mass spectrometer with matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI-TOF MS)

MALDI-MS spectra were performed by the CESAMO (Bordeaux, France) on a Voyager mass spectrometer (Applied Biosystems). The instrument is equipped with a pulsed N₂ laser (337 nm) and a time-delayed extracted ion source. Spectra were recorded in the positive-ion mode using the reflectron and with an accelerating voltage of 20 kV.

Samples were dissolved in DMF at 10 mg/ml. The DTCB matrix (2,5-dihydroxybenzoic acid) solution was prepared by dissolving 10 mg in 1 ml of CH₂Cl₂. A MeOH solution of

cationisation agent (NaI, 10 mg/ml) was also prepared. The solutions were combined in a 10:1:1 volume ratio of matrix to sample to cationisation agent. One to two microliters of the obtained solution was deposited onto the sample target and vacuum-dried.

Surface tension and contact angle measurements with sessile drop

Les mesures sont effectuées sur un goniomètre OCA15 PRO de Dataphysics. L'appareil dispose d'un objectif équipé d'un zoom x6 et d'un focus de 6mm, monté sur une caméra numérique. La caméra du goniomètre, reliée à un logiciel associé, permet d'obtenir en optimisant les différents paramètres optiques une image nette de la goutte. L'image peut ensuite être traitée avec le logiciel associé SCA, qui permet de mesurer directement un angle de contact statique ou dynamique entre deux phases, ainsi que de calculer, à partir de données définies par l'utilisateur (masse volumique, diamètre de l'aiguille utilisée...) de calculer les composantes de l'énergie de surface des solides et liquides.

Une goutte liquide est déposée sur un substrat solide, et l'angle de la tangente à la goutte au niveau du point triple (point séparant les trois phases solide-liquide-gazeux) est mesuré. Un moteur pousse-seringue permet de contrôler le volume d'injection de la goutte.

Valorisation du divinylglycol (DVG), dérivé issu du glycérol, pour la synthèse de polymères originaux

Résumé : Dans le contexte du développement des bio-raffineries, le glycérol et ses dérivés sont des co-produits de l'oléochimie pour lesquels de nouvelles voies de valorisation doivent être trouvées. Cette thèse porte sur l'étude de la polymérisabilité d'un dérivé du glycérol, le divinylglycol (DVG), monomère symétrique à 6 carbones qui possède un diol vicinal et deux fonctions vinyliques. Dans ces travaux, la réactivité des fonctions hydroxyle et vinyliques du DVG dans des réactions de polycondensation et polyaddition a été investiguée. Dans un premier temps, la synthèse de polyesters et de polyuréthanes a été réalisée par réaction du DVG avec des diesters biosourcés et des diisocyanates, respectivement. Les fonctions vinyliques du DVG ont ensuite été mises à profit pour synthétiser des polymères originaux par polymérisation par ADMET et addition thiol-ène. Enfin, des réseaux tridimensionnels époxy-amine ont été préparés par polymérisation entre une série de diamines et le DVG bis-époxydé, préalablement obtenu par oxydation des doubles liaisons. Ces différentes méthodes de polymérisation ont montré que les doubles liaisons du DVG étaient plus réactives que les fonctions alcool et qu'un panel de polymères originaux pouvait être obtenu à partir de ce synthon bio-sourcé.

Mots clés : *Glycérol, Divinylglycol, Polyester, ADMET, Thiol-ène, Réseaux époxy/amine*

Valorization of glycerol-based divinylglycol towards the synthesis of original polymers

Abstract : In the context of the development of bio-refineries, glycerol and its derivatives are co-products of oleochemistry for which new valorization routes must be found. This thesis deals with the polymerizability study of a glycerol derivative, divinylglycol (DVG), a symmetrical C-6 monomer which bears a vicinal diol and two vinyl functions. In this work, the reactivity of the hydroxyl and vinyl functions of DVG in polycondensation and polyaddition reactions was studied. In a first step, the synthesis of polyesters and polyurethanes was carried out by reaction of DVG with biosourced diesters and diisocyanates, respectively. The vinyl functions of DVG were then used to synthesize original polymers by ADMET polymerization and thiol-ene addition. Finally, three-dimensional epoxy-amine networks were prepared by polymerization between a series of diamines and the bis-epoxidized DVG, previously obtained by oxidation of the double bonds. These different methods of polymerization showed that DVG double bonds were more reactive than the alcohol functions and that a panel of original polymers could be obtained from this bio-sourced synthon.

Keywords : *Glycerol, Divinylglycol, Polyester, ADMET, Thiol-ene, Epoxy/amine network*

Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, UMR 5629

ENSCBP, 16 Avenue Pey-Berland
33607 Pessac Cedex, France

