

N° d'ordre :



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Anne-Laure BROCAS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : POLYMERES

**POLYMERISATION ANIONIQUE DES EPOXYDES PAR ACTIVATION DU
MONOMERE : MONOMERES RENOUVELABLES ET POLYMERES
FONCTIONNALISES**

Directeur de recherche : M. CARLOTTI Stéphane

Soutenu le : 14 décembre 2011

Devant la commission d'examen formée de :

M. L. Fontaine	Professeur, Université du Maine	<i>Rapporteur</i>
M. P. Lecomte	Chargé de Recherche, CERM	<i>Rapporteur</i>
M. H. Cramail	Professeur, Université Bordeaux 1	<i>Examineur</i>
M. S. Caillol	Ingénieur de recherche, ENSCM-CNRS	<i>Examineur</i>
M. S. Carlotti	Maître de conférences, Université Bordeaux 1	<i>Examineur</i>
M. A. Deffieux	Directeur de recherche, LCPO-CNRS	<i>Examineur</i>
M. M. Maliszewicz	Docteur, Resipoly	<i>Examineur</i>
M. J.P. Joubert	Représentant SEG Diélectriques	<i>Invité</i>

<i>LISTE DES ABREVIATIONS</i>	7
--	----------

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	9
---	----------

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

I. POLYMERISATION ANIONIQUE ACTIVEE DES EPOXYDES	17
---	-----------

1. Rappels sur la polymérisation anionique conventionnelle des époxydes	17
2. Systèmes activés à base de contre-ion métallique	21
a. Les alcoolates de métaux alcalins associés aux éthers couronnes.....	21
b. Les hydrures métalliques associés aux éthers couronnes.....	23
c. Les systèmes à base d'aluminium	24
3. Systèmes organiques	32
a. Les amines tertiaires	32
b. Les phosphoniums/phosphazènes	35
c. Les carbènes	40

II. FONCTIONNALISATION DES POLYETHERS	42
--	-----------

1. Les polyéthers polyols	43
a. Fonctions hydroxyle en bout de chaînes	43
b. Fonctions hydroxyle pendantes.....	47
2. Les polyéthers polyaminés.....	54
a. Fonctions amine en bout de chaînes.....	54
b. Fonctions amine pendantes	57
3. Polyéthers porteurs de doubles liaisons	59
a. Doubles liaisons terminales.....	60
b. Doubles liaisons distribuées le long des chaînes polyéthers.....	61
4. Autres fonctions réactives introduites dans les polyéthers	64

III. UTILISATION DE RESSOURCES RENOUVELABLES EN TANT QUE PRECURSEURS DE MATERIAUX - POLYMERES.....	66
1. Le glycérol	67
a. Réactions d'oxydations	68
b. La télomérisation.....	69
c. Le carbonate de glycérol	70
d. L'épichlorohydrine.....	71
2. Les acides gras	71
a. Réaction d'époxydation.....	72
b. Réactions de métathèse	73
c. Réaction de thiol-ène.....	75
3. La colophane.....	76
a. Synthèse de précurseurs fonctionnels.....	77
b. Polymérisations	82
4. Autres ressources renouvelables	83

***CHAPITRE II : POLYMERISATION PAR ACTIVATION DU
MONOMERE : VERS UNE CATALYSE ORGANIQUE ET UNE
FONCTIONNALISATION PAR L'AMORCAGE***

I. POLYMERISATION DES ETHERS CYCLIQUES PAR CATALYSE ORGANIQUE.....	97
1. Rappels sur l'activation d'un époxyde par un système métallique, le triisobutylaluminium.....	98
2. Etude de systèmes organiques pour la polymérisation des époxydes.....	102
a. Activation organique du monomère	103
b. Activation de l'alcool comme amorceur potentiel	107
c. Double activation par association d'amines secondaires et tertiaires	109
3. Systèmes « bi-activants ».....	110
4. Systèmes activants à base de groupements triméthylsilyl (SiMe ₃)	112
5. Activation des alcools par les bases de phosphazène	116
II. FONCTIONNALISATION DES EXTREMITES DE CHAINES	117
1. Travaux antérieurs	118
2. Obtention de poly(oxyde de propylène)s plurihydroxytéléchéliques par déprotection d'alcools.....	120
a. Déprotection d'un mono-alcool et polymérisation par activation du monomère.	121
b. Déprotection d'alcools possédant une fonction protégée et polymérisation par activation du monomère	125
3. Méthode directe d'obtention de chaînes poly(oxyde de propylène)s dihydroxytéléchéliques de fortes masses molaires	134

***CHAPITRE III: SYNTHÈSE ET FONCTIONNALISATION DE
POLY(ETHER ALLYLGLYCIDIQUE) ET SES COPOLYMERES :
FORMATION DE MATERIAUX TYPE POLYURETHANE SANS
ISOCYANATE***

I. HOMOPOLYMERISATION DE L'ETHER ALLYLGLYCIDIQUE PAR ACTIVATION DU MONOMERE	145
II. SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BASE D'ETHER ALLYLGLYCIDIQUE ET D'AUTRES	150
1. Copolymères à gradient poly(éther allylglycidique-épichlorohydrine).....	150
2. Copolymères à gradient poly(éther allylglycidique-éther méthyl glycidique)	154
III. POST-FONCTIONNALISATION ET CARACTERISATIONS DES MATERIAUX DE TYPE	156
1. Post-modification des copolyéthers porteurs de doubles liaisons pendantes.....	158
a. Epoxydation.....	158
b. Carbonatation	162
2. Elaboration de matériaux de type polyuréthane sans isocyanate	165

***CHAPITRE IV : FONCTIONNALISATION ET
(CO)POLYMERISATION DE L'ACIDE ABIETIQUE ET SES DERIVES***

I. MODIFICATIONS CHIMIQUES DE LA COLOPHANE	179
1. Epoxydation de l'acide abiétique.....	180
a. Epoxydation des doubles liaisons de l'acide abiétique	180
b. Epoxydes pendants.....	186
2. Formations de réseaux époxyde tridimensionnels	190
a. Rappels sur les résines époxyde	190
b. Elaboration et caractérisations des réseaux.....	192
II. MODIFICATION CHIMIQUE DU POLYGRAL	199
1. Epoxydation des insaturations du Polygral.....	199
2. Formation de réseaux époxyde à partir du Polygral	202
3. Epoxydation via estérification du Polygral.....	204
4. Elaboration de réseaux époxyde à partir du Polygral époxydé par estérification.....	207
5. Synthèse de Polygral cyclo-carbonaté et réactivité avec des amines : formation de fonctions hydroxyuréthane.....	209
III. SYNTHÈSE DE POLY(ESTER ABIÉTYL GLYCIDIQUE)	211
1. Synthèse et homopolymérisation de l'ester abiétyl glycidique	213
a. Epoxydation de l'acide abiétique par estérification	213
b. Synthèse d'homopolymères à base d'ester abiétyl glycidique.....	216
2. Copolymérisation de l'ester abiétyl glycidique et de l'oxyde de propylène.....	220
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	<i>225</i>
<i>PARTIE EXPERIMENTALE</i>	<i>227</i>

AGE : éther allylglycidique (PAGE : poly(éther allylglycidique))

Am : amorceur

APTS : acide para-toluène sulfonique

\bar{D} : dispersité

DBAG : N,N-dibenzyl amino glycidol

DIGP : 1,2:3,4-di-O-isopropylidene-D-galactopyranose

DIPC : diisopropylcarbodiimide

DGEBA : éther diglycidique du bisphénol A

DMAP : 4-diméthylaminopyridine

DMF : diméthylformamide

DMSO : diméthylsulfoxyde

DPG : dipropylène glycol

DSC : differential scanning calorimetry

EAG : ester abiétyl glycidique (PEAG : poly(ester abiétyl glycidique))

ECH : épichlorohydrine (PECH : polyépichlorohydrine))

EEGE : éther éthoxy éthyl glycidique (PEEGE : poly(éther éthoxy éthyl glycidique))

EO : oxyde d'éthylène (PEO : poly(oxyde d'éthylène))

EVGE : éther éthoxy vinyl glycidique (PEVGE : poly(éther éthoxy vinyl glycidique))

GME : éther méthyl glycidique (PGME : poly(éther méthyl glycidique))

GMA : méthacrylate glycidique (PGMA : poly(méthacrylate glycidique))

GPE : éther phényl glycidique

GTP : group transfer polymerization

i-Bu₃Al : triisobutylaluminium

IGG : éther isopropylidène glycéryl glycidique (PIGG : poly(éther isopropylidène glycéryl glycidique))

IPDA : isophorone diamine

LCST : « lower critical solubility temperature »

MALDI-TOF: Matrix Assited Laser Desorption Ionisation-Time Of Flight

\overline{M}_n : masse molaire moyenne en nombre

Mt : métal

m-CPBA : acide métachloroperbenzoïque

MP : 1-méthyl pyrrolidine

NHC : carbènes N-hétérocycliques

NOct₄Br : bromure de tétraoctylammonium

POx : oxyde de propylène (PPOx : poly(oxyde de propylène))

PS : polystyrène

RMN : résonance magnetique nucléaire

Tg : température de transition vitreuse

TBABr : bromure de tétrabutylammonium

TBD : 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene

t-BuGE : éther tert-butyl glycidique

t-BuP₄ : base de phosphazène

TEA : triéthylamine

TFA : acide trifluoroacétique

THF : tétrahydrofurane

TMS : triméthanesulfonimide

INTRODUCTION GENERALE

Après le développement de la Bakelite, première résine synthétique, par Baekeland au début des années 1900, la naissance de la chimie macromoléculaire par Staudinger dans les années 1920, l'invention du nylon dans les années 1930 et la commercialisation des bouteilles en PVC dans les années soixante, la production de polymères n'a cessé d'augmenter. Elle est passée de 1,5 millions de tonnes dans les années cinquante à 245 millions de tonnes en 2008¹ (Figure 1). Les polymères utilisés dans la vie quotidienne (transports, constructions, habitations, communications, textiles, etc.) sont principalement issus de ressources pétrolières. La raréfaction des matières fossiles accompagnée par une rapide augmentation des prix, la nécessité d'une réduction drastique de la pollution des procédés chimiques (en particulier la libération des gaz à effet de serre) ainsi qu'une pression réglementaire forte concernant les aspects toxicologiques des matières premières (REACH) sont des contraintes auxquelles doit faire face l'industrie chimique. Deux aspects retiennent particulièrement aujourd'hui l'attention des chercheurs, la disponibilité des ressources et l'effet des produits sur l'environnement.

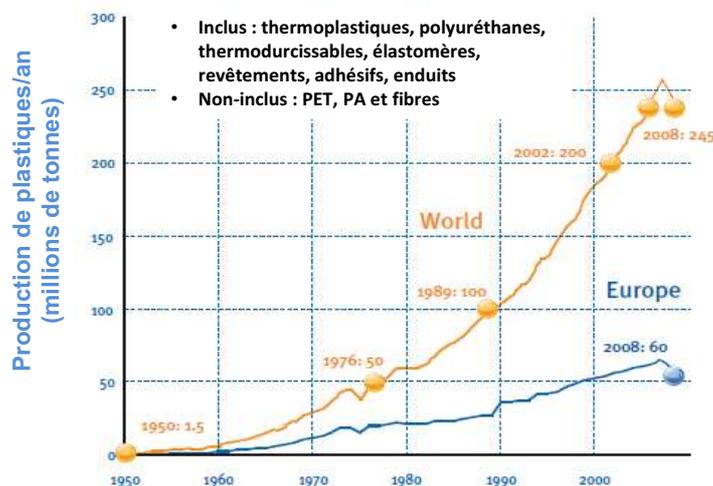


Figure 1 : Production mondiale de plastique 1950-2008¹

C'est dans cette optique qu'ont été développés les douze principes de la chimie verte par Paul Anastas, directeur du Green Chemistry Institute Washington DC à la fin des années quatre-vingt-dix pour développer une chimie qui utilise et produise moins de substances dangereuses et soit ainsi plus respectueuse de l'environnement. Ainsi, l'utilisation de ressources renouvelables en tant que précurseurs de monomères ou polymères constitue un véritable challenge. De nombreux dérivés de la biomasse tels que les huiles végétales, les saccharides, la cellulose ou encore la lignine, sont déjà utilisés dans l'industrie des polymères. De part sa disponibilité abondante et croissante, le glycérol constitue également une ressource renouvelable à exploiter. Il permet un accès aisé à divers monomères époxydés dont la polymérisation peut être contrôlée. La synthèse de précurseurs fonctionnels à partir de ces ressources renouvelables est actuellement de grande importance pour l'élaboration de matériaux. Le contrôle des structures et la connaissance de la fonctionnalité permettront de maîtriser les propriétés des nouveaux matériaux.

Parmi les matériaux polymères, les polyuréthanes et les résines époxyde constituent deux grandes familles incontournables dans le domaine du revêtement, de l'emballage, du bâtiment, de l'électronique, de l'enrobage, etc. Le principal inconvénient actuel des polyuréthanes est la synthèse de la fonction isocyanate, nécessaire à la formation de groupements uréthane, qui est obtenue par action du phosgène (COCl_2), hautement toxique, sur une amine. Concernant les résines époxyde, 95% sont préparées à partir du diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA) qui est obtenu à partir du bisphénol A, classé CMR (Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique). L'utilisation du bisphénol A est de plus en plus controversée et aujourd'hui, les grands distributeurs alimentaires revendiquent même des tickets de caisse sans bisphénol A. Dernièrement, l'Assemblée a voté une proposition de loi interdisant le bisphénol A dans les contenants alimentaires à compter de 2014, mais dès 2013 pour les contenants alimentaires de produits destinés aux enfants de moins de 3 ans.

Ce travail de thèse à consister à examiner les différents aspects de l'élaboration de matériaux polymères répondant aux exigences environnementales : le contrôle de la synthèse catalysée de polyéthers (structure, dimension,...), leur fonctionnalisation ainsi que l'utilisation de précurseurs issus de ressources renouvelables tels que les dérivés du pin.

La première partie de ce manuscrit présente une analyse bibliographique de la polymérisation anionique des époxydes, conventionnelle et catalysée. La fonctionnalisation des polyéthers par différents groupements réactifs est ensuite détaillée ainsi que les principales ressources renouvelables actuellement utilisées dans le domaine des matériaux polymères. La deuxième partie concerne la polymérisation des époxydes en présence d'activateurs organiques et l'introduction de fonctions alcool aux extrémités des chaînes selon un mécanisme par activation du monomère. La fonctionnalisation le long des chaînes polyéthers est discutée dans le chapitre suivant ainsi que l'élaboration de matériaux de type résine époxyde ou polyuréthane sans isocyanate. Enfin, l'acide abiétique et ses dérivés issus du bois ont été modifiés chimiquement puis étudiés en tant que matériaux ainsi qu'en tant que monomère époxydé potentiel pour la polymérisation anionique par activation du monomère.

(1) *The compelling Facts about Plastics 2009: An analysis of European Plastics Production, Demand and Recovery for 2008, PlasticsEurope, Septembre 2009.*

CHAPITRE I :

Bibliographie

TABLE DES MATIERES

I. POLYMERISATION ANIONIQUE ACTIVEE DES EPOXYDES	17
1. Rappels sur la polymérisation anionique conventionnelle des époxydes	17
2. Systèmes activés à base de contre-ion métallique	21
a. Les alcoolates de métaux alcalins associés aux éthers couronnes	21
b. Les hydrures métalliques associés aux éthers couronnes.....	23
c. Les systèmes à base d'aluminium	24
3. Systèmes organiques	32
a. Les amines tertiaires.....	32
b. Les phosphoniums/phosphazènes	35
c. Les carbènes	40
II. FONCTIONNALISATION DES POLYETHERS	42
1. Les polyéthers polyols	43
a. Fonctions hydroxyle en bout de chaînes	43
b. Fonctions hydroxyle pendantes.....	47
2. Les polyéthers polyaminés.....	54
a. Fonctions amine en bout de chaînes.....	54
b. Fonctions amine pendantes	57
3. Polyéthers porteurs de doubles liaisons	59
a. Doubles liaisons terminales.....	60
b. Doubles liaisons distribuées le long des chaînes polyéthers.....	61
4. Autres fonctions réactives introduites dans les polyéthers	64
III. UTILISATION DE RESSOURCES RENOUVELABLES EN TANT QUE PRECURSEURS DE MATERIAUX - POLYMERES.....	66
1. Le glycérol	67
a. Réactions d'oxydations	68

b.	La télomérisation.....	69
c.	Le carbonate de glycérol	70
d.	L'épichlorohydrine.....	71
2.	Les acides gras	71
a.	Réaction d'époxydation.....	72
b.	Réactions de métathèse	73
c.	Réaction de thiol-ène.....	75
3.	La colophane.....	76
a.	Synthèse de précurseurs fonctionnels	77
b.	Polymérisations	82
4.	Autres ressources renouvelables	83

I. POLYMERISATION ANIONIQUE ACTIVEE DES EPOXYDES

La première polymérisation d'un époxyde a été réalisée par Wurtz en 1863 avec l'oxyde d'éthylène. Concernant les époxydes monosubstitués, ce n'est qu'en 1927 que Levene rapporte la formation d'oligomères de poly(oxyde de propylène)¹. Par la suite, de nombreux travaux ont été effectués pour obtenir des polyéthers de manière contrôlée. Dans les années cinquante, Szwarc introduit la notion de « polymérisation vivante » qui implique en particulier l'absence de réactions de transfert ou de terminaison. La polymérisation anionique permet d'accéder à des systèmes contrôlés, ce qui en fait une méthode particulièrement intéressante.

La polymérisation anionique conventionnelle des époxydes, basée sur un amorçage par des alcoolates de métaux alcalins, nécessite des temps de réaction très longs (souvent plusieurs jours). De plus, la réaction s'accompagne dans le cas d'époxydes substitués de réactions de transfert au monomère dont l'effet est de limiter la masse molaire des polymères^{2, 3}. La recherche de catalyseurs ou d'espèces propageantes plus actives a donné lieu à de nombreux travaux ayant pour objectif d'accélérer les cinétiques, de diminuer les réactions de transfert et ainsi d'obtenir un meilleur contrôle des polymérisations. Des systèmes catalytiques à base de métaux ont été les premiers à voir le jour. On peut citer les catalyseurs de Vandenberg, à base d'aluminium dans les années 1960 qui ont permis d'accéder à des polyépoxydes sans toutefois permettre un bon contrôle de leur polymérisation⁴. D'autres approches basées sur une utilisation d'espèces organiques ou sur l'activation du monomère ont permis d'accéder à un meilleur contrôle de leur polymérisation.

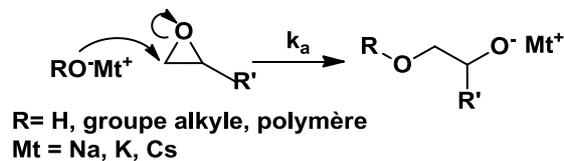
1. Rappels sur la polymérisation anionique conventionnelle des époxydes

Les alcoolates de métaux alcalins, principalement sodium, potassium et césium, représentent les amorceurs les plus couramment utilisés. L'alcoolate de lithium, du fait de l'association forte, à caractère covalent, entre le métal et l'oxygène, et donc de la formation d'espèces agrégées ne permet pas d'assurer la polymérisation. Quel que soit le métal alcalin

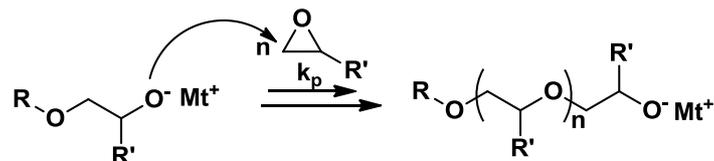
utilisé, les polymérisations sont principalement réalisées dans des milieux aprotiques polaires ou coordinants (DMSO, DMF) afin d'obtenir des espèces actives moins agrégées.

Les différentes étapes de la polymérisation conventionnelle des époxydes par ouverture de cycle sont décrites Schéma I.1. L'amorçage se fait par l'attaque nucléophile (substitution nucléophile d'ordre 2) de l'alcoolate sur le carbone du monomère le moins substitué, c'est-à-dire le groupe méthylène du cycle ce qui conduit, dans le cas des époxydes substitués, à l'inversion de configuration du carbone asymétrique. L'alcoolate formé est ensuite capable d'attaquer le monomère de la même manière, permettant ainsi de générer des chaînes de polyéthers possédant des enchaînements tête-à-queue. La réaction de terminaison fait intervenir des composés à caractère acide ou possédant un proton labile. L'eau et les alcools sont les plus utilisés comme agent désactivant et permettent d'obtenir une fonction terminale hydroxyle.

Etape d'amorçage :



Etape de propagation :



Etape de terminaison :

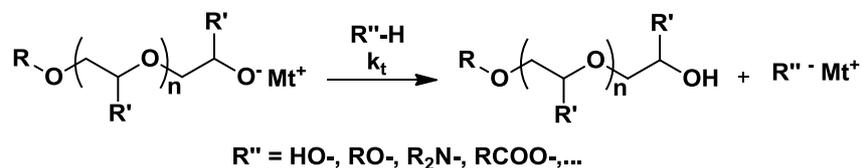


Schéma I.1 : Mécanisme d'amorçage, de propagation et de terminaison de la polymérisation anionique des éthers cycliques

L'utilisation de sels de métaux alcalins (alcoolates, amidures,...) est appropriée pour l'oxyde d'éthylène, dont la polymérisation présente un caractère vivant, mais l'est moins pour les époxydes monosubstitués. En effet, les espèces alcoolates actives possèdent une forte basicité provoquant l'arrachement d'un proton sur le substituant du monomère. Cette réaction de transfert au monomère conduit à la formation de chaînes porteuses de doubles liaisons, Schéma I.2. Cette réaction empêche l'obtention de polyéthers de masses molaires supérieures à $6\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^{2,3}.

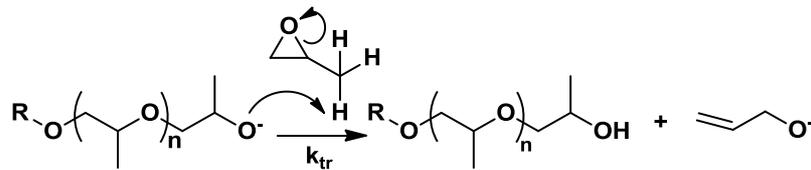


Schéma I.2 : Mécanisme de la réaction de transfert au monomère lors de la polymérisation anionique de l'oxyde de propylène

Un autre type de réaction de transfert est mis en évidence dans le cas dans le cas de la polymérisation des éthers glycidique par arrachement d'un proton du cycle époxyde. C'est le cas pour l'éther phényl glycidique⁵ (Schéma I.3). L'auteur indique néanmoins que cette réaction pourrait également avoir lieu dans le cas de l'oxyde de propylène et de styrène.

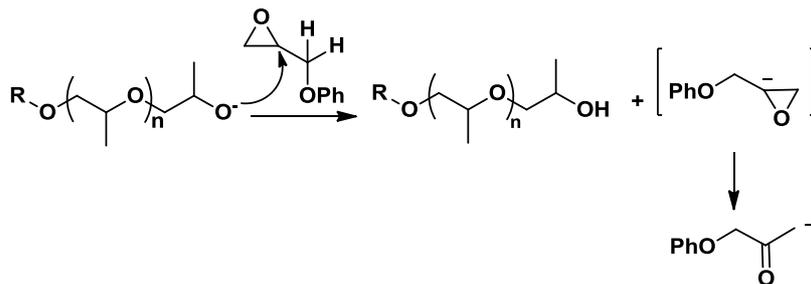


Schéma I.3 : Réaction de transfert proposé dans le cas des éthers cycliques

Le solvant peut également induire des réactions de transfert⁶ (cas du DMSO, Schéma I.4).

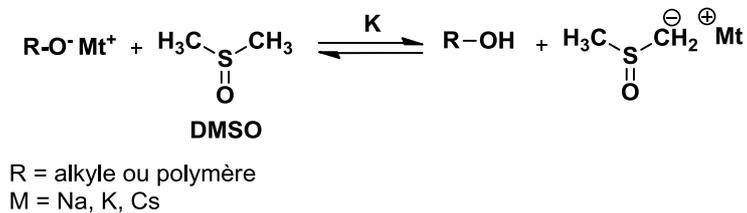


Schéma I.4 : Réaction de transfert au DMSO

L'anion résultant du transfert peut amorcer une nouvelle chaîne de polymère, ce qui augmente le nombre de chaînes formées et réduit les masses molaires.

Des équilibres acido-basiques se produisent lorsque des agents complexants protiques, tels que des amines ou des alcools, sont ajoutés au milieu réactionnel pour aider la solubilisation et la désagrégation des espèces (Schéma I.5).

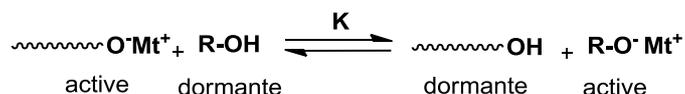


Schéma I.5 : Equilibre acido-basique entre chaînes dormantes et chaînes actives

Toutes ces réactions de transfert limitent l'obtention de polyéthers de fortes masses molaires. Ces réactions peuvent cependant être réduites en modifiant le solvant, en ajoutant des espèces qui peuvent complexer le contre-ion, principalement des éthers couronnes (cf partie I.2.a. de ce chapitre), ou encore en modifiant la taille du contre-ion. En effet, plus le contre-ion est volumineux, plus la distance oxygène-métal est grande, ce qui permet de dissocier les espèces ioniques et d'accélérer la polymérisation. Le Tableau I.1 regroupe les résultats de polymérisation obtenus avec différents contre-ions à différentes températures^{2,7}.

Tableau I.1 : Polymérisation de l'oxyde de propylène (POx) et de l'oxyde de butylène (BOx) amorcée par différentes bases à différentes températures

Monomère	Amorceur	Solvant	temps (h)	T (°C)	Conversion (%)
POx	LiOH	-	72	20	0
POx	KOH	-	132	20	40
POx	KOH	-	57,5	33	88
BOx	KBuO	toluène	40	80	96
BOx	CsBuO	toluène	18	80	97

Comme mentionné précédemment, le contre-ion lithium ne permet pas la polymérisation des éthers cycliques monosubstitués, l'interaction oxygène-métal étant trop forte. Lorsque la taille du contre-ion augmente, l'interaction avec l'oxanion diminue avec la densité de charge positive et conduit à une conversion plus rapide du monomère. La température a également un effet positif sur les temps de réaction.

Comme le montre ces résultats, l'amorçage de la polymérisation des époxydes par des alcoolates de métaux alcalins présente de nombreuses limitations. Ces systèmes ont été améliorés pour pallier aux problèmes liés aux processus de transfert et à la lenteur.

2. Systèmes activés à base de contre-ion métallique

a. Les alcoolates de métaux alcalins associés aux éthers couronnes

L'association aux alcoolates de métaux alcalins d'agents de complexation des cations⁸, tels que les éthers couronnes et les cryptants, permet d'améliorer la solubilisation et de diminuer les phénomènes d'agrégation, ce qui impacte favorablement les cinétiques. L'éther couronne le plus utilisé est le 18C6 qui a une forte affinité pour le potassium en particulier (Figure I.1).

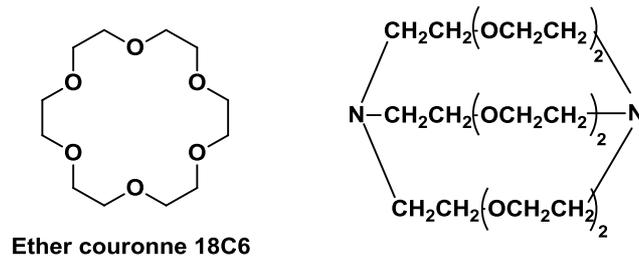


Figure I.1 : Agents complexants de métaux alcalins

L'éther couronne est plus efficace à basse température⁹ et permet une nette amélioration de la cinétique de polymérisation des époxydes, Tableau I.2. Les rapports de constantes de vitesse de propagation montrent que la vitesse de polymérisation est accrue d'un facteur 10 environ. Le rapport [18C6]/[amorceur] utilisé est compris entre 1 et 2, valeur qui donne la vitesse maximale.

Tableau I.2 : Influence de l'ajout de l'éther couronne 18C6 sur les cinétiques de polymérisation de l'oxyde de propylène (POx)¹⁰ et de l'éther *tert*-butyl glycidique (*t*-BuGE)^{11,12}, $r = [18C6]/[amorceur]$

Monomère	Amorceur	Solvant	r	t (h)	T (°C)	conv. (%)	k_p (avec 18C6) / k_p (sans)
POx	MeOCH ₂ CH(CH ₃)OK	-	1,5	92	60	95	13
POx	MeOCH ₂ CH(CH ₃)OK	-	1,5	/	110	/	8
<i>t</i> -BuGE	<i>t</i> -BuOK	THF	1	6	25	95	7
<i>t</i> -BuGE	<i>t</i> -BuOK	THF	2	6	25	95	13

Les éthers couronnes ont également une influence sur les masses molaires. A 25°C, ils ont tendance à diminuer les réactions secondaires et permettent d'accéder à des polyéthers de masses molaires plus élevées. Par cette approche, Allgaier⁷ est parvenu à synthétiser différents polyéthers de masses molaires comprises jusqu'à 64 000 g.mol⁻¹ ($\bar{D} \leq 1,1$) à partir du 1,2 époxybutane, du 1,2 époxyhexane et du 1,2 époxyoctane, à une température de -23°C. Lorsque la température de polymérisation est basse, les réactions de transfert sont quasiment inexistantes et les masses molaires sont contrôlées. Le principal inconvénient reste le temps de polymérisation qui est extrêmement long, plusieurs jours.

b. Les hydrures métalliques associés aux éthers couronnes

Stolarzewicz^{13, 14} a utilisé l'hydruire de potassium associé à l'éther couronne 18C6 en tant qu'amorceur pour la polymérisation de l'éther butyl glycidique. Les réactions se font dans le THF où l'hydruire n'est pas soluble, même en présence de l'éther couronne. Les auteurs indiquent que la réaction se fait à la surface des agrégats d'hydruire. De plus, il est indiqué que lors de la polymérisation, la formation d'une chaîne de polyéther est accompagnée de la libération d'une molécule d'hydrogène, générant ainsi une fonction –OH à chaque extrémité des chaînes¹³. Ceci laisse supposer que l'amorçage se fait avec de l'hydroxyde de potassium formé à partir de l'hydruire de potassium et d'eau résiduelle. L'utilisation d'un rapport [KH]/[éther couronne] de 2 permet une nette amélioration de la cinétique de polymérisation.

Tableau I.3 : Influence de la quantité de 18C6 sur la polymérisation de l'éther *tert*-butyl glycidique (*t*-BuGE) amorcé par KH (0,16 mol.L⁻¹) dans le THF à 25°C

18C6 (mol/L)	10 ⁴ .k _p (s ⁻¹)	t (h)	\overline{M}_n	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
-	0,07	120	3 700	1,06
0,08	1,55	7	4 500	1,04
0,16	3,39	4	3 800	1,04
0,20	4,39	3,5	3 600	1,06
0,24	5,05	3	3 800	1,04

Lors d'analyses RMN du carbone 13 et infra-rouge, l'absence de signaux correspondant aux fonctions C=C et C=O, indicatifs d'une réaction de transfert, montrent que ces processus sont quasiment inexistantes pour les masses molaires faibles synthétisées.

c. Les systèmes à base d'aluminium

La polymérisation anionique des époxydes par des alcoolates ou des hydrures de métaux alcalins s'effectuent avec des cinétiques extrêmement lentes (plusieurs jours) même malgré l'effet positif d'agents complexants. Inoue a développé des systèmes actifs d'amorçage à base de porphyrines d'aluminium principalement ((TRP)AlX, pour X=CH₃ et R=phényle, (TPPAl)Me : tétraphénylporphyrine d'aluminium de méthyle) pour la polymérisation des méthacrylates^{15,16}, des lactones¹⁷ et des époxydes¹⁸(Figure I.2).

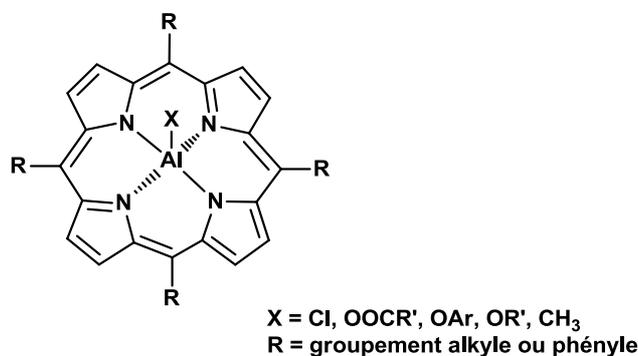


Figure I.2 : Porphyrine d'aluminium ((TRP)AlX)

Utilisées seules, les porphyrines d'aluminium opèrent selon un mécanisme dit par coordination. Elles permettent la synthèse de polyéthers possédant des masses molaires jusqu'à 70 000 g.mol⁻¹¹⁹. Inoue a qualifié ces polymérisations d'« immortelles ». Lors de l'amorçage, le monomère s'insère entre la liaison Al-X (Schéma I.6). Les temps de polymérisation demeurent cependant très longs, plusieurs jours.

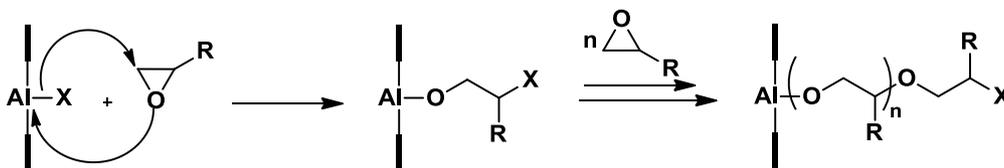


Schéma I.6 : Mécanisme réactionnel de la polymérisation d'un éther cyclique amorcé par une porphyrine d'aluminium

Il a été mis en évidence que, lors de la polymérisation, la porphyrine d'aluminium avait un double rôle :

- elle permet la coordination de l'époxyde par son doublet sur l'oxygène avec la lacune de l'aluminium
- elle agit en tant que nucléophile et sert donc d'amorceur pour la polymérisation.

Inoue a par la suite associé une seconde espèce à ces systèmes : des acides de Lewis encombrés²⁰ dont le rôle spécifique est de coordiner l'époxyde et ainsi de l'activer vis-à-vis d'une attaque nucléophile par la porphyrine. Parmi eux, on peut citer le bis-(2,4,6-trialkylphénolate) de méthylaluminium (MAIBP) (Figure I.3). Ce système bicomposant agit de façon semblable à un processus de polymérisation par coordination. Toutefois, il se différencie par le fait que les espèces amorçantes et activantes sont distinctes, l'activateur reste seulement « spectateur ».

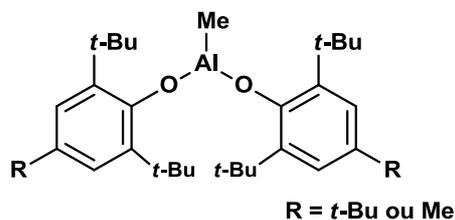


Figure I.3: Acides de Lewis encombrés utilisés pour activer la polymérisation des époxydes amorcée par les porphyrines d'aluminium (MAIBP)

Du fait de l'encombrement stérique des deux dérivés aluminiques, l'un à caractère acide de Lewis, l'autre à caractère base de Lewis, ceux-ci ne peuvent pas réagir entre eux (voie 2, Schéma I.7). Grâce à sa petite taille, l'époxyde est facilement complexé par le MAIBP ce qui favorise l'attaque du cycle par un nucléophile, la porphyrine d'aluminium dans ce cas-là (voie 1, Schéma I.7).

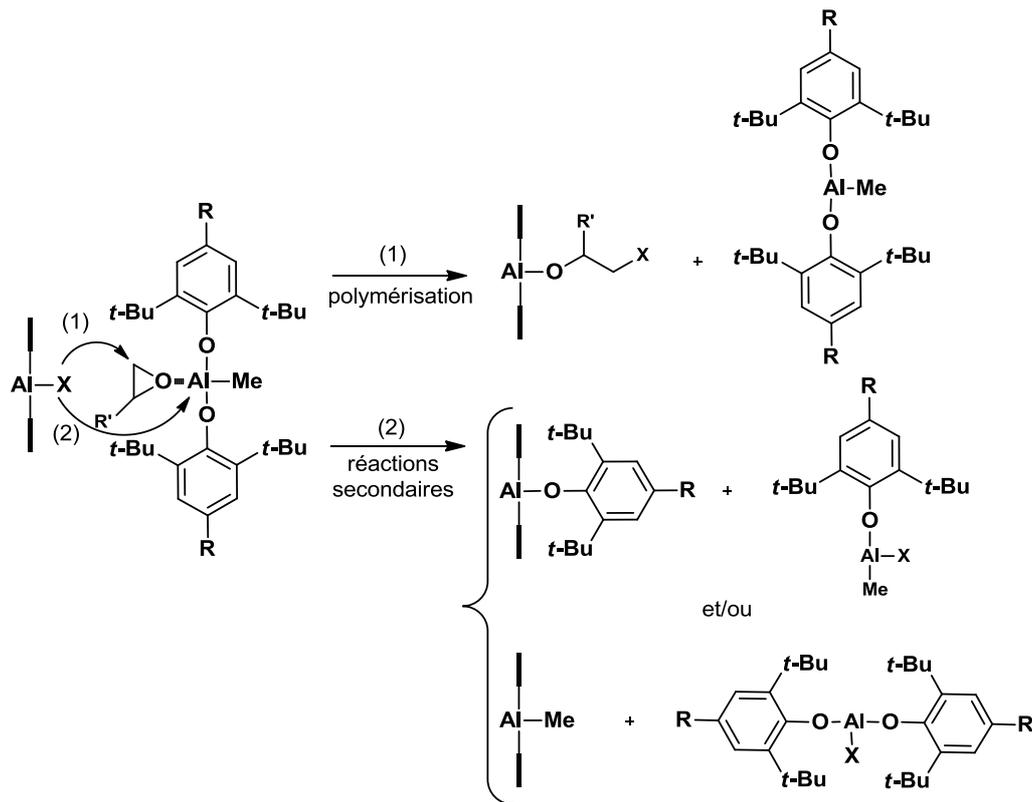


Schéma I.7 : Mécanisme de polymérisation des époxydes par les porphyrines d'aluminium (TPPAIcI) en présence d'un acide de Lewis encombré (MAIcBP)

La présence d'un acide de Lewis encombré permet une accélération importante de la vitesse de polymérisation de l'oxyde de propylène et de l'oxyde de butène²⁰. L'ajout de 0,25% de MAIcBP par rapport au POx multiplie la vitesse de polymérisation par un facteur 460. Avec un rapport [MAIcBP]/[TPPAIcI]=0,5, la polymérisation de l'oxyde de propylène à température ambiante dans CH₂Cl₂ conduit en seulement 3 minutes à une conversion de 86% et à des masses molaires de 11 900 g.mol⁻¹ alors que la conversion est seulement de 20% en 7h sans ajout d'acide de Lewis pour une masse molaire de 3 300 g.mol⁻¹. Le caractère vivant et contrôlé de la polymérisation a été mis en évidence par la formation de copolymères à blocs à base d'oxyde de propylène et d'oxyde de butylène. Cependant, les conversions restent incomplètes.

Des agents protiques ont également été associés à des acides de Lewis. Dans ce cas, la cinétique est contrôlée par l'équilibre entre chaînes actives et chaînes dormantes (Schéma I.5 p20) ce qui diminue considérablement la vitesse de polymérisation²¹. L'échange est très rapide comparé à la vitesse de propagation ce qui n'affecte pas la distribution des masses molaires (Schéma I.8)²².

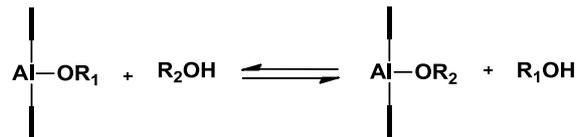


Schéma I.8 : Equilibre acido-basique entre une chaîne en croissance amorcée par une porphyrine et un agent protique

Inoue a également utilisé d'autres amorceurs moins encombrés tels que des bases de Schiff, des phthalocyanures d'aluminium et des tétraazaannulènes d'aluminium²⁰ (Schéma I.9). Les masses molaires obtenues avec ces bases ne sont pas aussi bien contrôlées que précédemment et les polymérisations nécessitent plusieurs jours de réaction, malgré la présence de l'acide de Lewis encombré utilisé pour activer les cinétiques.

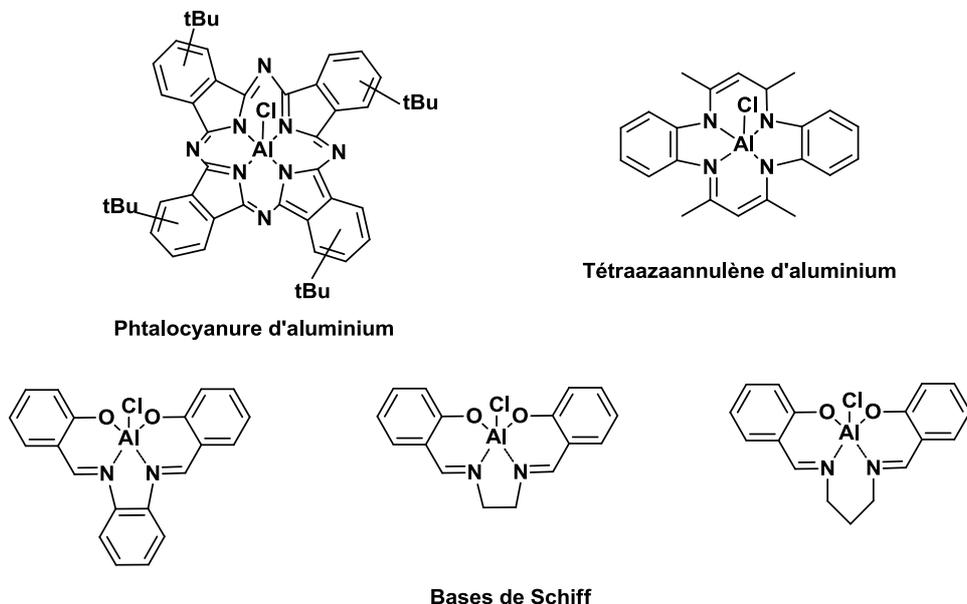


Schéma I.9 : Bases de Lewis encombrées utilisées pour l'amorçage d'époxydes

Le principal inconvénient de ces systèmes concerne la présence de porphyrine (ou équivalents) d'aluminium générant une couleur prononcée.

Braune et Okuda²³ ont par la suite développé un système amorceur/activateur basé sur le même principe : un complexe d'aluminium ionique est formé par l'association d'un sel d'ammonium ou de césium à un bisphénolate d'aluminium (Schéma I.10).

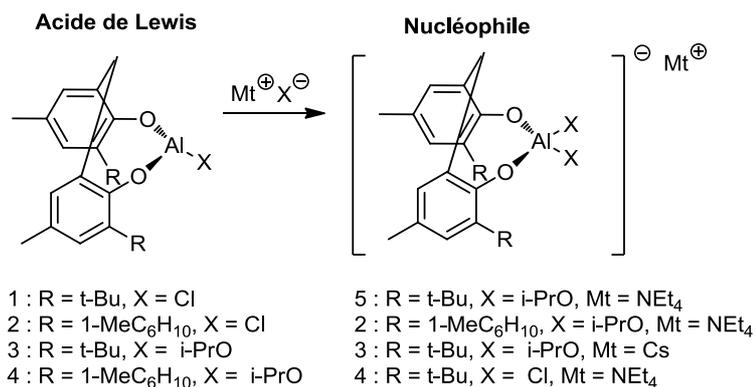


Schéma I.10 : Systèmes d'amorçage développés par Braune et Okuda pour la polymérisation de l'oxyde de propylène

Dans ce système, le monomère est activé par complexation de l'époxyde par l'acide de Lewis alors que le complexe ionique vient ouvrir le cycle par attaque nucléophile. Lors de l'addition, l'acide de Lewis devient à son tour le complexe ionique. Ainsi, tous les groupements X peuvent amorcer une chaîne (Schéma I.11). L'association des deux espèces est primordiale pour amorcer la polymérisation car, utilisées seules, aucune des deux espèces ne permet la polymérisation (seulement des oligomères sont obtenus au bout de plusieurs jours). Ceci différencie ce système de celui d'Inoue car les porphyrines, seules, permettent la polymérisation de l'oxyde de propylène.

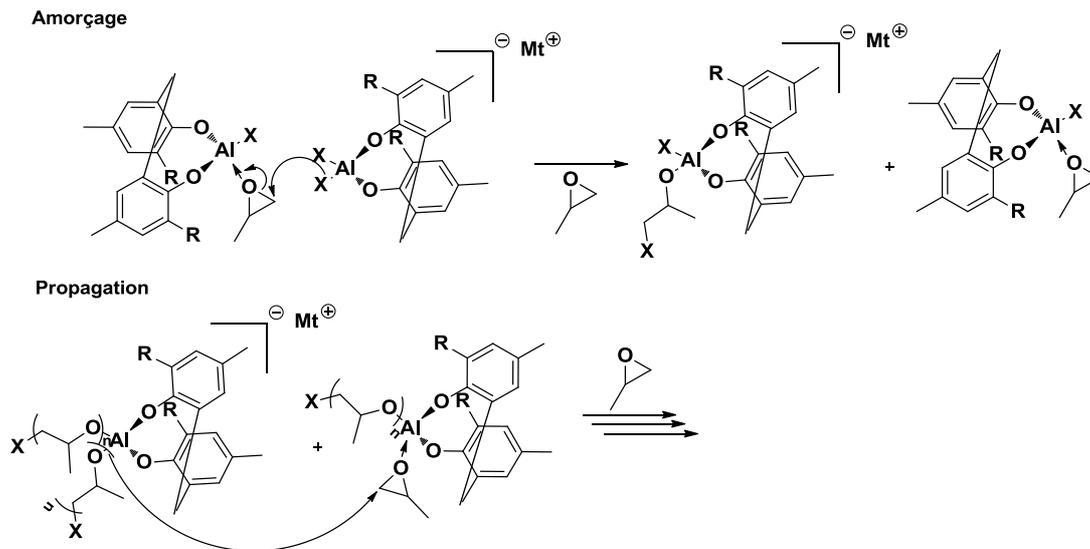


Schéma I.11 : Etapes d'amorçage et de propagation de la polymérisation du POx amorcée par un complexe d'aluminium

Il a été montré que tous les groupements Cl et *i*-PrO amorcent la polymérisation de l'oxyde de propylène selon un mécanisme de type anionique ou coordiné. Les triades traduisant l'enchaînement tête à queue sont visibles par RMN du carbone 13. En 3h, des oligomères de 3 500 g.mol⁻¹ sont obtenus avec une conversion jusqu'à 77% pour le système X=*i*-PrO, M=NEt₄ et le rapport [Activateur]/[Nucléophile]=1). Les systèmes porteurs de ligands *i*-propanolates sont les plus réactifs. Le césium utilisé en tant que contre-ion ne permet pas l'amorçage des chaînes, sauf en présence d'éther couronne 18C6. Ces systèmes peuvent donc substituer les porphyrines mais restent limitant pour l'obtention de fortes masses molaires.

Des complexes « ates », actifs en polymérisation des époxydes, basés sur l'association d'un acide de Lewis, plus particulièrement un trialkylaluminium et un alcoolate de métal alcalin (*i*-PrONa, *t*-AmylOK)²⁴⁻²⁸ ou un sel d'ammonium (Cl⁻NBu₄⁺, Br⁻NOct₄⁺)²⁹ ont également été utilisés et développés au LCPO. L'acide de Lewis doit être utilisé en excès par rapport à l'amorceur : il forme un complexe « ate » avec l'alcoolate ou le sel d'ammonium puis l'excès d'aluminique active le monomère. Le complexe « ate » est alors capable d'ouvrir le cycle du monomère activé (Schéma I.12). Pour un rapport [Acide de Lewis]/[Amorceur] ≤ 1, aucune polymérisation ne se produit, même après plusieurs jours.

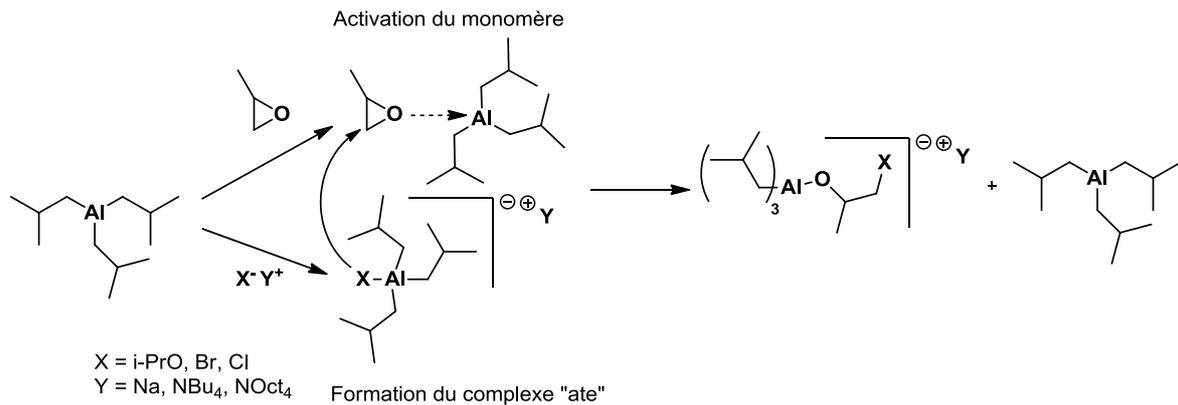


Schéma I.12 : Attaque nucléophile du système alcoolate de sodium ou sels d'ammonium/triisobutylaluminium sur l'oxyde de propylène activé

Le Tableau I.4 montre les résultats de polymérisation de l'oxyde de propylène amorcé par un système ROMt associé au triisobutylaluminium.

Tableau I.4 : Polymérisation de l'oxyde de propylène amorcée par le système ROMt/*i*-Bu₃Al dans le cyclohexane^{24, 25}

Am	[<i>i</i> -Bu ₃ Al]/[Am]	[POx] (mol/L)	T (°C)	t (h)	conv. (%)	\overline{M}_n théo. (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_n exp. (g.mol ⁻¹)	\overline{D}
<i>t</i> -AmOLi	10	6,5	20	22	57	16 900	1 600	1,6
<i>t</i> -AmONa	5	6,5	20	0.25	100	27 800	15 100	2,0
<i>t</i> -AmOK	5	6,5	20	1	93	27 000	18 000	1,4
<i>i</i> -PrONa	3,5	4,0	0	2	100	5 000	7 100	1,1
<i>i</i> -PrONa	7,6	4,0	0	3.5	100	22 100	23 600	1,3
<i>i</i> -PrONa	1	4,0	25	10 j.	0	-	-	-

Les résultats du Tableau I.4 montrent que la nature du métal a une influence sur le contrôle de la polymérisation. Le sodium et le potassium conduisent à des systèmes efficaces ce qui n'est pas le cas pour le lithium. La vitesse de polymérisation est fortement accrue par rapport à l'utilisation d'alcoolates seuls ; quelques heures à basses températures (0-20°C) suffisent à obtenir des chaînes de PPOx de manière contrôlée jusqu'à plus de 20 000 g.mol⁻¹. Cependant,

les analyses par spectrométrie de masse MALDI-TOF révèlent la présence de plusieurs mécanisme d'amorçage : par l'alcoolate principalement mais aussi par des groupements issus de réactions de transfert :

- transfert au monomère générant des chaînes possédant une double liaison
- transfert au triisobutylaluminium (*i*-Bu₃Al) entraînant un amorçage par un hydrure provenant du groupe isobutyle

Des sels d'ammoniums ont également été utilisés en tant qu'amorceur (Tableau I.5). Comme précédemment, l'utilisation de sels seuls ou à la stœchiométrie par rapport à l'acide de Lewis ne permet pas d'amorcer la polymérisation de l'oxyde de propylène.

Tableau I.5 : Polymérisation de l'oxyde de propylène amorcée par le système sel d'ammonium/*i*-Bu₃Al dans le toluène à 0°C ([POx] = 4mol.L⁻¹)²⁹

Am	[<i>i</i> -Bu ₃ Al]/[Am]	t (h)	Conv (%)	\overline{M}_n théo. (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_n exp. (g.mol ⁻¹)	\overline{D}
NBu ₄ Cl	1,3	2	100	20 000	21 100	1,07
NBu ₄ Cl	3	1,5	100	54 600	47 600	1,12
NOct ₄ Br	1,3	2	100	20 000	17 500	1,12
NOct ₄ Br	1,3	2	100	200 000	170 000	1,34

Le système sel d'ammonium/*i*-Bu₃Al conduit à la polymérisation du POx de masses molaires jusqu'à 170 000 g.mol⁻¹ de manière contrôlée avec une dispersité de l'ordre de 1,34. Un autre point fort de ce système est la cinétique très rapide de ces systèmes.

Ces systèmes permettent également d'obtenir de façon contrôlée des polyéthers, tels que l'épichlorohydrine³⁰, le glycidol protégé³¹, l'éther méthyl glycidique³², le méthacrylate de glycidyle³³ de masses molaires de l'ordre de 100 000 g.mol⁻¹ ou plus. Le caractère vivant de ces polymérisations a été mis en évidence lors de la préparation de copolymères à blocs³⁴.

Dans cette première partie, nous avons répertorié les principaux systèmes d'amorçages à base de dérivés métalliques utilisés pour la polymérisation anionique des époxydes. Utilisés depuis très longtemps, les alcoolates de métaux alcalins et les hydrures alcalins ne permettent pas d'obtenir des polyéthers de masses molaires élevées et contrôlées sauf dans le cas particulier de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène. D'une manière générale, les vitesses de polymérisation sont très lentes et nécessitent plusieurs jours de réactions à des températures élevées. L'ajout d'agents complexants permet d'augmenter légèrement ces cinétiques ce qui permet de diminuer les temps de polymérisation et par conséquent de limiter quelque peu les réactions secondaires. Des polyéthers de masses molaires beaucoup plus élevées ont été obtenus grâce aux travaux d'Inoue utilisant des porphyrines d'aluminium associés à des acides de Lewis. Par la suite, des systèmes à base d'acides de Lewis associés à des sels d'ammonium ont permis d'accéder à des polyéthers de fortes masses molaires avec un bon contrôle de la polymérisation et dans des temps réactionnels très courts.

3. Systèmes organiques

Avec le souci d'une chimie plus respectueuse de l'environnement, l'utilisation de systèmes amorçants et activants complètement organiques est apparue comme une voie alternative. De nombreux travaux ont été réalisés concernant les réactions d'ouverture des hétérocycles par des systèmes entièrement organiques. Des résultats très positifs ont déjà été obtenus avec les esters cycliques, les lactides et les lactones³⁵. Cependant, ces systèmes ne sont pas efficaces avec les époxydes. D'autres systèmes plus spécifiques à cette famille de monomères ont toutefois fait l'objet de recherches.

a. Les amines tertiaires

Les amines tertiaires constituent les amorceurs les plus simples et les plus courants pour la polymérisation anionique des di- et polyépoxydes, principalement la DGEBA et ses dérivés³⁶, ainsi que pour l'éther phényl glycidique qui leur sert de modèle. Les amines sont souvent nommées « agent catalytique réticulant » dans la littérature. Deux inconvénients

majeurs résultent de leur utilisation, des vitesses de réaction lentes ainsi que de longues périodes d'induction et la formation de chaînes courtes provenant d'importantes réactions de transfert qui, elles, sont rapides.

Les amines les plus utilisées en tant qu'amorceurs sont présentées sur la Figure I.4. Cette liste est loin d'être exhaustive, les sels d'ammonium et les imidazoles font également partis des amorceurs potentiels pour ouvrir les époxydes.

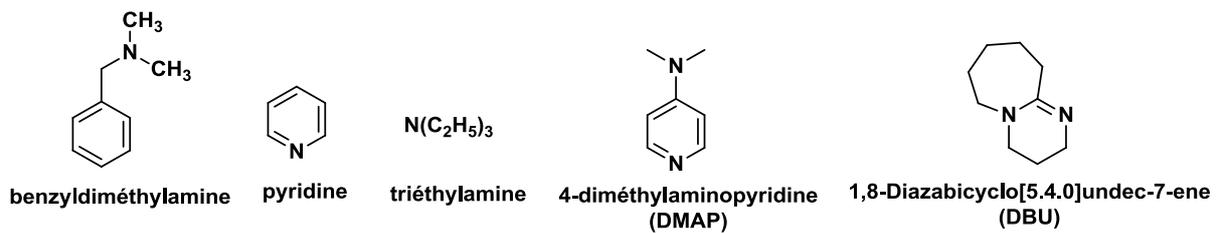


Figure I.4 : Exemples d'amines tertiaires utilisées en polymérisation anionique d'oxiranes

Du fait des inconvénients mentionnés précédemment, ces amines permettent seulement l'oligomérisation des époxydes. L'ajout d'alcool permet d'accélérer la réaction³⁶ mais limite les masses molaires. Bien que largement étudié, le mécanisme mis en jeu n'est pas encore bien déterminé : deux modes d'amorçage sont proposés^{37, 38} (Schéma I.13).

Amorçage :

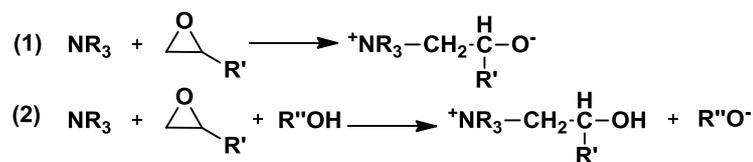


Schéma I.13 : Amorçages possibles pour la polymérisation d'époxydes en présence d'amines tertiaires

En conclusion, l'amorçage par les amines entraîne l'intervention de nombreuses réactions de transfert. Un dernier inconvénient souligné par les auteurs concerne la couleur sombre des produits obtenus après réaction, ceci étant dû à la présence de l'amorceur aminé dans la chaîne.

b. Les phosphoniums/phosphazènes

Nous avons vu précédemment que la taille du contre-ion avait un rôle crucial dans la polymérisation et notamment dans la cinétique. Les bases de phosphazènes ou de phosphoniums développées par Schwesinger (Schéma I.16) présentent donc un grand intérêt³⁹ en tant que contre-ions volumineux, afin de limiter les phénomènes d'agrégation. Ces bases fortes, commerciales, ont été utilisées pour polymériser de nombreux monomères cycliques. Concernant les époxydes, l'oxyde d'éthylène⁴⁰⁻⁴³ et l'oxyde de propylène^{44, 45} principalement, mais également l'éther éthyloxy éthyl glycidique, forme protégée du glycidol^{46, 47}, ou encore pour synthétiser des copolymères à blocs greffés⁴⁸.

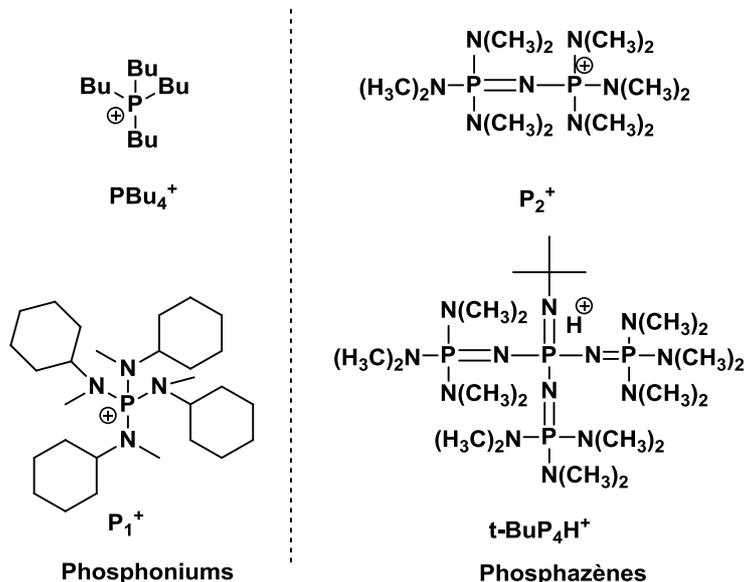


Schéma I.16 : Contre-ions utilisés en polymérisation anionique

Deux utilisations bien distinctes ont été faites avec ses contre-ions volumineux : ils ont été utilisés soit pour déprotoner partiellement un alcool pour former un contre-ion protoné, soit avec des organolithiens pour complexer le lithium. Jusqu'alors, la polymérisation des éthers cycliques avec le lithium était impossible du fait de sa petite taille et de sa complexation forte avec l'oxygène de l'alcoolate.

Lorsque la base est utilisée pour déprotoner, de manière partielle, un alcool. Elle forme alors un cation volumineux qui évite la formation d'agrégats et permet à l'espèce nucléophile de réagir sur le monomère. Dans ce cas-là, un équilibre entre espèces actives et dormantes (Schéma I.17) a lieu, permettant un meilleur contrôle des masses molaires⁴⁴.

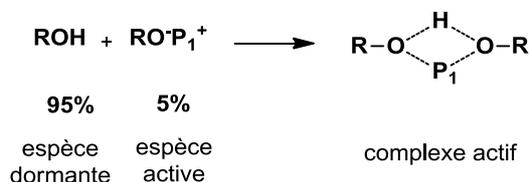


Schéma I.17 : Equilibre entre alcool et alcoolate de phosphonium

Sur ce principe, Rexin et Mülhaupt^{44, 45} ont obtenu des chaînes de poly(oxyde de propylène) dihydroxytéléchéliques en utilisant le dipropylène glycol comme amorceur, déprotoné par une base phosphazène ou phosphonium. Lors de l'utilisation de $t\text{-BuP}_4\text{H}^+$ en tant que contre-ion de l'alcoolate, les temps de polymérisation sont fortement réduits et les distributions sont étroites ($\overline{D} \leq 1,13$) par rapport à la polymérisation utilisant le potassium comme contre-ion. Cependant, le nombre de chaîne comportant des doubles liaisons (signe de réactions de transfert au monomère) augmente.

En 1996, Möller⁴⁰ a utilisé la base phosphazène $t\text{-BuP}_4$ pour polymériser l'oxyde d'éthylène à partir d'alcool partiellement déprotoné (Schéma I.18).

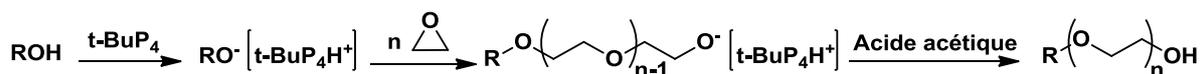


Schéma I.18 : Polymérisation de l'oxyde d'éthylène amorcée par un alcool partiellement déprotoné par $t\text{-BuP}_4$

L'octan-1-ol, le méthanol, le pentaérythritol et le poly[éthylène-co-(alcool vinylique)] (PEVA) ont servi d'amorceur. Les trois premiers alcools permettent de polymériser l'oxyde d'éthylène et d'obtenir des chaînes de PEO jusqu'à 6 500 g.mol⁻¹ avec une distribution étroite, inférieure à 1,13. Des copolymères greffés avec des chaînes pendantes PEO de 4 000 g.mol⁻¹ ont été également synthétisés à partir du PEVA. L'auteur indique que les meilleures conditions de polymérisation se font en milieu dilué à température ambiante.

En utilisant la même chimie, trois autres amorceurs ont été testés par Schlaad^{42, 49}, le *p*-crésol et le cyanure d' α -méthylbenzyle et le poly(N-isopropylacrylamide) (Figure I.5) déprotonés par *t*-BuP₄. Il s'agit d'amorceurs fonctionnels protiques possédant des hydrogènes acides qui conduisent à la formation, pour les deux premiers, des chaînes de poly(oxyde d'éthylène) α,ω -bifonctionnelles de masses molaires autour de 2 500 g.mol⁻¹ et de faible dispersité ($\bar{D} \leq 1,1$). Pour cela, la fonction -CN est réduite en NH₂ et le groupe tolyl subi une bromination pour donner un [4-(bromométhyl)phenoxy] poly(éthylène glycol). L'utilisation de poly N-(isopropylacrylamide) conduit à un copolymère greffé.

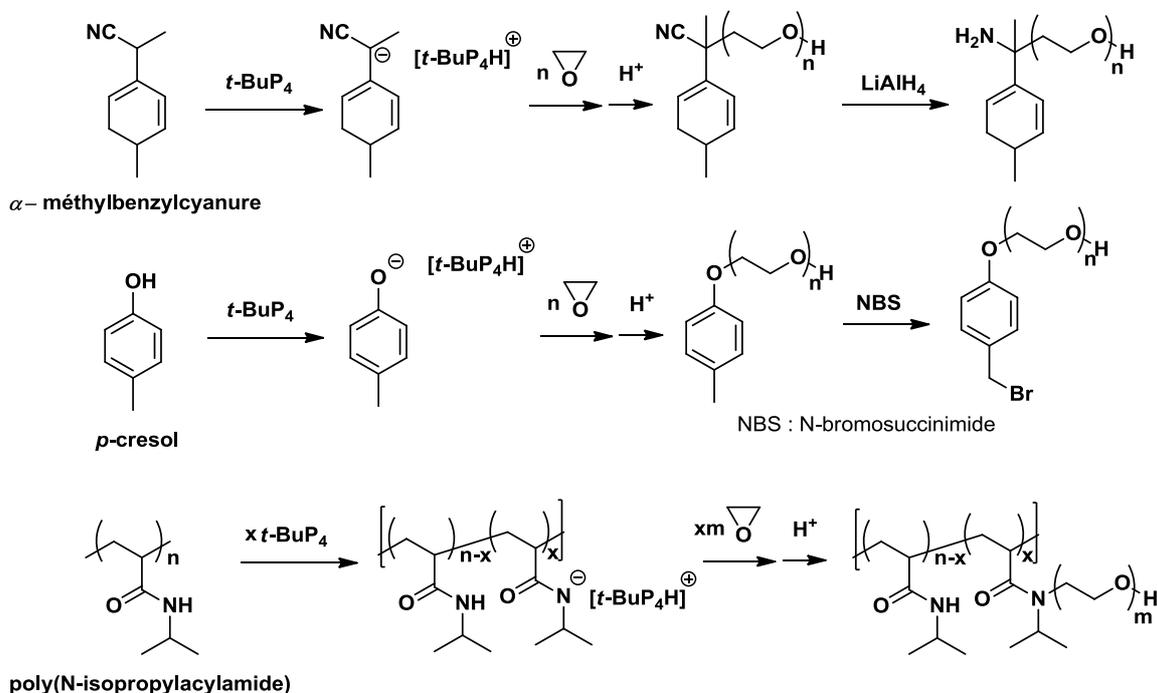


Figure I.5 : Polymérisation du poly(oxyde d'éthylène) α,ω -bifonctionnels

Plus récemment, Pispas a utilisé ce système pour préparer des copolymères de type polystyrène-*b*-poly(*p*-hydroxystyrène-*g*-(éthylène glycol-*r*-propylène glycol))⁵⁰ ainsi que des copolymères thermosensibles, des poly(*p*-hydroxystyrène)s possédant des chaînes pendantes poly(oxyde de propylène-*r*-éthylène glycol)⁵¹ (Schéma I.19). Cependant, l'auteur mentionne la formation de produits issus de réactions secondaires. Deux causes peuvent être à l'origine : les impuretés probablement apportées par la chaîne PS hydroxylée ou les réactions de transfert à l'oxyde de propylène.

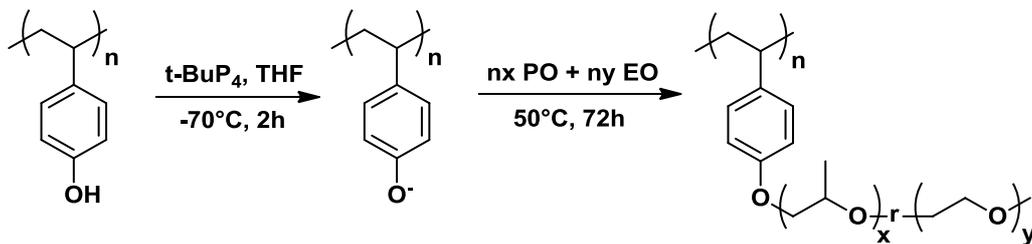


Schéma I.19 : Copolymérisation de l'oxyde d'éthylène et de propylène à partir d'un poly(hydroxystyrène) déprotoné partiellement par t-BuP₄

Les copolymères en peigne obtenus s'agrègent au fur et à mesure que la température augmente en raison de la LCST des greffons poly(EO-*r*-POx).

Les travaux de Rexin et Mühlaupt^{44, 45} ont mis en évidence l'intérêt de ces bases pour accélérer la polymérisation de l'oxyde de propylène mais les réactions de transfert aux monomères restent présentes. Les vitesses de polymérisation augmentent selon l'ordre : Bu₄P⁺ < K⁺ < P₁⁺ < P₂⁺ < t-BuP₄H⁺. Plus la charge est délocalisée, plus la polymérisation est rapide car la séparation des charges est meilleure. Cependant, lorsque la délocalisation se fait sur plus de 5 atomes, il n'y a plus d'effet sur la cinétique. Des masses molaires jusqu'à 3 500 g.mol⁻¹ sont obtenues avec des dispersités faibles ($\overline{D} \leq 1,15$). Il a également été montré que l'activité des contre-ions diminuait lorsque la température augmentait.

Comme nous l'avons vu dans la partie traitant de la polymérisation anionique « conventionnelle », les dérivés lithiens ne permettent pas de polymériser les éthers cycliques du fait de la complexation entre le lithium et l'alcoolate^{41, 43}. L'association de la base

phosphazène avec des dérivés lithiés, notamment le butyllithium, pour former un complexe avec le lithium a permis de synthétiser des homopolymères d'oxyde d'éthylène (PEO) et des copolymères à blocs polystyrène-b-poly(éthylène glycol)-b-poly(éther éthoxyéthyl glycidique)⁴⁶ dans des conditions de polymérisation contrôlée, du moins dans le domaine des faibles masses molaires. Cependant, un temps d'induction est détecté au début de la polymérisation contrairement au cas de l'amorçage en présence d'alcool. Ce temps s'avère long et la polymérisation nécessite deux jours pour des masses molaires de PEO d'environ 30 000 g/mol. Müller et ses collaborateurs⁴³ ont proposé un mécanisme pouvant être responsable de cette phase d'induction basé sur un équilibre d'association/dissociation montré Schéma I.20.

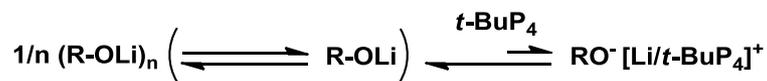


Schéma I.20 : Mécanisme générant la phase d'induction lors de la polymérisation de l'EO amorcée par un dérivé lithié

Bien que cette méthode permette d'amorcer la polymérisation de l'oxyde d'éthylène à partir de dérivés lithiers, la contribution importante de réactions de transfert au monomère limite l'application de ces systèmes (Schéma I.21).

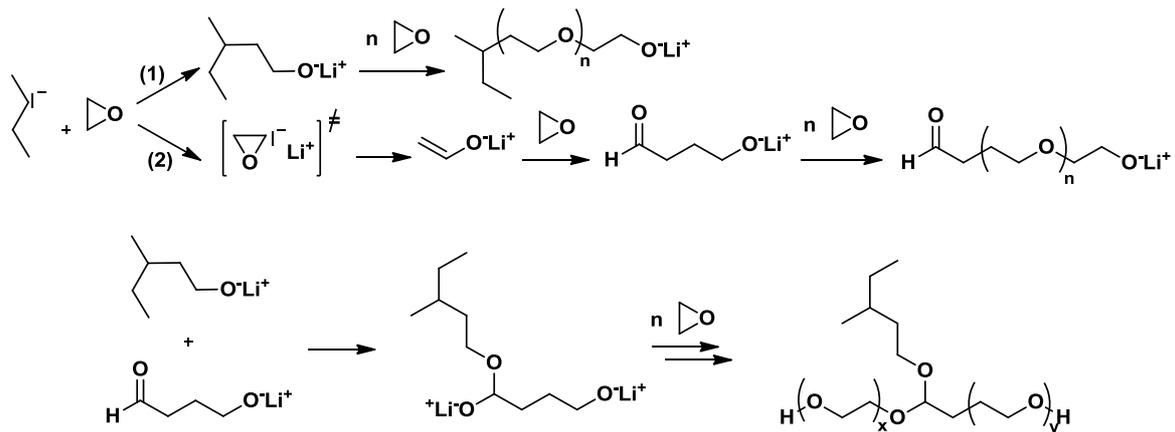


Schéma I.21 : Réactions de transfert possibles durant la polymérisation de l'EO amorcée par n-BuLi

c. Les carbènes

Les carbènes N-hétérocycliques (NHC) ont été largement utilisés en tant que ligand dans les complexes de métaux de transition⁵² en tant que catalyseur organique pour diverses réactions chimiques⁵³ et également pour la polymérisation des (méth)acrylates⁵⁴ et des éthers cycliques^{55, 56}.

Des travaux réalisés au LCPO ont montré que le 1,3-bis-(diisopropyl)imidazol-2-ylidène a permis d'amorcer la polymérisation de l'oxyde d'éthylène par un mécanisme zwitterionique⁵⁶ (Schéma I.22). L'attaque nucléophile de l'alcoolate permet d'ouvrir le cycle.

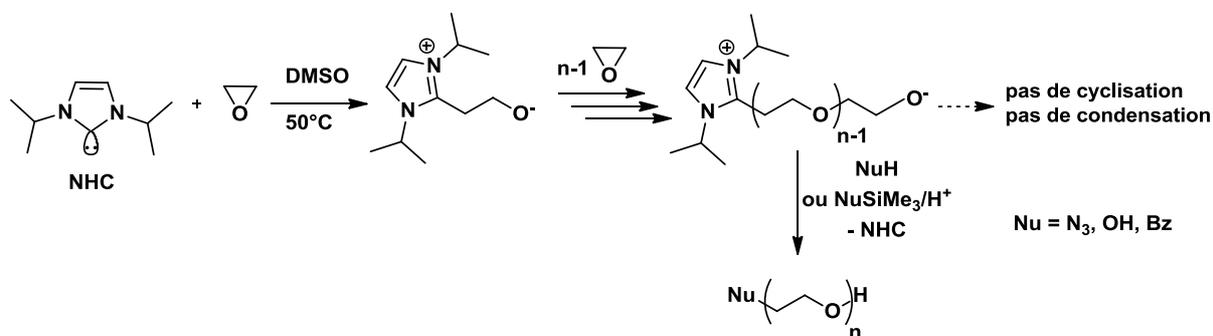


Schéma I.22 : Mécanisme proposé pour la polymérisation de l'oxyde d'éthylène par un NHC

Le NHC sert à amorcer la polymérisation de l'oxyde d'éthylène ou de contre-ion en tête de chaîne. Dans ce dernier cas, il est éliminé par un agent de terminaison nucléophile. Les réactions sont réalisées à 50°C dans le DMSO et nécessitent des temps très longs, de l'ordre de quelques jours (Tableau I.6).

Les distributions des masses molaires des poly(oxyde d'éthylène)s obtenus sont étroites et le bon accord entre les valeurs des masses théoriques et expérimentales attestent d'un bon contrôle de la polymérisation. La terminaison par différents nucléophiles permet de fonctionnaliser directement les chaînes par des groupements -OH, -N₃ et benzyle. L'analyse de masse spectrométrique MALDI-TOF confirme la présence d'une seule population α -, ω -difonctionnelles.

Tableau I.6 : Polymérisation de l'oxyde d'éthylène amorcée par 1,3-bis-(diisopropyl)imidazol-2-ylidène (NHC) dans le DMSO à 50°C ([EO]=3,33 mol/L, temps : 3 jours, conv. =100%)

[NHC] (mol/L)	\overline{M}_n théo. (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_n exp. (g.mol ⁻¹)	\overline{D}	Agent de terminaison
0,022	2 700	2 500	1,11	H ₂ O
0,022	2 700	2 400	1,11	PhCH ₂ OH
0,022	2 700	2 300	1,14	N ₃ -SiMe ₃
0,013	4 500	4 700	1,05	H ₂ O
0,009	6 700	8 200	1,02	H ₂ O
0,004	13 400	12 800	1,03	H ₂ O

La synthèse de poly(oxyde d'éthylène)s, catalysée par des NHC, a également été réalisée, toujours à 50°C dans le DMSO, en présence de composé de la forme NuE, où Nu représente la partie nucléophile et E la partie électrophile avec un rapport [NHC]/[NuE]/[EO]=0,1/1/100⁵⁷. Dans ce cas, les auteurs considèrent deux mécanismes. Le premier est identique à celui présenté précédemment (Schéma I.22). Le second correspond à la complexation entre le carbène et la partie électrophile de l'amorceur NuE, l'insertion du monomère se fait par la partie nucléophile (Schéma I.23).

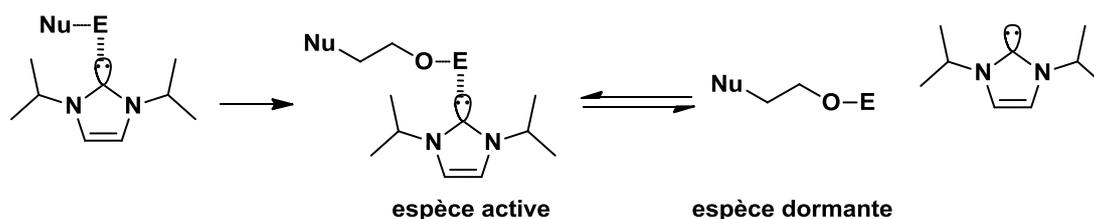


Schéma I.23 : Second mécanisme proposé pour la polymérisation de l'oxyde d'éthylène amorcée par NuE et catalysée par NHC

Par la même approche, des oligomères de poly(oxyde de propylène) α,ω -difonctionnels ont été préparés⁵⁸. Le NHC est soit utilisé en tant qu'amorceur, soit en tant qu'agent catalytique. Utilisé en tant que catalyseur lors de polymérisations amorcées par

l'alcool benzylique (PhCH₂OH), l'éther triméthylsilyl de benzyle (PhCH₂OSiMe₃) ou l'alcool propargylique ($HC \equiv CCH_2OH$) (composés NuE), des oligomères α -benzyl, ω -hydroxy-fonctionnels et α -propargyl, ω -hydroxyfonctionnels sont synthétisés avec une distribution de masse molaire étroite ($\overline{D} < 1,18$). Lorsque le NHC sert d'amorceur, NuE permet de terminer les chaînes. Au bout de 3 jours de polymérisation à 50°C, la conversion reste inférieure ou égale à 40%. Des réactions de transfert nombreuses et un système faiblement actif peuvent expliquer ces résultats.

En conclusion, comme avec les alcoolates de métaux alcalins, les masses molaires des polyéthers obtenus avec les systèmes d'amorçage organiques, restent limités et les vitesses de polymérisation sont lentes. Pour les monomères monosubstitués, les réactions de transfert au monomère restent présentes lors de la polymérisation en présence d'amines tertiaires, de bases de phosphazène ou de NHC, utilisés en tant que système amorçant ou catalytique. Ces systèmes permettent toutefois une fonctionnalisation en tête de chaîne.

II. FONCTIONNALISATION DES POLYETHERS

La fonctionnalisation des chaînes polymères peut se faire soit à leurs extrémités lors de l'amorçage et/ou de la terminaison en utilisant un amorceur fonctionnel et/ou un agent de terminaison, soit le long de la chaîne. Dans ce dernier cas, elle peut être réalisée par la polymérisation en utilisant des monomères possédant des fonctions réactives ou bien encore lors de post-modification de groupements réactifs. Un polymère est qualifié de téléchélique lorsque les deux fonctions aux extrémités de chaînes sont identiques et hétérotéléchélique lorsqu'elles sont différentes.

Parmi les fonctions introduites les plus utilisées, nous trouvons les fonctions hydroxyle, amine, époxyde, carbonate, éthyléniques et thiol, qui permettent d'accéder à une gamme de polymère ayant des applications extrêmement variées. Aux vues des très nombreux travaux concernant la fonctionnalisation, nous nous attacherons au cas de l'introduction de fonctions réactives sur des chaînes polyéthers synthétisées par polymérisation anionique.

1. Les polyéthers polyols

L'introduction de fonctions hydroxyle aux extrémités des chaînes et le long des chaînes présente un intérêt particulier. En effet, les polyéthers de faibles masses molaires possédant des groupements hydroxyle terminaux sont particulièrement intéressants pour des applications de type polyuréthanes⁵⁹. Les fonctions le long de la chaîne permettent d'obtenir des polymères hydrophiles, solubles dans l'eau, ou pouvant être utilisés comme site précurseur pour introduire de nouvelles fonctions réactives. Elles rendent ce type de polymères très attrayant pour des applications biologiques et médicales⁶⁰.

a. *Fonctions hydroxyle en bout de chaînes*

Actuellement, les chaînes de polyéthers dihydroxytélechéliques sont obtenues par polymérisation anionique amorcée par l'hydroxyde de potassium ou de césium². L'amorçage se fait par le groupement hydroxyle OH⁻ tandis que le second groupement hydroxyle est généré lors de la terminaison par addition d'un alcool ou d'eau (Schéma I.24).

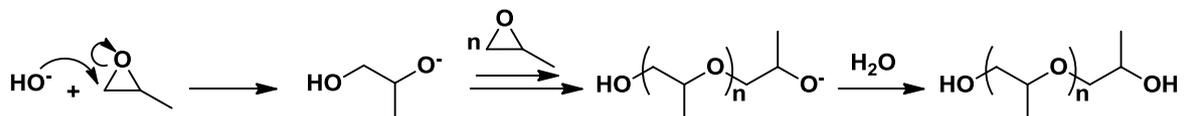


Schéma I.24 : Mécanisme d'amorçage, de propagation et de terminaison de la polymérisation anionique de l'oxyde de propylène

Cette méthode d'amorçage fonctionne bien pour l'obtention de chaînes de poly(oxyde d'éthylène), époxyde non substitué. Les poly(oxyde de propylène)s hydroxytélechéliques obtenus dans ces conditions ont des masses molaires relativement faibles, des polymères de 6 000 g.mol⁻¹ sont par exemple obtenus en présence d'hydroxyde de césium^{2, 61}. Comme nous l'avons vu précédemment, le paramètre limitant l'obtention de masses molaires plus élevées est la réaction de transfert au monomère.

L'utilisation d'alcools di- ou pluri-fonctionnels apporte une autre solution à l'obtention de polymères hydroxytélchéliques. Des polyéthers linéaires sont synthétisés à partir de diols partiellement déprotonés le plus souvent par du potassium. Les fonctions hydroxyle en extrémités de chaînes sont générées lors de l'étape de terminaison. Les masses molaires obtenues dans le cas des PPOx restent faibles ($<6\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec des indices de dispersité de l'ordre de 1,3 dans le cas de l'amorçage avec le 2,4-diméthylhexane-2,4-diol⁶². D'autres contre-ions ont été testés avec le dipropylène glycol (DPG) pour réduire le phénomène de transfert au monomère. Ainsi, des contre-ions beaucoup plus volumineux et dont la charge est plus délocalisée, tels que les polyaminophosphazènes⁴⁴ (détaillé plus précisément dans la partie I.3.b.), ont été employés avec succès (Schéma I.25).

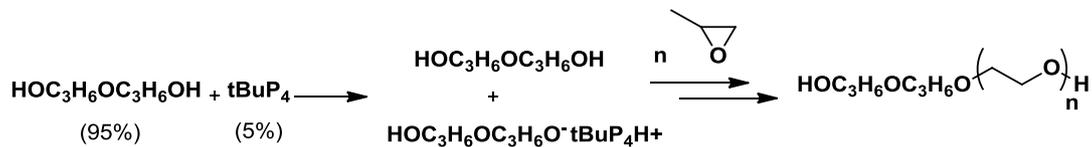


Schéma I.25 : Polymerization de l'oxyde de propylène amorcée par un diol partiellement déprotoné par *t*-BuP₄

Les polyéthers avec des structures branchées ou en étoile sont obtenus à partir de pluri-ols (tri, tétra, penta, octa,...) en utilisant des composés à base de potassium comme agent de déprotonation⁶³⁻⁶⁷. La polymérisation n'est pas très contrôlée et les masses molaires ne dépassent pas $5\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Récemment, Endo⁶⁸ a synthétisé des poly(éther phényl glycidique)s en utilisant seulement l'acétate de tétra-*n*-butylammonium comme amorceur. L'hydrolyse de la fonction CH₃COO- par traitement acide conduit à une fonction hydroxyle en tête de chaîne (Schéma I.26).

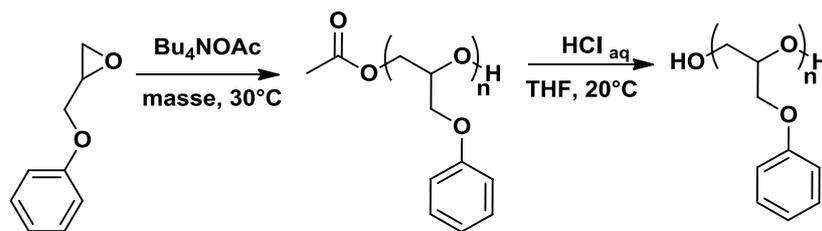


Schéma I.26 : Polymérisation du poly(éther phényl glycidique) di-hydroxytélchélique

Des polyéthers de faibles masses molaires sont obtenus ($\overline{M}_n = 4\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec un bon contrôle. Les prépolymères hydroxylés sont ainsi réactifs vis-à-vis des isocyanates pour former des polyuréthanes.

Comme nous l'avons vu précédemment dans la partie I.1.a de ce chapitre, pour l'oxyde d'éthylène, la polymérisation présente un caractère vivant, ce qui autorise une bonne fonctionnalisation des extrémités de chaînes. De plus, ce polyéther présente un intérêt important pour des applications biologiques. Ceci a conduit à la synthèse de poly(oxyde d'éthylène)s hétérotéléchéliques fonctionnalisés -OH, -NH₂, -COOH, -COH, -SR⁶⁹.

Une autre méthode utilisée pour obtenir des chaînes de PEO terminées par des groupes hydroxyle consiste à post-fonctionnaliser l'extrémité de la chaîne, après synthèse du polymère. Cette méthode est moins intéressante d'un point de vue industriel puisqu'elle nécessite plusieurs étapes. Des poly(oxyde d'éthylène)s hétérofonctionnalisés par un groupement hydroxyle lors de la terminaison et par une amine primaire lors de l'amorçage (un aminoalcool associé au potassium) ont été synthétisés par Chevalier⁷⁰. La fonction amine du poly(oxyde d'éthylène), en tête de chaîne, peut réagir avec une molécule d'oxyde d'éthylène nouvellement ajoutée pour ouvrir le cycle et terminer la chaîne par une fonction hydroxyle. Cette réaction n'a pas lieu durant la polymérisation si l'alcoolate utilisé présente une réactivité bien supérieure à celle de l'amine ($k_1 \gg k_2$) (Schéma I.27). Le détail de la polymérisation sera développé dans la partie consacrée à la fonctionnalisation par des groupements amine.

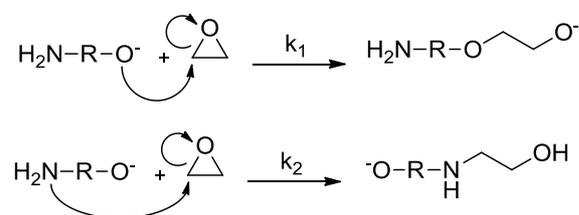


Schéma I.27 : Mécanismes d'addition de l'oxyde d'éthylène sur la chaîne en croissance amorcée par une amine

Fan et son équipe⁷¹ ont synthétisé des poly(oxyde d'éthylène)s à trois branches terminées -OH. Pour cela, ils ont tout d'abord polymérisé l'oxyde d'éthylène par le système amorçant sel d'ammonium/triisobutylaluminium développé au LCPO⁷² puis transformé le brome en fonction azoture par ajout d'azoture de sodium. Ils ont ensuite modifié du triméthylolpropane en insérant des fonctions alcyne par estérification. Enfin, par couplage de Huisgens (« click chemistry ») des chaînes de POE fonctionnalisées azoture avec le dérivé tri-alkyne, des poly(oxyde d'éthylène)s à trois branches ω -OH ont pu être obtenus.

Peu de systèmes amorçants permettent d'obtenir des chaînes de polyéthers alkylés, des poly(oxyde de propylène)s et homologues supérieurs possédant des extrémités hydroxyle avec un bon contrôle des masses molaires et de la fonctionnalité. Les facteurs limitants restent les réactions secondaires lors de l'utilisation d'hydroxydes et d'alcoolates de métaux alcalins.

A l'échelle industrielle, les seules chaînes de poly(oxyde de propylène)s dihydrofonctionnalisées possédant une distribution des masses molaires étroites sont obtenues par polymérisation par coordination en utilisant des catalyseurs à base de cyanure métalliques (Schéma I.28)⁷³⁻⁷⁶.

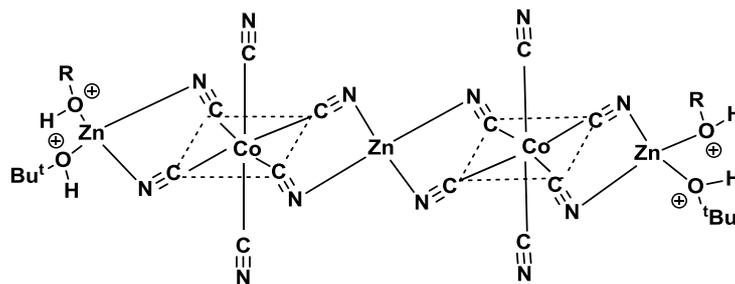


Schéma I.28 : Exemples de catalyseurs à base de cyanure métalliques⁷⁴

Ce catalyseur est synthétisé à partir d'hexacyanocobalte de potassium ($K_3[Co(CN)_6]_2$) associé à un excès de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) en présence d'espèces hydroxylées (*t*-BuOH) qui jouent le rôle d'agents de complexation (pour le zinc dans cet exemple). Ce catalyseur permet d'accéder à des chaînes de poly(oxyde de propylène)s bien contrôlées dans le domaine des

faibles masses molaires, de faibles dispersités et surtout avec peu de réactions de transfert. Cependant, cette réaction présente une période d'induction et il est nécessaire d'activer le système en ajoutant un polyol et en opérant à température élevée^{77, 78}. Le mécanisme de polymérisation est différent de ceux exposés précédemment et reste mal expliqué.

b. Fonctions hydroxyle pendantes

Les polymères possédant des fonctions hydroxyle pendantes sont majoritairement obtenus à partir du glycidol. Ce monomère, particulièrement intéressant en raison de ces fonctions époxyde et hydroxyle, peut être synthétisé à partir du glycérol⁷⁹. Ce dernier attire de plus en plus l'attention puisqu'il constitue un sous-produit de la transestérification d'huiles végétales lors de la production d'esters méthyliques qui servent de carburants sous la dénomination de biodiesel. Actuellement ne trouvant que peu d'applications dans le secteur industriel et avec une production de 400 000 tonnes par an en 2005, il est devenu essentiel de le valoriser et une application « polymère » s'inscrit dans ce contexte.

De nombreux travaux ont été réalisés sur la polymérisation du glycidol, que ce soit par voie cationique ou anionique. La synthèse directe du polyglycidol par des bases développées par Sandler et Berg telles que la triéthylamine, la pyridine, l'hydroxyde de lithium, de potassium, de sodium, le méthoxide de sodium ou encore d'amide à température ambiante, conduit à deux amorçages différents (Schéma I.29)⁸⁰. Le premier correspond à l'attaque de la base sur l'hydrogène de l'hydroxyle et génère un oxanion possédant une fonction époxyde. Le second correspond à l'attaque de la base sur le CH₂ du cycle et conduit à l'ouverture du cycle.

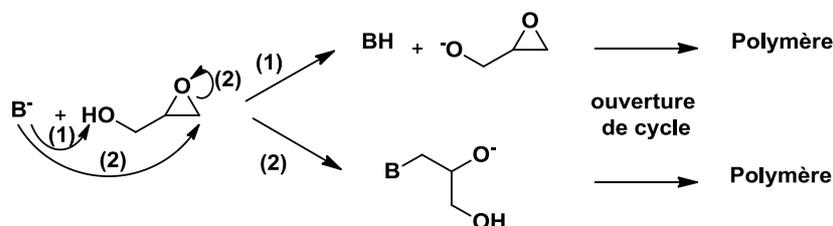
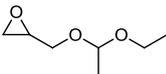
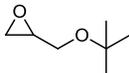
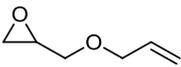
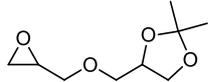


Schéma I.29 : Mécanismes possibles d'amorçage du glycidol par une base

De ces mécanismes, résulte la formation de polyéthers hyperramifiés (HPG) possédant une grande fonctionnalité en hydroxyle. Les applications sont principalement orientées vers le stockage ou l'encapsulation de molécules actives dans le domaine médical⁸¹⁻⁸³ ou de nanoparticules métalliques (argent)⁸⁴ par exemple. Associés à d'autres monomères, les HPG peuvent également servir à mimer les propriétés des protéines⁸⁵.

La synthèse de polyols linéaires nécessite d'utiliser des monomères portant des fonctions alcool protégées qui sont stables vis-à-vis d'un anion. Les monomères possédant des fonctions alcool protégées et une fonction époxyde les plus couramment utilisés sont rassemblés dans le Tableau I.7^{86, 87}.

Tableau I.7 : Monomères utilisés pour la synthèse de polyglycidol et dérivés

Monomères possédant une fonction alcool protégée	Références
Ether éthoxy éthyl glycidique (EEGE) 	31, 86-88
Ether <i>tert</i> -butyl glycidique (<i>t</i> -BuGE) 	31, 86
Ether allyl glycidique (AGE) 	86, 89, 90
Ether isopropylidene glyceryl glycidique (IGG) 	87

La déprotection des fonctions alcool protégées se fait en milieu acide. Le poly(éther éthoxy éthyl glycidique) (PEEGE) est facilement modifié en polyglycidol en présence d'acide chlorhydrique dilué dans le méthanol et le THF. La déprotection est très rapide, une heure suffit, et se fait à température ambiante. Avec le même traitement, la déprotection de l'éther *tert*-butyl glycidique (*t*-BuGE) est plus longue (12 heures) et il est nécessaire de chauffer à 70°C. Une déprotection plus rapide est possible en utilisant l'acide trifluoroacétique.

De nombreux travaux ont été effectués, notamment par Dworak^{82, 91-94} et Moeller^{86, 88, 95}, sur la polymérisation anionique de l'éther éthoxy éthyl glycidique en utilisant des alcoolates de métaux alcalins, tels que KOH, CsOH ou encore *t*-BuOK. Ces systèmes permettent d'obtenir des polyols linéaires jusqu'à 30 000 g.mol⁻¹. Les conversions sont complètes pour des temps longs (entre 17 et 48 heures) et nécessitent des températures élevées (jusqu'à 120°C) mais les structures sont peu contrôlées. En 2009, Moeller et son équipe⁴⁷ ont utilisé d'autres systèmes tels que 3-phenylpropanol/3-phenyl propanolate de potassium et *sec*-butyllithium/base de phosphazène : comme précédemment, les oxanions formés peuvent arracher un proton au monomère et terminer la chaîne en croissance, empêchant l'obtention de polyéthers de masses molaires élevées.

En 2010, des polyglycidols linéaires jusqu'à 85 000 g.mol⁻¹ à partir de l'éther éthoxy éthyl glycidique (EEGE) et l'éther *tert*-butyl glycidique (*t*-BuGE)³¹ ont été obtenus en utilisant le système d'amorçage NOct₄Br/triisobutylaluminium⁹⁶. Le système utilisé avec un excès de triisobutylaluminium ($[i\text{-Bu}_3\text{Al}]/[\text{NOct}_4\text{Br}]=5$) permet d'obtenir des polyglycidols à température ambiante en quelques heures.

L'EEGE et le *t*-BuGE sont souvent polymérisés ensembles et divers copolymères sont alors accessibles grâce à leur déprotection sélective suivie de leur fonctionnalisation. Moeller et son équipe⁹⁷ ont élaboré de multiples systèmes en jouant sur cette différence de déprotection. Après avoir déprotégé sélectivement l'EEGE par de l'acide chlorhydrique dans du THF à température ambiante, les fonctions hydroxyle sont fonctionnalisées par des isocyanates comportant des chaînes alkyles de longueurs différentes. Le *t*-BuGE est à son tour déprotégé par l'acide trifluoroacétique. Des copolymères à blocs formés d'une partie hydrophile (polyglycidol) et une partie hydrophobe (chaînes alkyles-uréthane) sont ainsi obtenus avec des masses molaires jusqu'à 10 000 g.mol⁻¹, chaque bloc possédant des propriétés thermiques bien distinctes, Schéma I.30.

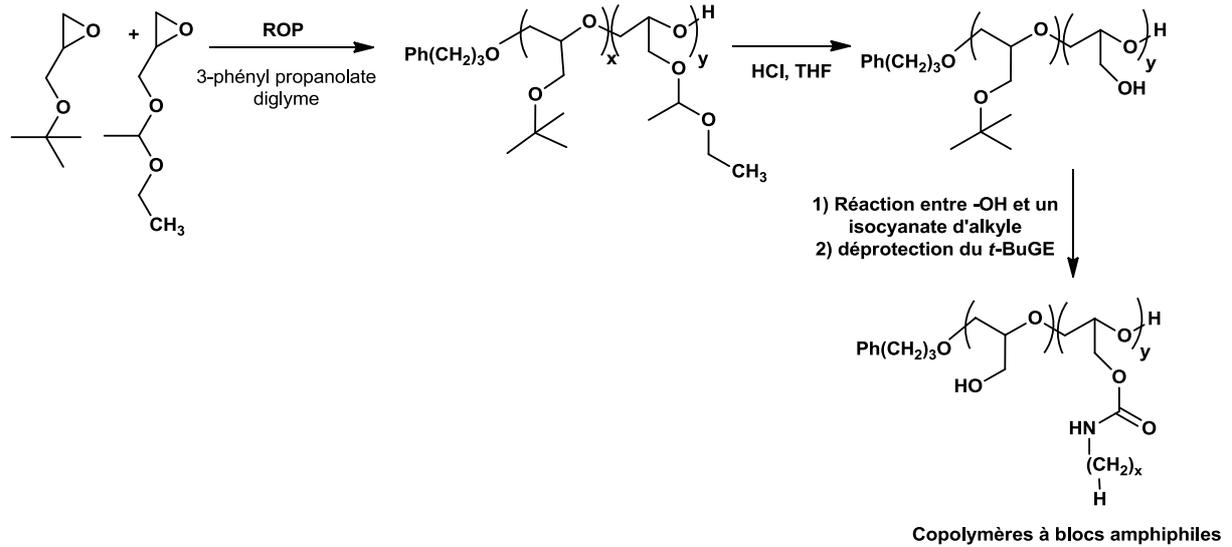


Schéma I.30: Stratégie de synthèse de copolymères amphiphiles à blocs à base d'EEGE et de *t*-BuGE

Cette même équipe a également utilisé l'éther allylglycidique en tant que monomère possédant une fonction alcool protégée. Plusieurs méthodes sont utilisées pour obtenir le polyglycidol ou ses dérivés à partir des doubles liaisons de l'AGE (Schéma I.31)^{86, 89, 90} :

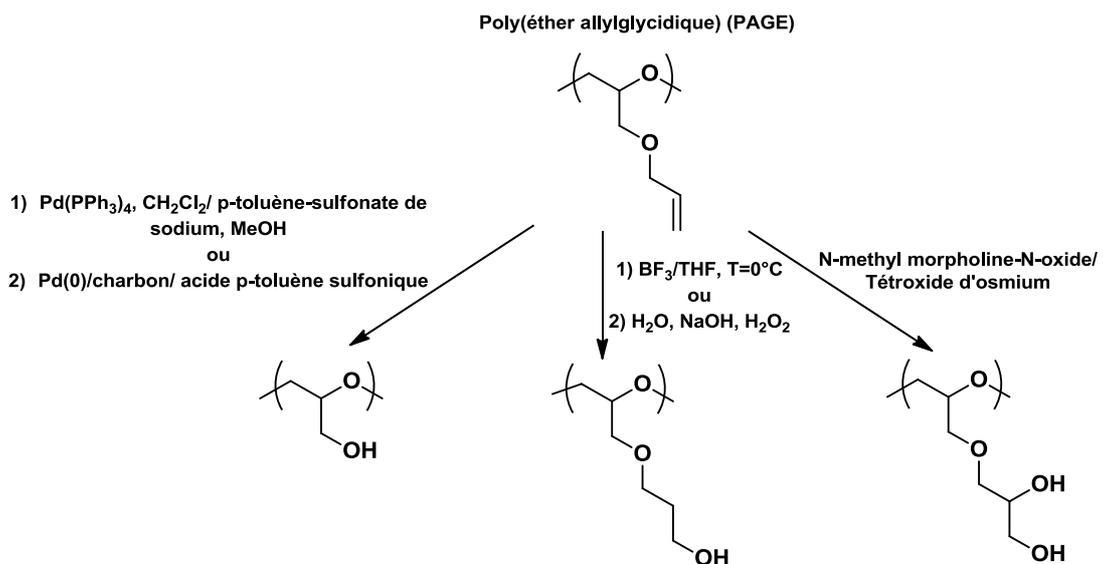


Schéma I.31 : Traitements du poly(éther d'allyle glycidique) pour l'obtention de polyglycidol et ses dérivés

Des copolymères poly(EEGE-*co*-AGE), poly(*t*-BuGE-*co*-AGE) et poly(EEGE-*co-t*-BuGE) de masses molaires autour de 5 000 g.mol⁻¹ ont été synthétisés puis déprotégés de façon sélective⁸⁶. On peut citer la préparation de poly(glycidol-*co*-AGE) en utilisant HCl et le poly(glycidol-*co-t*BuGE) par déprotection de l'AGE. Les (co)polymères précurseurs correspondants sont obtenus par amorçage par le 3-phényl propanolate. Les temps de polymérisation longs varient entre 19 et 40 heures pour des masses molaires allant jusqu'à 5 000 g.mol⁻¹. A partir des fonctions hydroxyle pendantes, des fonctions propargyle peuvent également être insérées le long de la chaîne par réaction avec le bromure de propargyle⁸⁶. L'intérêt d'intégrer des triples liaisons est de pouvoir appliquer le couplage de Huisgens en présence de groupement azoture. Par cette voie, par exemple, un sucre possédant une fonction azoture est inséré latéralement à la chaîne.

Cette déprotection sélective a été également adoptée par Dworak⁹⁸ pour synthétiser des copolymères à blocs amphiphiles poly(*t*-BuGE)-block-polyglycidol en partant du pentaérythritol. Des polymères à quatre branches de longueur contrôlée sont ainsi obtenus.

Enfin, un autre mode de déprotection du glycidol, également utilisé, est basé sur l'utilisation de l'éther isopropylidène glycéryl glycidique (IGG) qui peut être synthétisé à partir du 1,2-isopropylidène glycérol (appelé couramment solkétal) et de l'épichlorohydrine⁹⁹ avec un rendement jusqu'à 80% (Schéma I.32).



TBABr : bromure de tétrabutylammonium

Schéma I.32 : Préparation de l'éther isopropylidène glycéryl glycidique

L'obtention de deux fonctions hydroxyle par dérivé polymérisé se fait à l'aide de l'acide chlorhydrique¹⁰⁰.

Frey et ses collaborateurs^{87, 100} ont synthétisé des poly(oxyde d'éthylène-co-éther isopropylidène glycéryl glycidique)s qui ont ensuite été déprotégés après ajout d'acide chlorhydrique. Des masses molaires autour de 10 000 g.mol⁻¹ sont obtenues avec des dispersités de l'ordre de 1,1. Les groupements hydroxyle résultants peuvent également servir d'amorceur pour obtenir des polyols hyperramifiés par un ajout lent de glycidol (Schéma I.33). Ces polymères trouvent une application dans le domaine biomédical notamment autour de l'encapsulation, du relargage, du transport de molécules bio-actives, etc.

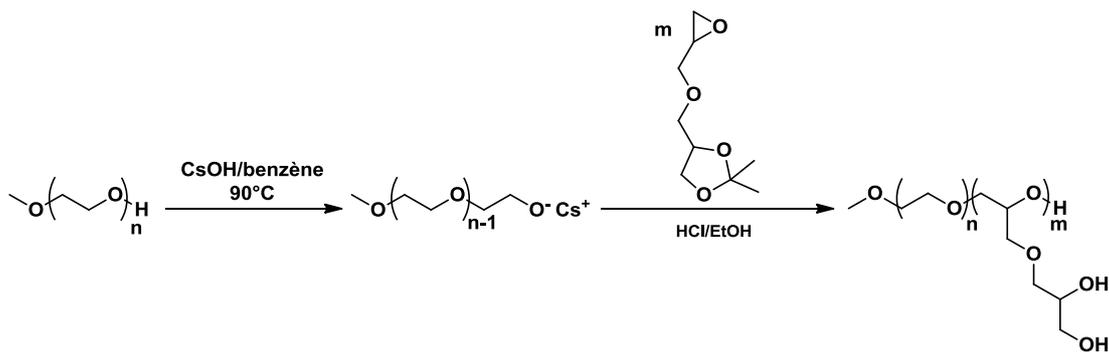


Schéma I.33: Synthèse de copolymères à blocs poly(oxyde d'éthylène-dérivé de glycérol)

L'AGE permet également d'obtenir deux fonctions hydroxyle par unité après l'addition de tétraoxyde d'osmium, avec l'avantage d'être capable d'accéder à des masses molaires plus importantes que celles obtenues avec l'IGG. Cependant, la déprotection à base de tétraoxyde d'osmium, nécessaire pour l'obtention de deux fonctions hydroxyle à partir des doubles liaisons, représente un inconvénient majeur surtout pour des applications biomédicales à cause de sa toxicité.

La fonctionnalisation en bout de chaîne des polyglycidols est également d'un grand intérêt. Ces polyéthers hydrosolubles et biocompatibles sont largement utilisés dans des applications biomédicales et la fonctionnalité portée en bout de chaîne permet de développer des interactions avec les protéines, les peptides, les lipides ou des principes actifs. Ainsi, des polyols de type poly(oxyde d'éthylène-co-glycidol) linéaires synthétisés à partir de l'EEGE fonctionnalisés en tête de chaîne par un groupement amine ou un groupement allylique ont été préparés en utilisant des amorceurs fonctionnels¹⁰¹ tels que le N,N-dibenzyl-2-aminoéthanol (Schéma I.34). ce dernier génère une fonction amine après un traitement H₂,Pd(OH)₂/charbon.

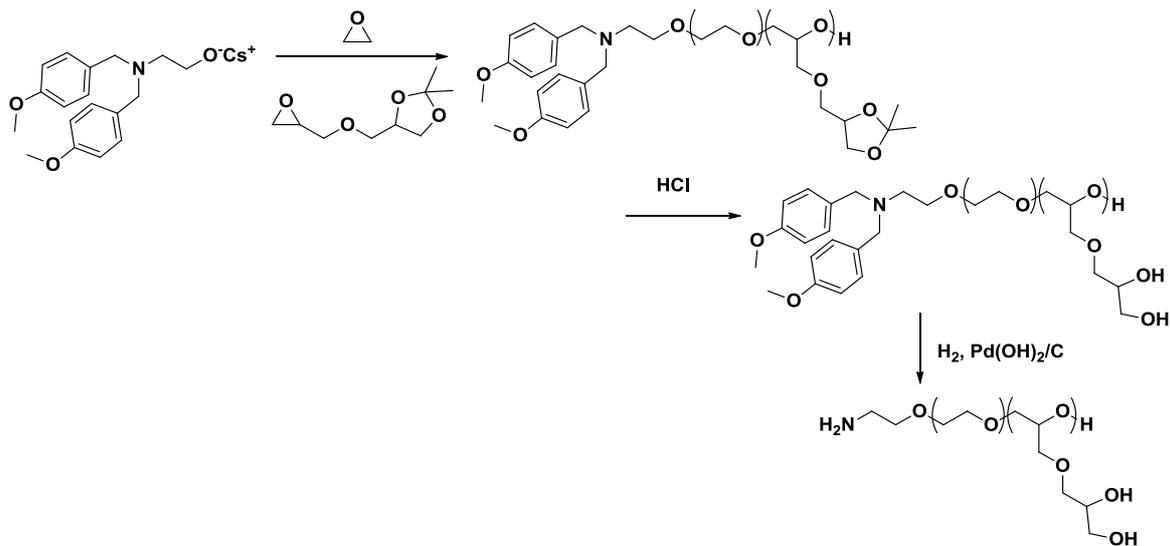


Schéma I.34 : Synthèse de copolymères poly(oxyde d'éthylène-co-isopropylidène glycéryl glycidique)s possédant un groupe amino en tête de chaîne et des fonctions hydroxyle pendantes

Moeller et ses collaborateurs⁸⁸ ont également fonctionnalisé l'extrémité de chaîne en substituant l'hydroxyle terminal par un groupement sulfonate de vinyle ($-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) par réaction d'addition avec le chlorure de 2-chloroéthylsulfonyle ($\text{ClSO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$). Ce groupement terminal présente une forte réactivité et peut réagir avec des amines, alcools et amino-acides. Les polymères obtenus permettent de mimer les interactions que peuvent avoir les chaînes de polymères avec des peptides ou des protéines.

Le glycidol, sous sa forme protégée ou non, a été aussi largement polymérisé avec d'autres époxydes. Le plus fréquemment, celui-ci est copolymérisé avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène pour obtenir des copolymères statistiques¹⁰² ou à blocs¹⁰³⁻¹⁰⁵. Pour des applications essentiellement biologiques, les polymères possédant à la fois des fonctions hydroxyle et amine pendantes s'avèrent extrêmement intéressants de par leur réactivité possible avec des principes actifs¹⁰⁶ ou des électrophiles différents.

Enfin, l'insertion de la fonction alcool le long des chaînes est très souvent utilisée en vue de leurs modifications chimiques. En effet, la fonction hydroxyle présente une bonne réactivité et permet de nombreuses réactions (substitutions, estérifications,...) et ainsi l'insertion de nouveaux groupes tels que des fonctions carboxylique, azoture, éthyléniques, thiol,...¹⁰⁵ Ces approches seront développées dans la partie 4 de ce chapitre.

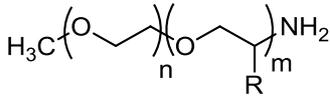
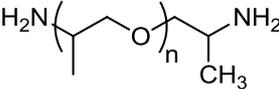
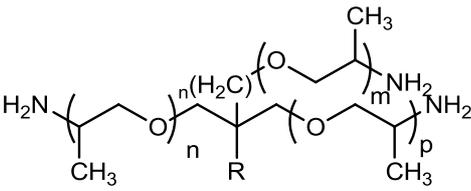
2. Les polyéthers polyaminés

Les fonctions amine, notamment primaires, représentent également un enjeu important¹⁰⁷. Qu'elles soient terminales ou pendantes, elles permettent aux polymères d'interagir avec des molécules d'intérêt biologique^{108, 109}, de pouvoir réagir en milieu aqueux¹¹⁰ et servent également comme précurseurs pour élaborer des matériaux tels que des résines époxyde¹¹¹ et des polyhydroxyuréthanes¹¹².

a. Fonctions amine en bout de chaînes

Tout d'abord, les Jeffamines® sont les polyétheraminés les plus connus et les plus fabriqués industriellement. Dans le Tableau I.8 sont rassemblées les structures de quelques Jeffamines® primaires commercialisées.

Tableau I.8 : Structures de polyétheraminés commerciales primaires (Jeffamines®)

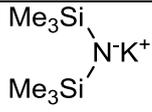
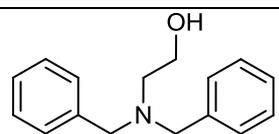
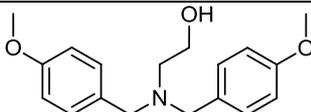
Monomamines (R= H (EO) et CH ₃ (POx))		$600 < \overline{M}_w < 2\ 000$ (g.mol ⁻¹)
Diamines		$230 < \overline{M}_w < 2\ 000$ (g.mol ⁻¹)
Triamines (R= H (EO) et CH ₃ (POx))		$440 < \overline{M}_w < 5\ 000$ (g.mol ⁻¹)

Les Jeffamines® sont obtenues à partir de polyéthers dihydroxytéléchéliques par réaction entre les fonctions hydroxyle et l'ammoniac à 300°C en phase vapeur. Ces polyétheraminés possèdent de faibles masses molaires. Les groupements terminaux sont principalement utilisés en tant qu'agent réticulant dans les résines époxyde^{113, 114} et dans des applications polyuréthane^{115, 116}. Pour cette dernière application, ils servent d'allongeurs de chaînes pour relier les chaînes prépolymères (formées par réaction entre les diisocyanates et diols) entre elles.

De manière générale, il existe plusieurs façons d'introduire des fonctions -NH₂ en extrémités de chaîne. La première consiste à utiliser un amorceur comportant d'une part une fonction amine primaire et d'autre part une autre fonction plus réactive, généralement un alcool, qui permet l'amorçage de la polymérisation (méthode directe). Chevalier et son équipe⁷⁰ ont utilisé différents aminoalcools pour polymériser l'oxyde d'éthylène par voie anionique. En milieu basique, deux espèces peuvent générer l'ouverture du cycle de l'EO : l'alcoolate et le groupe amide (cf. Schéma I.13 p33). Pour limiter les réactions secondaires et l'amorçage par différentes espèces, l'équilibre doit être déplacé vers la formation de l'alcoolate en jouant principalement sur la taille du contre-ion. L'éthanolamine ne permet pas d'accéder à des chaînes de PPOx α -amino- ω -hydroxy fonctionnelles de masses molaires supérieures à 1 000 g.mol⁻¹. Ceci est attribuable à la présence de proton labile sur l'azote source de réactions de transfert durant la polymérisation anionique. Ces réactions sont moins présentes avec des amines secondaires et inexistantes avec les amines tertiaires. Il est donc nécessaire d'utiliser une amine protégée appropriée pour obtenir des polyéthers fonctionnalisés par des amines primaires.

Une seconde méthode repose sur l'emploi d'un amorceur possédant une fonction amine tertiaire en tant que groupement protecteur d'amine primaire (méthode indirecte, Tableau I.9).

Tableau I.9 : Déprotection d'amines tertiaires

	Amines	Déprotection	référence
(1)		HCl (acide acétique/THF)	117
(2)		H ₂ , Pd	101
(3)		H ₂ , Pd(OH) ₂ /C	100

Ainsi, le N,N-dibenzyl-2-aminoéthanol (2) est utilisé avec de l'hydroxyde de césium pour former un alcoolate à partir duquel est copolymérisé l'EO et l'EEGE¹⁰¹. La déprotection de l'amine tertiaire se fait par un traitement au palladium activé dans du méthanol suivi d'un passage sur une résine échangeuse d'ions fortement acide. Le problème majeur de ces systèmes reste le fait que les masses molaires des polyéthers sont au maximum de 6 000 g.mol⁻¹ et requérant des temps de polymérisation extrêmement longs, jusqu'à 150 heures dans certains cas¹¹⁷.

La fonction amine tertiaire peut également servir d'amorceur pour des réactions de photopolymérisation¹¹⁸. Ainsi, l'alcoolate diméthylamino de potassium amorce la polymérisation de l'EO. L'extrémité de chaîne est ensuite terminée par ajout de chlorure de méthacryloyle conduisant ainsi à un macro-inimère. L'amine tertiaire est utilisée pour former des radicaux, amorceurs de photopolymérisation du méthacryloyle (Schéma I.35).

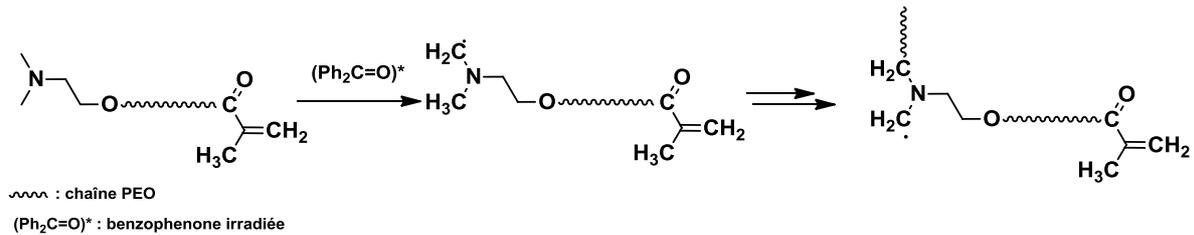


Schéma I.35 : Synthèse de réseaux tridimensionnels à partir d'un macro-inimère POE possédant une amine tertiaire à une extrémité de chaîne

Enfin, un amorceur difonctionnel dont une des fonctions sert à l'amorçage et la seconde à la post-modification a aussi été utilisé (Schéma I.36). L'allyl alcool associé au naphthalène de potassium engendre une fonctionnalisation terminal allylique, très réactive vis-à-vis des dérivés thiolés. Des chaînes de PEO d'environ 5 000 g.mol⁻¹ ($\bar{D} \approx 1,05$) terminées par des groupements NH₂ sont obtenues par ajout de l'hydrochlorure de 2-aminoethanethiol en présence d'AIBN dans du DMF¹¹⁹. Cette même méthode a été utilisée pour synthétiser des copolymères à blocs poly(oxyde d'éthylène-*b*-méthylidène malonate 2.1.2) terminés NH₂ qui servent à préparer des micelles utilisées dans le transport de molécules bio-actives¹²⁰.

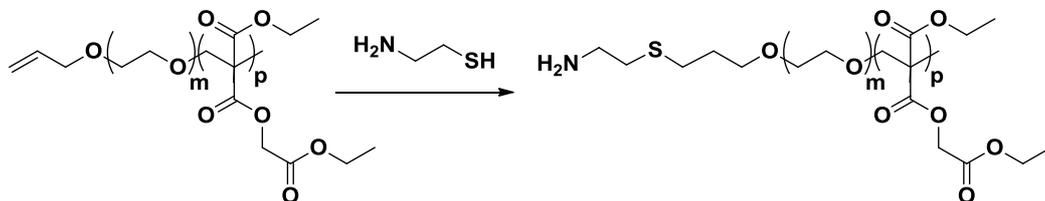


Schéma I.36 : Synthèse de copolymères poly(oxyde d'éthylène-*b*-méthylidène malonate 2.1.2) fonctionnalisés -NH₂

b. Fonctions amine pendantes

Pour obtenir des chaînes de polyéthers portant des fonctions amine primaires pendantes par polymérisation anionique, il est nécessaire, comme dans le cas des fonctions hydroxyle pendantes, d'utiliser une forme protégée du monomère pour obtenir un contrôle de la polymérisation. Ceci peut être réalisé en utilisant un monomère possédant une fonction amine protégée par deux substituants ou un monomère ayant une fonction réactive qui puisse

être modifiée par la suite. Par exemple, Frey et son équipe¹²¹ ont synthétisé un monomère époxydé possédant une fonction protégée, le N,N-dibenzyl amino glycidol (DBAG) préparé à partir de la dibenzylamine (Schéma I.37).

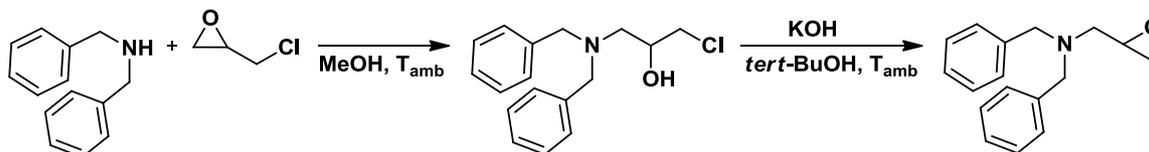


Schéma I.37 : Synthèse du N,N-dibenzyl amino glycidol (DBAG), époxyde porteur d'une fonction amine protégée

Des copolymères à base de DBAG et d'EO ont été synthétisés en utilisant un alcoolate de césium. Leur degré de polymérisation reste limité ($\overline{M}_n < 6\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) tandis que la distribution des masses molaires est relativement faible ($\overline{D} \approx 1,2$). Cette limite en masse molaire est attribuée soit aux réactions de transfert au monomère (DBAG dans ce cas) soit à l'encombrement stérique. La suppression du groupement benzyl protecteur se fait à l'aide d'un catalyseur de Pearlman's (20% Pd(OH)₂ sur charbon) sous une pression d'H₂ de 8 bars dans un mélange MeOH/H₂O/THF entre 1 et 8 jours. Cette méthode est préférée à l'hydrogénolyse catalytique habituellement utilisée (Pd/charbon) qui est plus longue et non quantitative. La fonction amine déprotégée reste accessible pour de futures réactions.

Très récemment, l'équipe de Moeller¹⁰⁶ a synthétisé des copolymères statistiques ou à blocs possédant des unités hydroxyle et amine pendantes. Les fonctions hydroxyle sont apportées par l'EEGE (cf. partie II.1.b) et les fonctions amine à partir de l'épichlorohydrine (Schéma I.38). Après avoir formé des poly(EEGE-co-ECH) par la méthode de synthèse du monomère activé développée au LCPO²⁸⁻³⁰, les fonctions acétal sont déprotégées pour obtenir des fonctions alcool. Les atomes de chlore sont transformés en fonctions N₃ par ajout d'azoture de sodium. Les groupements azoture réagissent avec la triphénylphosphine pour former les groupements pendants NH₂ (Schéma I.38).

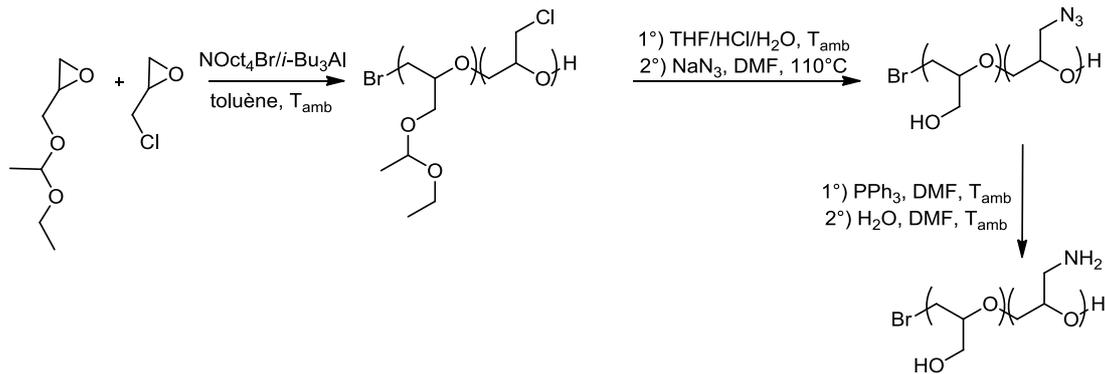


Schéma I.38 : Stratégie de synthèse de poly(glycidol-*co*-amine glycidique)

Par cette méthode, des copolymères statistiques ainsi que des copolymères à blocs entre 10 000 et 17 000 g.mol⁻¹ ont été synthétisés. La réduction pour obtenir les fonctions amine est totale comme la déprotection des fonctions hydroxyle. L'intérêt est de proposer des structures de polymères fonctionnelles pouvant réagir avec des électrophiles de manière sélective.

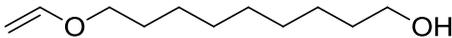
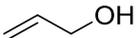
3. Polyéthers porteurs de doubles liaisons

Un autre centre d'intérêt concerne la synthèse de polyéthers porteurs de fonctions éthyléniques soit aux extrémités soit distribuées le long des chaînes. Ces fonctions sont majoritairement utilisées pour de la post modification grâce à leur grande réactivité. Les doubles liaisons sont facilement oxydables et réagissent aisément avec les dérivés thiolés, ce qui permet d'introduire des fonctions amine, acide, alcool, etc. Comme nous l'avons présenté précédemment, les doubles liaisons peuvent être introduites en fin de chaîne en partant d'un amorceur fonctionnel ou placées le long de la chaîne en utilisant un monomère portant une double liaison, cette fonction étant stable dans les conditions de polymérisation anionique par ouverture de cycle.

a. Doubles liaisons terminales

Les doubles liaisons sont introduites en tête de chaîne en utilisant un amorceur possédant un groupement allylique et, le plus souvent, un alcool insaturé, partiellement déprotoné par le sel de potassium du naphthalène. Dans le Tableau I.10 sont regroupés les principaux amorceurs utilisés ainsi que les oligomères ($\overline{M}_n < 3\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) synthétisés à partir de ces amorceurs^{120, 122, 123}.

Tableau I.10 : Amorceurs utilisés pour la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène permettant une fonctionnalisation par une double liaison en tête de chaîne

Amorceurs	ref
R-OH	
$\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ alcool p-vinylbenzylique	123
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ éther di(éthylène glycol) monovinyle	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4$ éther tétraméthylène glycol monovinyle	
10- undecen-1-ol	
	122
Alcool allylique	
	120

Les doubles liaisons terminales sont généralement intégrées dans les chaînes de polymère dans le but d'être ensuite modifiées. A partir des doubles liaisons, des fonctions possédant des hydrogènes labiles telles que $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$ peuvent ainsi être insérées aux extrémités de chaîne.

Durant la polymérisation, la double liaison peut être isomérisée en groupe propényle (formation d'un groupe amorçant $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHO}-$). Pour éviter cette réaction secondaire, il est nécessaire de travailler entre 15 et 20°C au lieu des plus hautes températures habituelles¹²⁰. Dans cet exemple, la double liaison sert à introduire des groupements réactifs ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$) par réaction de thiol-ène.

Des réactions de thiol-ène, avec l'acide thioacétique (CH_3COSH) ont également été effectuées sur les oligomères de PEO préparés à partir du 10-undecen-1-ol¹²². L'hydrolyse est ensuite réalisée pour libérer la fonction SH et l'hydrogène terminal est modifié en fonction COOH par réaction avec le sel de sodium de l'acide chloro-acétique. Des films sont préparés à partir de ces polymères qui sont utilisés pour les propriétés d'adsorption dans le domaine biomédical (Schéma I.39).

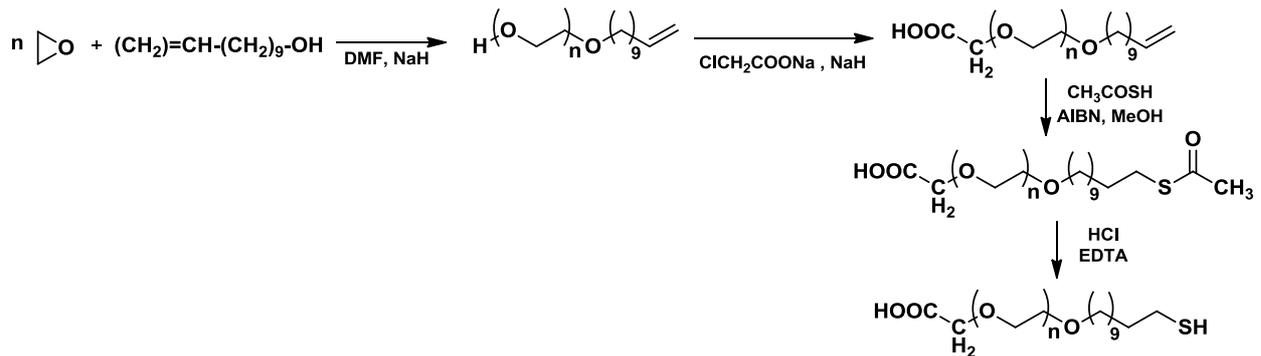


Schéma I.39 : Synthèse de PEO α -COOH, ω -SH fonctionnels

b. Doubles liaisons distribuées le long des chaînes polyéthers

Une manière directe pour obtenir des polyéthers possédant des doubles liaisons pendantes est d'utiliser l'éther allyl glycidique (AGE).

Le poly(éther allyl glycidique) peut être obtenu par polymérisation anionique conventionnelle, c'est-à-dire à partir d'alcoolates de métaux alcalins,^{14, 86}. La double liaison étant inerte dans les conditions de polymérisation mais réactive pour de la post-modification. Comme pour les éthers cycliques précédents, le contrôle de la polymérisation ainsi que l'obtention de polyéthers de fortes masses molaires restent très limités du fait de la présence de réactions de transfert au monomère.

L'éther allyl glycidique a très souvent été utilisé en copolymérisation avec d'autres époxydes et notamment l'oxyde d'éthylène. Les doubles liaisons introduites dans les copolymères sont ensuite transformées chimiquement pour des applications bien spécifiques, à nouveau dans le domaine biomédical. L'AGE est très souvent polymérisé avec l'EO pour accroître sa biocompatibilité. Différents copolymères sont rassemblés dans le Tableau I.11.

Tableau I.11 : Copolymérisations de l'éther d'allyl glycidique (AGE) avec différents oxiranes

Polymères	Amorçage	Ref
P(AGE- <i>co</i> -EO)	Diéthylène glycol/KOH	124, 125
P(AGE- <i>co</i> -EO)	CsOH	126
P(AGE- <i>co</i> -EEGE) / P(AGE- <i>co</i> - <i>t</i> BuGE)	<i>t</i> -BuOK	86
P(AGE- <i>co</i> -EO)	POE/NaH	127
P(AGE- <i>co</i> -EO)	POE monomethyl ether / NaH	128
P(AGE- <i>co</i> -EO)et P(AGE- <i>b</i> -EO- <i>b</i> -AGE)	CsOH	129
P(AGE- <i>b</i> -EO- <i>b</i> -AGE)	POE / NaH	130
P(AGE- <i>b</i> -ester)	2-ethyl-4methylimidazole	131

Les différents systèmes d'amorçage utilisés permettent d'accéder à des polyéthers de faibles masses molaires, inférieures à 10 000 g.mol⁻¹, et nécessitant des temps de polymérisation longs. Très récemment, Hawker et son équipe¹³² ont étudié la polymérisation de l'éther allyl glycidique. Ils ont obtenu des PAGE de masses molaires jusqu'à 100 000 g.mol⁻¹ avec de faible dispersité (<1,33). Les masses molaires sont calculées par RMN, il n'y a pas de valeurs des masses obtenus par chromatographie d'exclusion stérique. Les réactions sont réalisées à des températures élevées (>100°C) et durent entre 20 et 144 heures suivant la masse molaire visée. L'inconvénient lié à la température de réaction est l'isomérisation de la double liaison dont la contribution croît lorsque la température augmente.

Les copolymères ainsi formés sont essentiellement utilisés dans le domaine biomédical. L'AGE apporte une fonctionnalité aux chaînes de poly(oxyde d'éthylène). Les principales voies de post-modifications utilisées sont les réactions de thiol-ène, mais les doubles liaisons ont également été oxydées pour générer des fonctions hydroxyle et hydrosilylées. Les réactions de thiol-ène permettent d'insérer des fonctions de type -NH₂¹²⁴⁻¹²⁶ -COOH¹²⁶, -OH¹²⁶ mais également des groupes plus spécifiques, comme des saccharides¹²⁸ (Schéma I.40) ou encore des fonctions imidazole¹³⁰, intéressante pour les propriétés de conductivité et leur utilisation en tant que membranes.

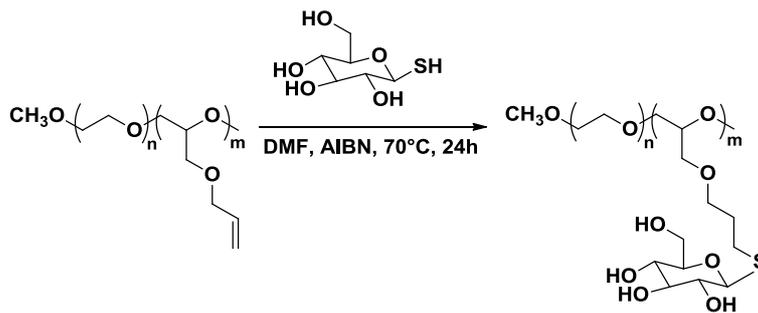


Schéma I.40 : Greffage de saccharides par thiol-ène sur un copolymère P(EO-co-AGE)

Dans ce cas, la molécule de saccharide-thiol est préparée au préalable. Le copolymère P(EO-AGE) modifié, soluble dans l'eau, présente un fort potentiel dans le domaine biomédical.

La fonction allylique peut également être couplée avec les doubles liaisons d'autres molécules par activation UV pour former des réseaux tridimensionnelles¹²⁷.

Enfin, les doubles liaisons peuvent réagir avec des composés sililés ce qui permet l'introduction de diverses fonctions¹²⁹.

Un autre monomère de structure très proche de l'éther d'allyl glycidique, l'éther éthoxy vinyl glycidique (EVGE), a également été polymérisé¹³³ (Schéma I.41).

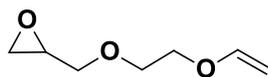


Schéma I.41 : Structure de l'éther éthoxy vinyl glycidique (EVGE)

De la même manière que l'AGE, l'EVGE est souvent copolymérisé avec l'EO et les mêmes types de post-modification peuvent être appliqués : thiol-ène, déprotection, etc.

4. Autres fonctions réactives introduites dans les polyéthers

Diverses autres fonctions sensibles aux conditions de polymérisation anionique nécessitant une protection ont également été introduites sur des polyéthers et notamment sur l'EO : aldéhyde¹³⁴, carbonate¹³⁵, époxyde¹³⁶, carboxylique¹³⁶, azoture^{71, 137} etc.

Les fonctions aldéhyde sont placées en extrémité de chaînes grâce à l'utilisation d'un groupement protecteur, l'alcool 4-(diéthoxyméthyl)benzyle¹³⁴. Déprotoné avec le naphthalène potassium, ce dernier sert d'amorceur pour la polymérisation de l'EO puis est déprotégé par un traitement acide (HCl) pour former un groupement benzaldéhyde (Schéma I.42).

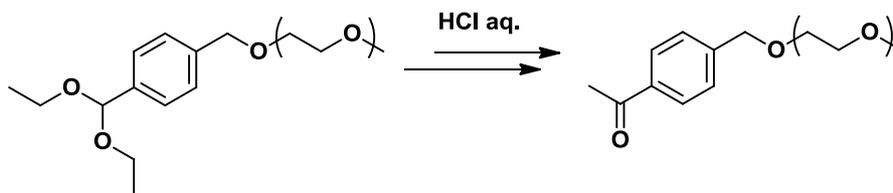


Schéma I.42 : Déprotection du groupe benzyl-acétal en milieu acide

Le groupe aldéhyde est capable de réagir avec des fonctions amine primaires sous conditions physiologiques ($\text{pH} \approx 7,4$) générant des liaisons imines stables ($-\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_4-$).

Des fonctions carboxylique ont également été introduites à partir des fonctions hydroxyle terminales¹³⁶. Cette dernière est oxydée avec le réactif de Jones préparé à partir de CrO_3 et d'acide sulfurique H_2SO_4 . Comme pour les fonctions aldéhyde, les fonctions carboxylique présentent l'intérêt de pouvoir interagir avec des biomolécules, telles que les protéines, les peptides et peuvent donc être utilisés dans les systèmes de transport et de relargage de principes actifs, etc. La fonctionnalisation se fait sur des poly(oxyde d'éthylène)s commerciaux de faibles masses molaires. La même équipe a synthétisé des PEO avec d'autres fonctions réactives. L'introduction de fonctions époxyde en extrémité de chaîne

est obtenue par réaction d'addition entre le groupement hydroxyle terminal et l'épichlorohydrine.

Rokicki a synthétisé des polyéthers hyperbranchés comportant des fonctions carbonate aux extrémités des branches¹³⁵. Les fonctions carbonate ont été introduites après la préparation de polyglycidol hyperramifié par addition de carbonate de diméthyle en présence de carbonate de sodium.

Connu pour ses qualités de résistance au feu, des groupements possédant des atomes de phosphore ont été introduits dans des chaînes de polyéthers. L'acrylate de 2-diéthylphosphono-éthyl, préparé au préalable, réagit avec les groupements alcool des copolymères à blocs poly(oxyde d'éthylène-b-glycidol) de manière quantitative, pendant plusieurs jours, Schéma I.43. Les groupements peuvent être transformés en fonctions carboxylique (-COOH) ou phosphonate (-PO(OH)₂) après hydrolyse ou désalkylation¹³⁸. Ces polymères sont également d'excellents agents complexants.

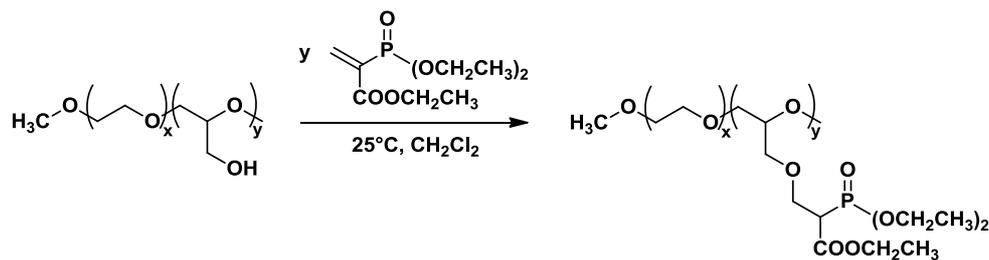


Schéma I.43 : Addition d'acrylate de 2-diéthyl phosphono-éthyle sur des copolymères P(EO-co-glycidol)

Très récemment, Keul et Moeller¹³⁹ ont également fonctionnalisé des polyglycidols par des fonctions diéthyl vinyl phosphonate par réaction de Michael (Schéma I.44).

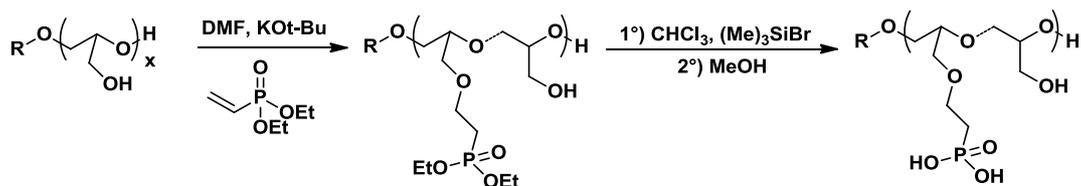


Schéma I.44 : Synthèse de polyglycidol possédant des groupes acide phosphonique pendants

Par la suite, des amorceurs fonctionnels ont été utilisés tels que NBu_4N_3 pour obtenir des α -azido, ω -hydroxypolyéthers¹³⁷ jusqu'à 30 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec une distribution étroite des masses molaires. Cette dernière, développée au LCPO, permet d'accéder à des polyéthers réactifs. Matyjaszewski a par exemple utilisé cette méthode pour synthétiser des PEO fonctionnalisés par des groupements azoture pour former des étoiles capables de réagir suivant le couplage de Huisgen¹⁴⁰.

Certaines fonctions peuvent être introduites de manière directe, c'est-à-dire en utilisant un époxyde fonctionnel commercial. Le méthacrylate de glycidyle s'avère particulièrement intéressant en raison de sa fonction méthacrylate. Seule une polymérisation cationique a permis d'obtenir des oligoéthers porteurs de fonctions méthacrylate pendantes¹⁴¹. A partir du système sel d'ammonium/triisobutylaluminium, des poly(éther méthacrylate de glycidyle)s ayant des masses molaires jusqu'à 20 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ont été synthétisés de manière contrôlée³³. La polymérisation se fait exclusivement par ouverture du cycle époxyde et les polyéthers porteurs de fonctions méthacrylate pendantes peuvent trouver des applications dans le domaine des résines époxyde, des supports réactifs ou encore en tant que biomolécules.

En conclusion, la richesse de la chimie a permis de préparer de nombreux (co)polyéthers fonctionnels avec des groupements terminaux ou pendants, de manière directe ou indirecte. Il reste encore cependant des obstacles relatifs à l'obtention de polymères fonctionnels contrôlés de plus fortes masses molaires et des temps de polymérisation courts.

III. UTILISATION DE RESSOURCES RENOUVELABLES EN TANT QUE PRECURSEURS DE MATERIAUX - POLYMERES

De nombreux travaux de recherche sont aujourd'hui menés sur l'utilisation de produits renouvelables pour remplacer, partiellement ou totalement, les matières premières d'origine fossile^{140, 142}. L'intérêt des ressources renouvelables est lié au respect de l'environnement, à la diminution considérable des énergies fossiles, aux réglementations de plus en plus strictes et également à leur abondance, leur diversité et leur prix attractif. La

notion de développement durable (« Sustainable Development ») a été établie en 1992 durant la Conférence des Nations Unies sur l'Environnement et le Développement à Rio de Janeiro^{143, 144}. Durant ces dernières années, un véritable effort a été fait pour se tourner vers une chimie plus verte, laquelle se définissant selon douze principes¹⁴⁵, pour respecter l'Homme et son Environnement. De multiples ressources renouvelables non-comestibles sont disponibles : le glycérol, sous-produit de la transestérification des acides gras qui sont également des ressources naturelles, les dérivés du pin, les polysaccharides, les polyphénols, etc¹⁴⁶. Cette liste étant loin d'être exhaustive, nous nous attacherons à développer les ressources les plus abondantes ainsi que celles qui nous ont plus particulièrement intéressées durant ce projet, à savoir le glycérol et la colophane.

1. Le glycérol

Le glycérol est un sous-produit majeur de la production de biodiesel (réaction de transestérification et plus particulièrement de méthanolyse, Schéma I.45) et est également préparé lors de la réaction de saponification des corps gras.

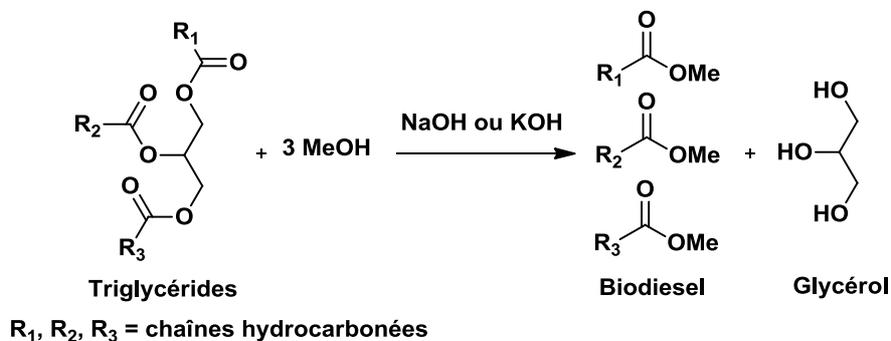


Schéma I.45 : Réaction de production du biodiesel par transestérification

La demande accrue en biodiesel entraîne une hausse de la production de glycérol en tant que produit secondaire. Pour une tonne d'huile estérifiée, 0,1 tonne de glycérol est obtenue. En 2005, 385 000 tonnes de glycérol étaient produites¹⁴⁷. Actuellement utilisé dans le domaine pharmaceutique, de la cosmétique, des produits de soin, de l'alimentation animale, des peintures, des revêtements, mais en faibles quantités, l'excès de glycérol ne demande qu'à

être valorisé et est en train de devenir une ressource renouvelable incontournable de très bon marché pour le secteur de la chimie.

Le glycérol est une molécule multifonctionnelle possédant trois groupements hydroxyle et pouvant être utilisée en tant que « solvant vert »¹⁴⁸. Le glycérol constitue une véritable plateforme pour être fonctionnalisé, oligomérisé ou servir de réactifs (Schéma I.46).

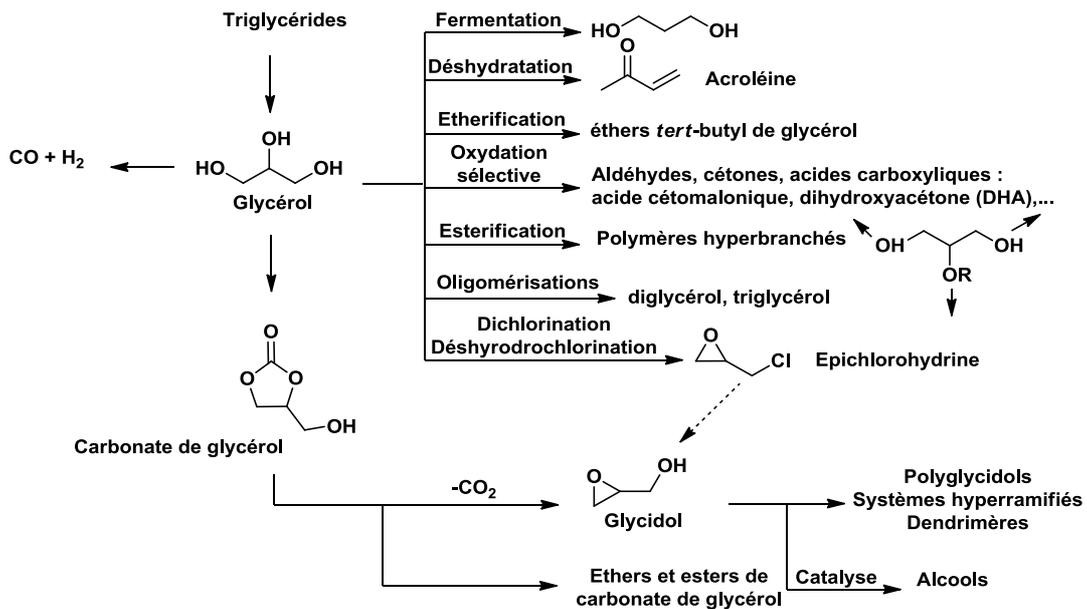


Schéma I.46 : Le glycérol : plateforme pour la préparation de nombreux produits¹⁴⁹

Plusieurs voies réactionnelles peuvent être empruntées pour la synthèse de produits à plus haute valeur ajoutée. Quelques voies vont être développées ci-dessous.

a. Réactions d'oxydations

L'oxydation du glycérol conduit à un nombre important de produits à différents états d'oxydation : aldéhydes, cétones et acides carboxyliques (Schéma I.47). Les catalyseurs à base de platine et de palladium sont les plus fréquemment retenus, les catalyseurs à base d'or sont également employés mais économiquement limitant^{150, 151}.

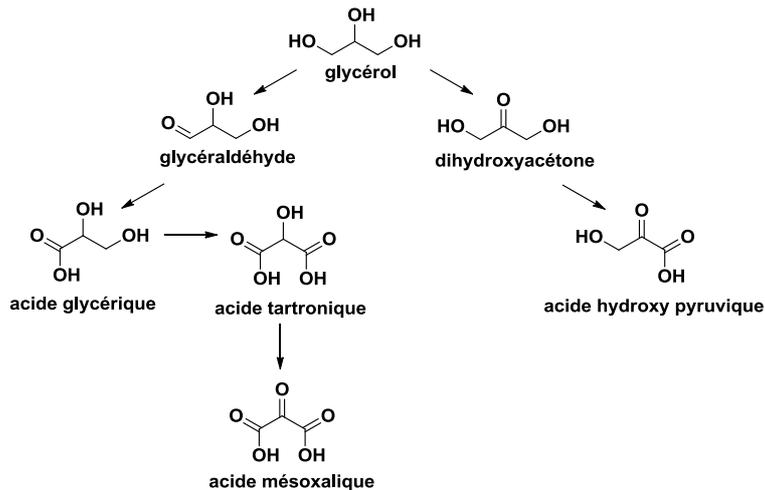


Schéma I.47 : Produits issus de l'oxydation du glycérol

Ces composés sont essentiellement utilisés dans le domaine des produits de soin (adouccissants, antibiotiques,...) et peuvent également être polymérisés pour préparer principalement des polyols.

b. La télomérisation

Une autre voie menant à des composés polymérisables est la télomérisation c'est-à-dire l'oligomérisation d'un diène, le 1,3-butadiène, le plus souvent, avec un nucléophile, le glycérol (Schéma I.48). La télomérisation du butadiène en présence de palladium conduit à la formation de dimères¹⁵².

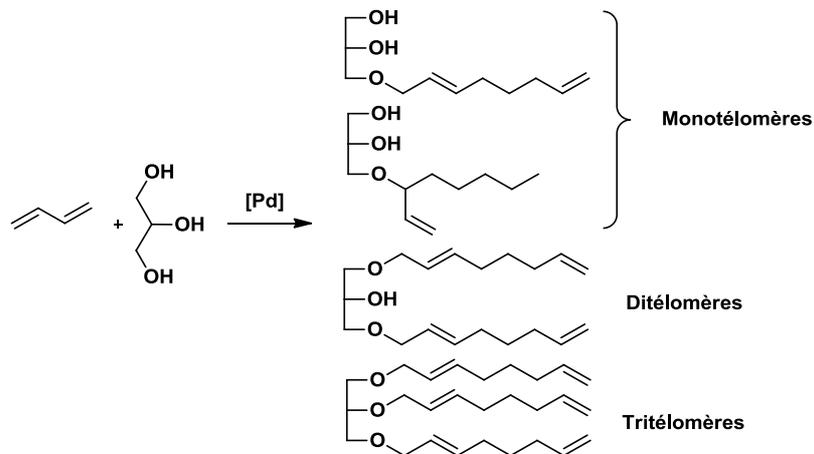


Schéma I.48 : Télomérisation du 1,3-butadiène et du glycérol

Après avoir été hydrogénés, les monotélomères trouvent des applications dans le domaine des détergents, des émulsifiants,... Comme précédemment, il s'agit d'une réaction en milieu hétérogène catalysé au palladium ; en 250 heures, plus de 80% de monotélomères sont préparés. Le glycérol non consommé et le catalyseur sont recyclés. Behr et Leschinski¹⁵³ ont développé une usine pour produire sélectivement ce produit.

c. Le carbonate de glycérol

Le carbonate de glycérol, très intéressant chimiquement en raison de ces sites électrophiles et de la fonction alcool, est préparé à partir du glycérol. Il est extrêmement utilisé dans le domaine des mousses polyuréthanes, des tensioactifs, de la synthèse des polymères hyperramifiés, etc¹⁵⁴⁻¹⁵⁶. Au départ, le carbonate de glycérol était synthétisé à partir du glycérol et du phosgène avec des catalyseurs basiques (pyridine, NaOH, Na₂CO₃,...). Des voies moins toxiques, plus «verte » ont été développées depuis :

- Réaction du glycérol avec CO et H₂ en présence de CuCl¹⁵⁷
- Réaction entre le glycérol et un carbonate organique cyclique en particulier carbonate d'éthylène ou de propylène en présence d'un catalyseur solide comportant des sites basiques (des résines macroporeuses anioniques bicarbonatées ou hydroxylées ou des zéolites)¹⁵⁸
- Réaction entre l'urée et le glycérol chauffée entre 90 et 220°C en présence d'un catalyseur portant des sites acides de Lewis¹⁵⁹ (Schéma I.49).

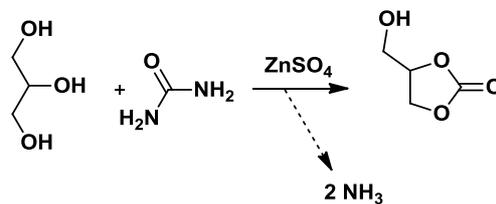


Schéma I.49 : Synthèse du carbonate de glycérol à partir du glycérol et de l'urée

Plus récemment, une voie à partir du glycérol, du CO₂ en conditions supercritiques et un catalyseur à base d'étain ou de cérium a été reportée¹⁶⁰.

d. L'épichlorohydrine

Le glycérol conduit également à la préparation d'un éther cyclique très utilisé en polymérisation : l'épichlorohydrine. La méthode de préparation traditionnelle de ce monomère consiste à utiliser un mélange de 1,2 et 1,3-dichlorohydrine obtenu à partir du propylène. La 1,2-dichlorohydrine est moins réactive ce qui entraîne de nombreux produits secondaires lors de la préparation de l'épichlorohydrine¹⁶¹. Préparée à partir du glycérol, le nombre de produits secondaires diminue car la quantité d'isomères 1,2-dichlorohydrine est abaissée¹⁶² (Schéma I.50).

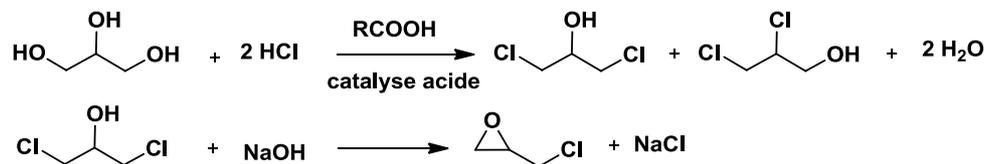


Schéma I.50 : Conversion du glycérol en épichlorohydrine

La société Solvay a développé une usine de production d'épichlorohydrine à partir du glycérol, les résidus chlorés et l'utilisation d'eau sont réduits de 90% par rapport au procédé traditionnel¹⁶³.

2. Les acides gras

Les huiles (et graisses) végétales et animales constituent la plus importante ressource renouvelable qui puisse alimenter le secteur chimique comme en témoigne le nombre considérable de publications existant sur ce sujet et la production annuelle (144 millions de tonnes). Ces ressources sont des triglycérides conduisant à la formation d'esters ou d'acides gras et au glycérol (Schéma I.51).

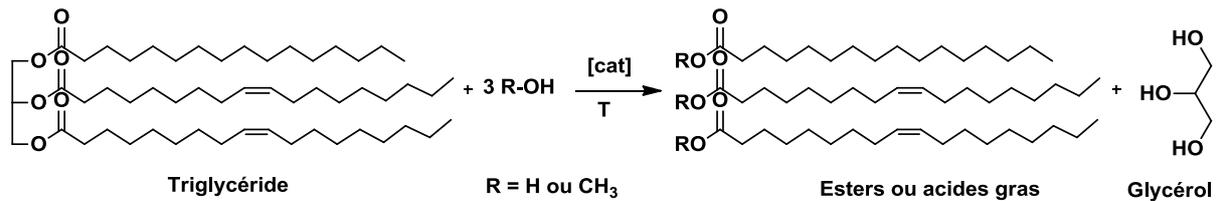


Schéma I.51 : Réactions d'hydrolyse ou d'estérification d'un triglycéride

La composition des triglycérides varie selon les espèces végétales et animales utilisées. Les esters/acides gras diffèrent dans la longueur de la chaîne, le nombre et la position des doubles liaisons, les sites chimiquement modifiables sont l'acide (ou l'ester) terminal et les doubles liaisons.

Nous développerons ici les modifications chimiques les plus utilisées qui ont été faites sur les esters d'acides gras pour obtenir des précurseurs de matériaux, les polyuréthanes et les résines époxyde essentiellement.

a. Réaction d'époxydation

L'époxydation des huiles a été largement décrite dans la littérature^{164, 165}. La réaction se fait traditionnellement en présence de peroxyde d'hydrogène ou de peracide. Les huiles époxydées sont majoritairement utilisées en tant que plastifiant ou stabilisant dans le PVC, les peintures, les revêtements¹⁶⁶, mais peuvent également servir dans le domaine des résines époxyde malgré le fait que les températures de transition vitreuse des réseaux obtenus soient plus basses que les résines actuelles formulées à partir du diglycidyl éther de bisphénol A¹⁶⁷.

L'insertion d'un groupement époxyde ouvre la voie à de multiples réactions de fonctionnalisations, ouverture de cycle par hydrolyse conduisant à des polyols utilisés pour des applications polyuréthanes^{168, 169}, ouverture de cycle pour l'insertion de fonction amine, formation d'épisulfide ou d'aziridine par traitement avec le diméthylthioformamide ou l'azoture de sodium respectivement¹⁴². Ces derniers composés trouvent essentiellement leurs applications dans le domaine des produits bioactifs ou des lubrifiants. Les acides gras sont largement utilisés pour la préparation de polyuréthanes, qu'ils soient sous forme hydroxylés

pour réagir avec des isocyanates ou sous forme cyclo-carbonatés pour réagir avec des amines¹⁷⁰. Cette dernière approche est très intéressante d'un point de vue environnemental car elle ne requiert pas d'isocyanate pour la préparation de poly(hydroxyuréthane)s. En effet, les fonctions époxyde et le dioxyde de carbone réagissent très facilement dans des conditions faciles à mettre en œuvre ($P_{CO_2}=1\text{bar}$, catalyseurs halogénés, températures d'environ 100°C) pour conduire aux cyclo-carbonates¹⁷¹⁻¹⁷⁵ (Schéma I.52).

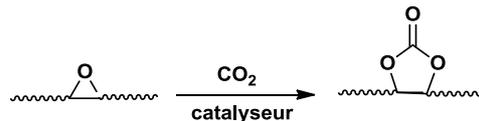


Schéma I.52 : Formation de cyclo-carbonate à partir d'époxyde en présence de CO_2

Cette chimie se déroulant des conditions douces a été appliquée aux acides gras¹⁷⁶⁻¹⁷⁹ pour préparer des poly(hydroxyuréthane)s (Schéma I.53).

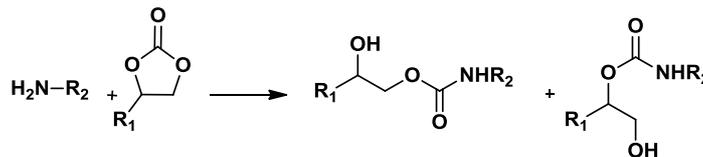


Schéma I.53 : Réaction entre un carbonate cyclique et une diamine

b. Réactions de métathèse

La présence des doubles liaisons permet également de réaliser des réactions de métathèse. Deux principaux types de réaction sont décrits :

- l'homométathèse (« self metathesis ») c'est à dire la réaction de métathèse entre deux molécules d'oléfine (Schéma I.54 (a))
- la métathèse croisée (« cross-metathesis ») entre deux molécules différentes, ici une oléfine, et l'éthylène le plus souvent (Schéma I.54 (b))

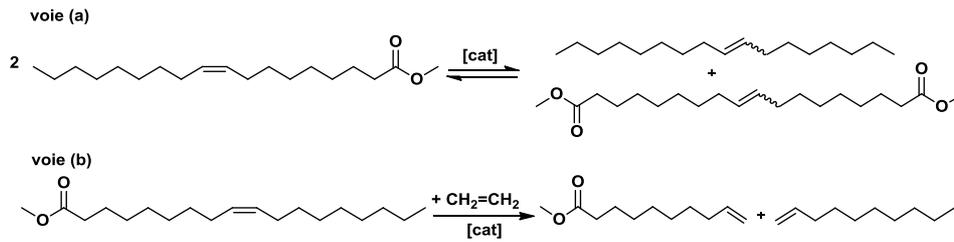


Schéma I.54 : Réactions d'homométhathèse (voie a) et de méthathèse croisée avec l'éthylène (voie b)¹⁸⁰

La métathèse peut être réalisée en présence d'une grande variété de catalyseurs à base de tungstène, de molybdène, de rhénium et de ruthénium (métaux de transition des groupes IVA à VIII) en phase homogène ou hétérogène (Schéma I.55).

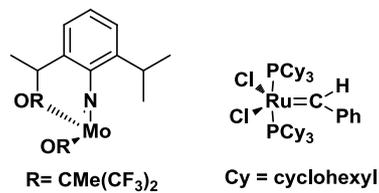


Schéma I.55 : Catalyseurs couramment utilisés dans les réactions de méthathèse d'esters gras

Les premières réactions de métathèse d'esters gras ont été décrites en 1972 par Van Dam¹⁸¹. Il s'agissait d'une homométhathèse de l'oléate de méthyle en présence de WCl₆(CH₃)₄. Obtenus en quantité équimolaire, les produits de la réaction étaient du 9-octadécène et le diméthyl ester de l'acide 9-octadécène-dioïque (Schéma I.56).

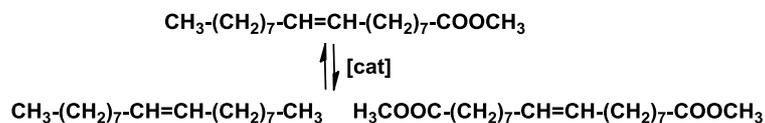


Schéma I.56 : Homométhathèse de l'oléate de méthyle

Les mécanismes de la métathèse des esters/acides gras ont ensuite été détaillés par Boelhouwer¹⁸². Les catalyseurs à base de tungstène étant extrêmement sensibles à l'oxygène et l'humidité, ils ont été par la suite remplacés par des catalyseurs de Grubbs^{183, 184}. La métathèse a permis à Warwel et al.^{185, 186} et Larock¹⁸⁷ de préparer des composés fonctionnels.

c. Réaction de thiol-ène

Les doubles liaisons ont également été utilisées dans des réactions de thiol-ène pour l'introduction de composés fonctionnels. L'intérêt de cette réaction est dû aux temps courts de réaction, aux rendements élevés, aux conditions faciles et douces. Le schéma général de la réaction est présenté Schéma I.57 :



Schéma I.57 : Addition d'un composé thiolé sur une double liaison

Des réactions secondaires sont souvent mentionnées. Le couplage entre deux espèces radicalaires thiolées (RS^\bullet) ou deux chaînes radicalaires ($\text{RS-CH}_2\text{CH}_2^\bullet$)¹⁸⁸.

La thiol-ène permet de préparer une large gamme de précurseurs possédant des fonctionnalités différentes suivant le thiol utilisé et des propriétés modulables suivant l'acide gras employé. Il existe de très nombreux exemples dans la littérature, nous détaillerons seulement un exemple qui regroupe à la fois la polymérisation et la post-fonctionnalisation.

Le couplage thiol-ène a été utilisé par Lligadas¹⁸⁹ pour polymériser l'allyl ester de l'acide 10-undécanoïque (UDA) en présence d'un dithiol, et d'un thiol fonctionnel pour insérer des fonctions aux extrémités de chaîne (Schéma I.58).

L'UDA est introduit en excès par rapport au dithiol afin de s'assurer d'avoir la terminaison éthylénique. Pour fonctionnaliser les extrémités des chaînes par des fonctions hydroxyle, le mercaptoéthanol est ensuite utilisé. Des chaînes dihydroxytéléchéliques jusqu'à 4 000 g.mol⁻¹ ont ainsi été préparées. Les températures de transition vitreuse sont comprises entre -54 et -60°C. Ces polymères constituent d'importants précurseurs pour les réactions de polycondensation et également pour la synthèse de polyuréthanes.

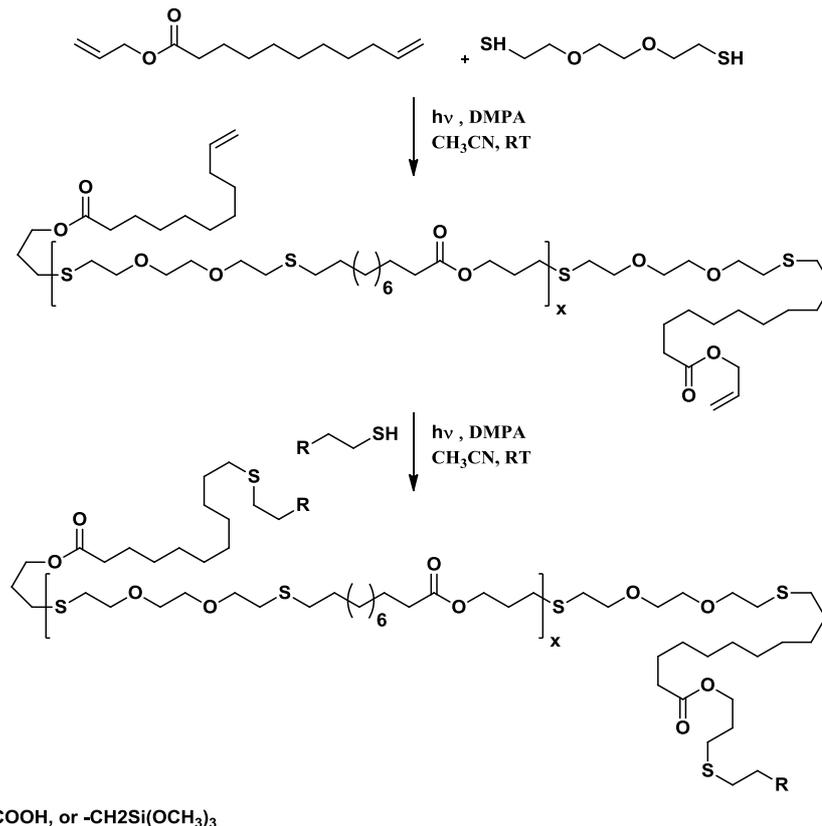


Schéma I.58 : Préparation de polymères téléchéliques à partir d'acides gras via deux réactions de thio-lène consécutives

3. La colophane

La colophane est un matériau résineux solide obtenu à partir de la distillation d'une oléorésine provenant des pins mais elle peut aussi être récupérée comme sous-produit de la fabrication du papier en tant que colophane de tall oil du procédé Kraft. La colophane est composée à 90% d'acides résiniques comprenant de nombreux isomères, d'acides gras (<2.5%) et de composés neutres (5 à 10%). Les acides résiniques sont formés d'un groupe abiétique (70 à 80 %), d'un groupe primaire (10 à 20%) et d'un groupe déhydroabiétique. Le groupe abiétique comprend à son tour l'acide abiétique (35 à 40%) et ses isomères (Schéma I.59). Les pourcentages varient légèrement suivant l'origine de la colophane.

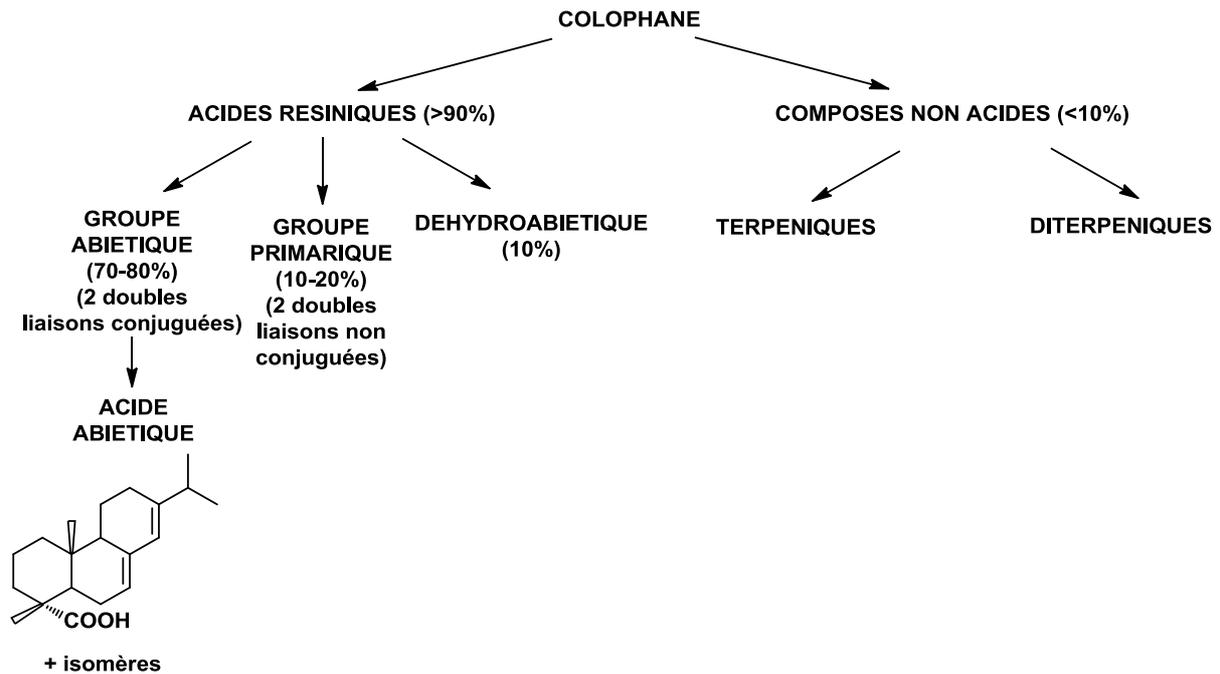


Schéma I.59 : Composition de la colophane

Nous développerons dans cette partie, les travaux réalisés sur l'acide abiétique et ses isomères et les domaines dans lesquels cet acide ou ses dérivés trouvent une application dans les matériaux de type résine ou en tant que précurseur de polymères.

L'acide abiétique est caractérisé par une partie hydrophobe correspondant aux trois cycles qui apportent également une certaine rigidité (deux ayant une insaturation) et une partie hydrophile caractérisée par la présence de la fonction acide carboxylique. Ces deux sites présentent un grand intérêt pour la fonctionnalisation.

a. Synthèse de précurseurs fonctionnels

De nombreuses modifications chimiques ont été élaborées sur l'acide abiétique et ses isomères : oxydations notamment, conversion de la double liaison en fonctions époxyde, alcool, acide carboxylique, etc, amidifications, estérifications¹⁹⁰⁻¹⁹². Les molécules ainsi fonctionnalisées ont ensuite été utilisées dans des secteurs extrêmement variés : médical,

cosmétique, encres, adhésifs, etc. De nombreux précurseurs fonctionnels basés sur cette structure rigide l'acide abiétique et de ses isomères ont également été préparés afin de préparer des résines^{193, 194, 195} ou encore des polyuréthanes à partir de diols¹⁹⁶. La plupart sont basés sur les structures détaillées ci-dessous.

De nombreux précurseurs réactifs à base d'acide abiétique sont préparés par réaction de Diels-Alder avec l'anhydride maléique (Schéma I.60)^{197, 198}.

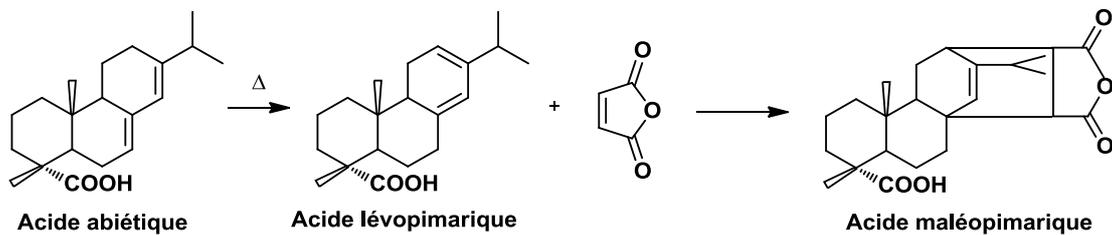


Schéma I.60 : Réaction de Diels-Alder entre l'acide abiétique et l'anhydride maléique

La réaction de Diels-Alder est faite uniquement avec un isomère de l'acide abiétique, l'acide lévopimarique qui lui seul peut conduire au produit de la réaction¹⁹⁹. Avec une température et sans ajout de solvant, ni de catalyseur, l'acide abiétique et ses isomères s'isomérisent en acide lévopimarique (180°C pendant 3 heures). La réaction de Diels-Alder s'effectue en présence de catalyseurs tels que l'acide para-toluène sulfonique, l'hydroquinone, H₃PO₄ avec des rendements supérieurs à 90%.

La forme estérifiée du groupe carboxylique est également utilisée. Pour cela, l'estérification est réalisée à température ambiante en présence de CH₃I et K₂CO₃ et se déroule avant l'addition d'anhydride maléique¹⁹⁹. Le produit formé est alors nommé maléopimarate de méthyle.

Bicu²⁰⁰ a utilisé l'acide acrylique et l'anhydride maléique. L'ajout de triéthylènetétramine conduit à la formation de polyamides et de poly(amide-imide)s (Schéma I.61).

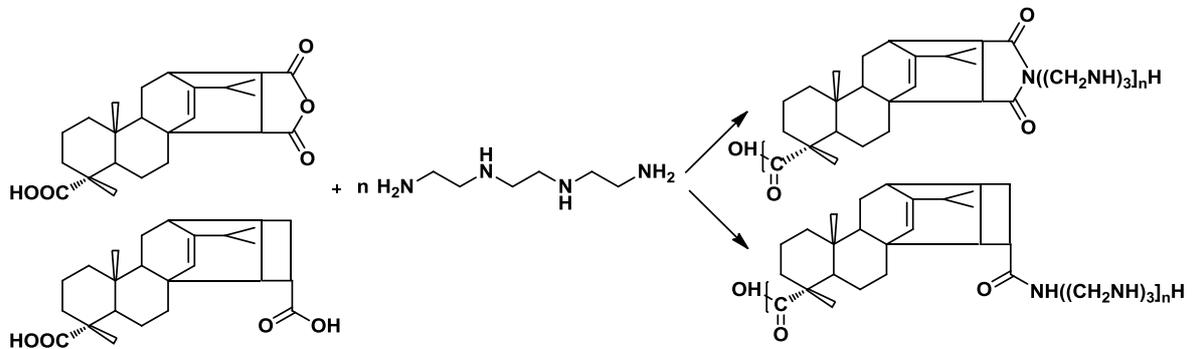


Schéma I.61 : Condensation de l'acide maléopimarique et de l'acide acrylopimarique avec la triéthylènetétramine

La polycondensation est effectuée à 150°C en réalisant un ajout lent du composé dérivé de l'acide abiétique. Les polymères obtenus possèdent une masse molaire entre 3 400 et 3 700 g.mol⁻¹ (n=6 ou 7). Les amines secondaires de la chaîne sont ensuite substituées par l'épichlorohydrine permettant d'introduire des atomes de chlore latéraux servant de site de fonctionnalisation, notamment pour l'introduction de groupements hydroxyle. Le séchage des polymères conduit à la formation de films réticulés. La présence des fonctions hydroxyle due à l'ajout de l'épichlorohydrine augmente la stabilité thermique des polymères.

Cette même équipe a synthétisé des dérivés cétone diacide qui ont ensuite été polycondensés²⁰¹ (Schéma I.62). Ces polymères sont d'excellent tackifiant utilisable dans les adhésifs.

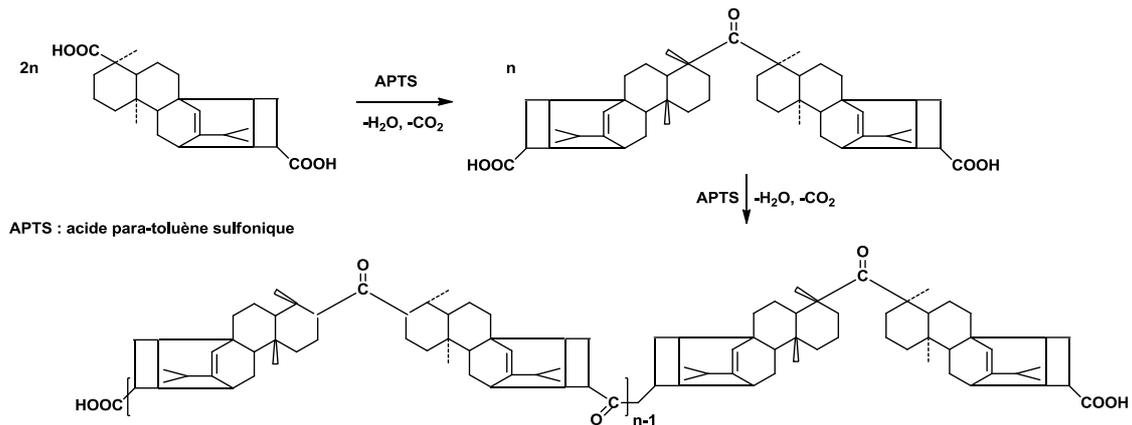


Schéma I.62 : Polycondensation de l'acide acrylopimarique

Plus récemment, des monomères ont été synthésés par réaction entre l'acide acrylopimarique et le carbonate de glycérol. Des polyesters²⁰² possédant des températures de fusion de l'ordre de 160-180°C et de transition vitreuse entre 107 et 118°C ont été préparés (Schéma I.63) par polycondensation avec le carbonate d'éthylène.

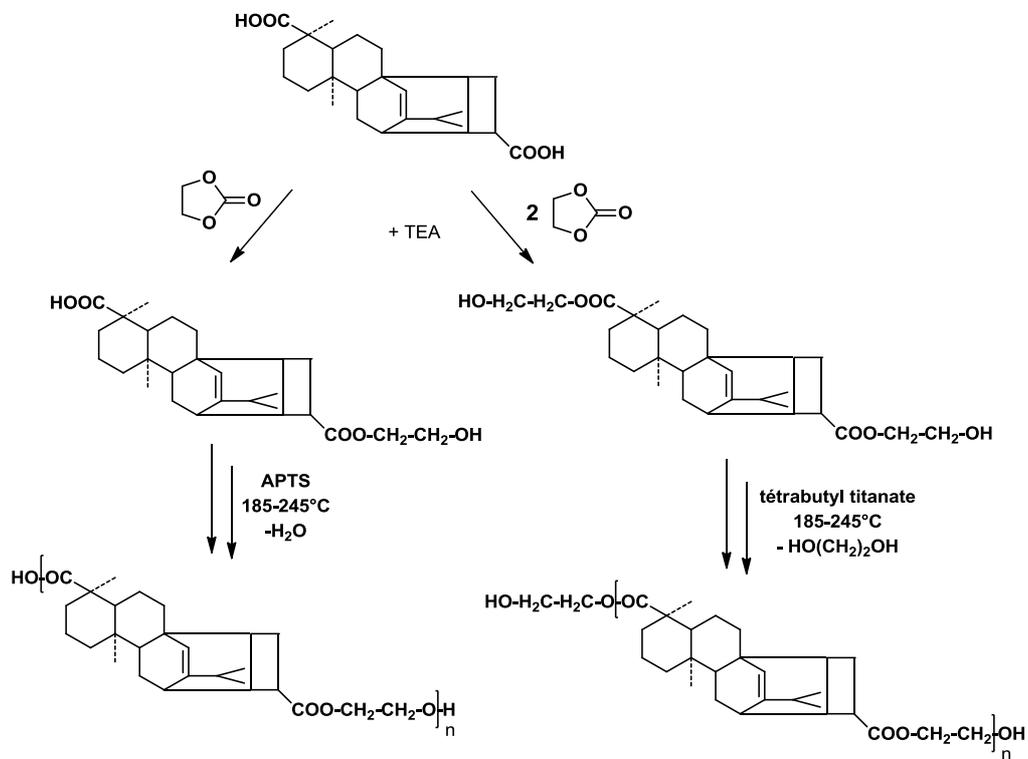


Schéma I.63 : Synthèse de polyesters à partir de l'acide acrylopimarique

Les mêmes précurseurs ont été utilisés par Atta¹⁹⁷ pour préparer des résines polyester vinyliques par réaction avec l'éthylène glycol puis avec l'épichlorohydrine en présence de NaOH. Après addition d'acide acrylique ou méthacrylique sur ces dérivés époxydés, les résines polyester vinyliques sont obtenues (Schéma I.64).

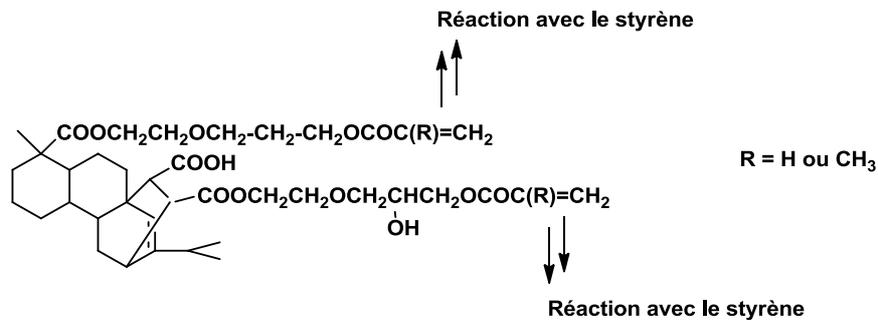


Schéma I.64 : Structure des résines polyester vinyliques obtenues à partir de l'acide maléopimarique

Les résines réticulées après addition de styrène présentent des températures de transition vitreuse élevées comprises entre 71 et 95°C.

Des polyesters servant de durcisseur pour les résines époxyde²⁰³ (Schéma I.65 (a)) et des précurseurs époxyde tétra-fonctionnels ont été synthétisés²⁰⁴ (Schéma I.65 (b)).

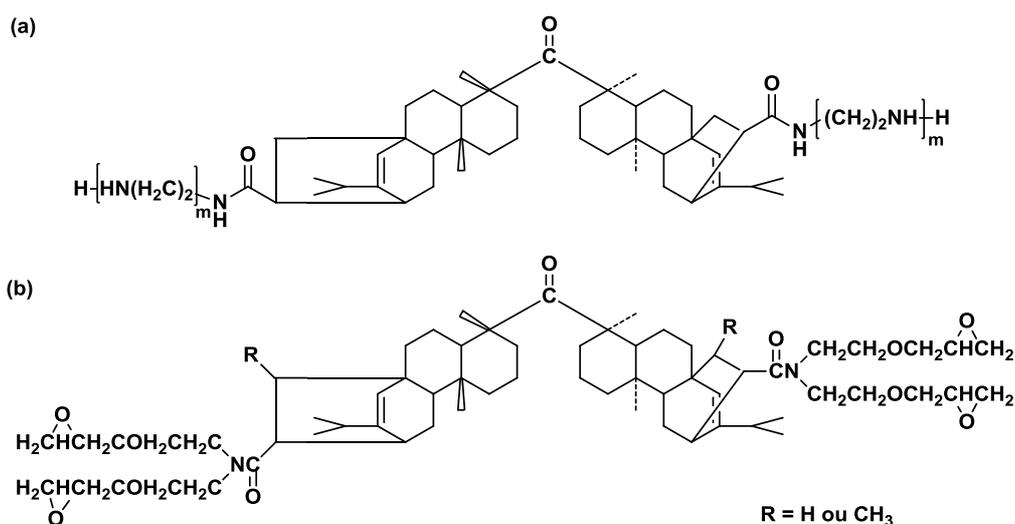


Schéma I.65 : Structures de poly(amide-imide) et de résines époxydes tétra-fonctionnelles

b. Polymérisations

Dans les exemples précédents, l'acide abiétique ou ses isomères modifiés sont utilisés en tant qu'additif ou comme précurseur pour des réactions de polycondensation ou polyaddition. Il n'existe que peu d'exemples dans la littérature dans lequel ce composé est polymérisé. Un dérivé de l'acide abiétique, l'acide déhydroabiétique, a néanmoins été estérifié par l'acrylate de 2-hydroxyéthyle pour obtenir un monomère acrylique polymérisable en masse par voie radicalaire en présence d'AIBN (Schéma I.66).

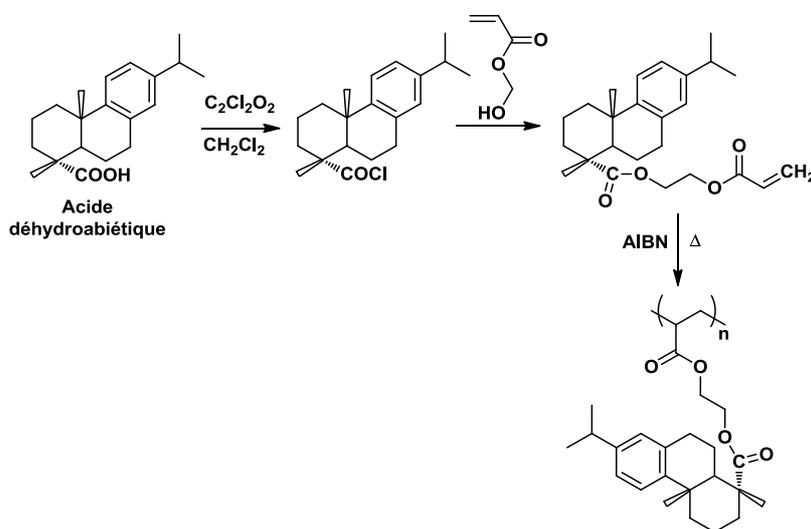


Schéma I.66 : Synthèse et polymérisation par voie radicalaire de l'acide déhydroabiétique

Les masses molaires des polymères obtenus sont inférieures à $5\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspondant à une moyenne de 16 unités par chaîne. Par la suite, d'autres acrylates et méthacrylates de l'acide déhydroabiétique ont été préparés et polymérisés de la même manière²⁰⁵. Les masses molaires les plus élevées ont été obtenues avec le méthacrylate d'éthyle par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP). Les polymères atteignent des masses molaires de $36\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec une dispersité de 1,6. Ces mêmes polymères possèdent une température de transition vitreuse d'environ 90°C . De même des copolymères à blocs à base d'acide éthyl acrylate déhydroabiétique et de caprolactone ont pu être préparés par ROP et ATRP²⁰⁶.

4. Autres ressources renouvelables

Parmi les ressources renouvelables et abondantes se trouvent également les polysaccharides parmi lesquels la cellulose, qui joue un rôle de premier plan. Ce polymère, qui peut atteindre une masse molaire de $15\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, est présent dans le bois et l'amidon des végétaux^{207, 208}.

Les dérivés de la cellulose sont aussi bien utilisés dans le domaine médical pour la libération contrôlée des principes actifs, alimentaire (cellophane) que celui des matériaux (papiers) grâce à leurs propriétés de biocompatibilité et de résistance aux dégradations physiques et chimiques. Moins résistant aux dégradations, l'amidon est aussi largement employé dans le domaine des emballages, des produits d'hygiène et alimentaires. De structure similaire, la chitine et le chitosan, jouent un rôle important dans les applications médicales, notamment en raison de leurs fonctions amide latérales²⁰⁹ (Schéma I.67).

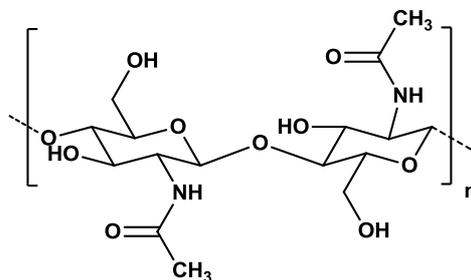


Schéma I.67 : Structure de la chitine

Du fait du nombre important de fonctions hydroxyle, les polyphénols tels que les tannins et la lignine sont utilisés dans des applications médicales, cosmétiques, adhésives et filmogènes^{210, 211}. Parmi les nombreux polyphénols, se trouvent des molécules plus simples comme les flavonoïdes. Les flavonoïdes possèdent un squelette de base à quinze atomes de carbone constitué de deux cycles en C6 (A et B) reliés par une chaîne en C3 (schéma I.68).

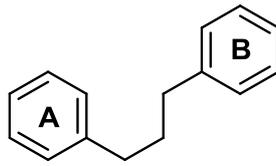


Schéma I.68 : Squelette de base des flavonoïdes

La catéchine et ses dérivés sont souvent utilisés de façon exploratoire pour substituer la DGEBA (Schéma I.69)²¹². Des éthers glycidiques de la catéchine peuvent être préparés par réaction avec l'épichlorohydrine et utilisés en tant que précurseurs de résines époxyde.

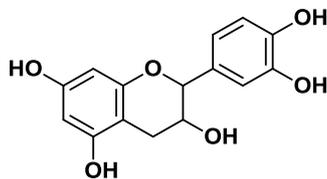


Schéma I.69 : Structure de la catéchine

La nature met à disposition un nombre très important de molécules, d'oligomères, de polymères pouvant être utilisés pour développer une chimie nouvelle. La liste des ressources renouvelables trouvant un intérêt dans le domaine de l'élaboration de matériaux-polymères est déjà bien pourvue mais reste très largement incomplète. Dans ce chapitre, nous avons présenté les plus abondantes ainsi que celles qui nous ont intéressées dans ce projet. La biomasse offre la possibilité de préparer des matériaux avec des propriétés très différentes. Bien que de nombreux travaux de recherche aient déjà été effectués dans ce domaine, de nombreux efforts restent à faire pour pouvoir remplacer les polymères d'origine fossile par des polymères plus « verts » issus de ressources renouvelables.

CONCLUSION :

De nombreux travaux ont été réalisés sur la polymérisation anionique des époxydes afin d'obtenir des polyéthers de masses molaires contrôlées ainsi que sur leur fonctionnalisation. Néanmoins l'obtention de polyéthers issus de ressources renouvelables à base d'un système totalement organique ainsi qu'une fonctionnalisation bien définie suscitent aujourd'hui un intérêt croissant. Les pressions réglementaires de plus en plus fortes dans l'industrie chimique ainsi que l'épuisement des ressources fossiles conduisent à développer des systèmes catalytiques organiques et à valoriser les composés issus de la biomasse.

REFERENCES :

- (1) Levene, P. A.; Walti, A. *J. Biol. Chem.* **1927**, 75, 325-336.
- (2) Pierre, L. E. S.; Price, C. C. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78, (14), 3432-3436.
- (3) Price, C. C.; Carmelite, D. D. *Journal of the American Chemical Society* **1966**, 88, (17), 4039-4044.
- (4) Vandenberg, E. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1960**, 47, 486-488.
- (5) Stolarzewicz, A. *Die Makromolekulare Chemie* **1986**, 187, (4), 745-752.
- (6) Price, C. C.; Akkapeddi, M. K. *Journal of the American Chemical Society* **1972**, 94, (11), 3972-3975.
- (7) Allgaier, J.; Willbold, S.; Chang, T. *Macromolecules* **2007**, 40, (3), 518-525.
- (8) Stolarzewicz, A.; Neugebauer, D. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, 199, (2), 175-177.
- (9) Ding, J.; Price, C.; Booth, C. *European Polymer Journal* **1991**, 27, (9), 891-894.
- (10) Ding, J.; Heatley, F.; Price, C.; Booth, C. *European Polymer Journal* **1991**, 27, (9), 895-899.
- (11) Stolarzewicz, A.; Neugebauer, D.; Grobelny, Z. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, 196, (4), 1295-1300.
- (12) Stolarzewicz, A.; Neugebauer, D.; Grobelny, Z. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, 196, (4), 1301-1306.
- (13) Stolarzewicz, A.; Neugebauer, D.; Grobelny, J. *Macromolecular Rapid Communications* **1996**, 17, (11), 787-793.
- (14) Stolarzewicz, A.; Neugebauer, D. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, 200, (11), 2467-2470.
- (15) Inoue, S.; Sugimoto, H.; Aida, T. *Macromolecular Symposia* **1996**, 101, 11-18.
- (16) Kuroki, M.; Watanabe, T.; Aida, T.; Inoue, S. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, (15), 5903-5904.
- (17) Endo, M.; Aida, T.; Inoue, S. *Macromolecules* **1987**, 20, (12), 2982-2988.
- (18) Aida, T.; Inoue, S. *Macromolecules* **1981**, 14, (5), 1162-1166.
- (19) Aida, T.; Mizuta, R.; Yoshida, Y.; Inoue, S. *Makromol. Chem.* **1981**, 182, (4), 1073-1079.
- (20) Sugimoto, H.; Kawamura, C.; Kuroki, M.; Aida, T.; Inoue, S. *Macromolecules* **1994**, 27, (8), 2013-2018.
- (21) Akatsuka, M.; Aida, T.; Inoue, S. *Macromolecules* **1994**, 27, (10), 2820-2825.
- (22) Inoue, S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38, (16), 2861-2871.
- (23) Braune, W.; Okuda, J. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, 42, (1), 64-68.
- (24) Billouard, C.; Carlotti, S.; Desbois, P.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2004**, 37, (11), 4038-4043.
- (25) Carlotti, S.; Billouard, C.; Gautriaud, E.; Desbois, P.; Deffieux, A. *Macromolecular Symposia* **2005**, 226, 61-68.
- (26) Carlotti, S.; Desbois, P.; Billouard, C.; Deffieux, A. *Polymer International* **2006**, 55, (10), 1126-1131.
- (27) Desbois, P.; Deffieux, A.; Carlotti, S.; Billouard, C., WO patent 2004104068. **2004**.
- (28) Desbois, P.; Deffieux, A.; Carlotti, S.; Billouard, C., WO patent 2005044896. **2005**.
- (29) Labbé, A.; Carlotti, S.; Billouard, C.; Desbois, P.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2007**, 40, (22), 7842-7847.
- (30) Carlotti, S.; Labbé, A.; Rejsek, V.; Doutaz, S.; Gervais, M.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2008**, 41, (19), 7058-7062.
- (31) Gervais, M.; Brocas, A. L.; Cendejas, G.; Deffieux, A.; Carlotti, S. *Macromolecules* **2010**, 43, (4), 1778-1784.
- (32) Labbé, A.; Carlotti, S.; Deffieux, A.; Hirao, A. *Macromolecular Symposia* **2007**, 249-250, 392-397.

- (33) Labbé, A. I.; Brocas, A.-L.; Ibarboure, E.; Ishizone, T.; Hirao, A.; Deffieux, A.; Carlotti, S. p. *Macromolecules* **2011**, 44, (16), 6356-6364.
- (34) Rejsek, V.; Sauvanier, D.; Billouard, C.; Desbois, P.; Deffieux, A.; Carlotti, S. *Macromolecules* **2007**, 40, (18), 6510-6514.
- (35) Kamber, N. E.; Jeong, W.; Waymouth, R. M.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Hedrick, J. L. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (12), 5813-5840.
- (36) Berger, J.; Lohse, F. *European Polymer Journal* **1985**, 21, (5), 435-444.
- (37) Tanaka, Y. T., M.; Kakiuchi, H. *J. Macromol. Sci.* **1967**, 3, 471.
- (38) Dell'Erba, I. E.; Williams, R. J. J. *Polymer Engineering & Science* **2006**, 46, (3), 351-359.
- (39) Boileau, S.; Illy, N. *Progress in Polymer Science* 36, (9), 1132-1151.
- (40) Eßwein, B.; Steidl, N. M.; Möller, M. *Macromolecular Rapid Communications* **1996**, 17, (2), 143-148.
- (41) Eßwein, B.; Molenberg, A.; Möller, M. *Macromolecular Symposia* **1996**, 107, (1), 331-340.
- (42) Schlaad, H.; Kukula, H.; Rudloff, J.; Below, I. *Macromolecules* **2001**, 34, (13), 4302-4304.
- (43) Schmalz, H.; Lanzendörfer, M. G.; Abetz, V.; Müller, A. H. E. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204, (8), 1056-1071.
- (44) Rexin, O.; Mulhaupt, R. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40, (7), 864-873.
- (45) Rexin, O.; Mülhaupt, R. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204, (8), 1102-1109.
- (46) Toy, A. A.; Reinicke, S.; Müller, A. H. E.; Schmalz, H. *Macromolecules* **2007**, 40, (15), 5241-5244.
- (47) Hans, M.; Keul, H.; Moeller, M. *Polymer* **2009**, 50, (5), 1103-1108.
- (48) Förster, S.; Krämer, E. *Macromolecules* **1999**, 32, (8), 2783-2785.
- (49) Zhao, J.; Schlaad, H. *Macromolecules* **2011**, 44, (15), 5861-5864.
- (50) Zhao, J.; Mountrichas, G.; Zhang, G.; Pispas, S. *Macromolecules* **2009**, 42, (22), 8661-8668.
- (51) Zhao, J.; Zhang, G.; Pispas, S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48, (11), 2320-2328.
- (52) Herrmann, W. A. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, (8), 1290-1309.
- (53) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaï, F. P.; Bertrand, G. *Chemical Reviews* **1999**, 100, (1), 39-92.
- (54) Raynaud, J.; Ciolino, A.; Baceiredo, A.; Destarac, M.; Bonnette, F.; Kato, T.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, (29), 5390-5393.
- (55) Dove, A. P.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Culkin, D. A.; Hagberg, E. C.; Nyce, G. W.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Polymer* **2006**, 47, (11), 4018-4025.
- (56) Raynaud, J.; Absalon, C.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, (9), 3201-3209.
- (57) Raynaud, J.; Absalon, C.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Macromolecules* **2010**, 43, (6), 2814-2823.
- (58) Raynaud, J.; Ottou, W. N.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Chemical Communications* **2010**, 46, (18), 3203-3205.
- (59) Chattopadhyay, D. K.; Raju, K. V. S. N. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, (3), 352-418.
- (60) Wong Edward W, C., Development of a Biomedical Polyurethane. In *Urethane Chemistry and Applications*, American Chemical Society: **1981**; Vol. 172, pp 489-504.
- (61) de Lucas, A.; Rodríguez, L.; Pérez-Collado, M.; Sánchez, P.; Rodríguez, J. F. *Polymer International* **2002**, 51, (10), 1066-1071.
- (62) Sosnowski, S. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2008**, 46, (20), 6978-6982.
- (63) Hou, S.; Chaikof, E. L.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2003**, 36, (11), 3874-3881.
- (64) Taton, D.; Saule, M.; Logan, J.; Duran, R.; Hou, S.; Chaikof, E. L.; Gnanou, Y. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41, (11), 1669-1676.
- (65) Choi, Y. K.; Bae, Y. H.; Kim, S. W. *Macromolecules* **1998**, 31, (25), 8766-8774.
- (66) Comanita, B.; Noren, B.; Roovers, J. *Macromolecules* **1999**, 32, (4), 1069-1072.

- (67) Dworak, A.; Walach, W. *Polymer* **2009**, 50, (15), 3440-3447.
- (68) Morinaga, H.; Ujihara, Y.; Yamanaka, T.; Nagai, D.; Endo, T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, n/a-n/a.
- (69) Thompson, M. S.; Vadala, T. P.; Vadala, M. L.; Lin, Y.; Riffle, J. S. *Polymer* **2008**, 49, (2), 345-373.
- (70) Mosquet, M.; Chevalier, Y.; Le Perchec, P.; Guicquero, J.-P. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, 198, (8), 2457-2474.
- (71) Cheng, G.; Fan, X.; Tian, W.; Liu, Y.; Kong, J. *Polymer International* **2010**, 59, (4), 543-551.
- (72) Billouard, C. Nouveaux systèmes d'amorçage pour la polymérisation anionique contrôlée de l'oxyde de propylène : mécanisme par activation du monomère. Application à la synthèse de copolymères à blocs. Université Bordeaux 1, Bordeaux, **2004**.
- (73) Harper, S. D.; Harris, S. H., EP0283298. **1988**.
- (74) Kim, I.; Ahn, J.-T.; Ha, C. S.; Yang, C. S.; Park, I. *Polymer* **2003**, 44, (11), 3417-3428.
- (75) Kim, I.; Byun, S. H.; Ha, C. S. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, (19), 4393-4404.
- (76) Van der Hulst, H. P., G.A.; Kuyper, J., US4477589. **1984**.
- (77) Lee, S. H.; Lee, I. K.; Ha, J. Y.; Jo, J. K.; Park, I.; Ha, C.-S.; Suh, H.; Kim, I. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49, (9), 4107-4116.
- (78) Kim, I.; Ahn, J.-T.; Lee, S.-H.; Ha, C.-S.; Park, D.-W. *Catalysis Today* **2004**, 93-95, 511-516.
- (79) Rider, T. H.; Hill, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **1930**, 52, (4), 1521-1527.
- (80) Sandler, S. R.; Berg, F. R. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1966**, 4, (5), 1253-1259.
- (81) Kumar, K. R.; Brooks, D. E. *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, 26, (3), 155-159.
- (82) Walach, W.; Trzebicka, B.; Justynska, J.; Dworak, A. *Polymer* **2004**, 45, (6), 1755-1762.
- (83) Sunder, A.; Krämer, M.; Hanselmann, R.; Mülhaupt, R.; Frey, H. *Angewandte Chemie - International Edition* **1999**, 38, (23), 3552-3555.
- (84) Ding, X.; Liu, H.; Shi, W.; Skrifvars, M. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 112, (3), 1209-1214.
- (85) Baruch, E.; Mastai, Y. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, 28, (23), 2256-2261.
- (86) Erberich, M.; Keul, H.; Moller, M. *Macromolecules* **2007**, 40, (9), 3070-3079.
- (87) Hofmann, A. M.; Wurm, F.; Frey, H. *Macromolecules* **2011**, null-null.
- (88) Haamann, D.; Keul, H.; Klee, D.; Möller, M. *Macromolecules* **2010**, 43, (15), 6295-6301.
- (89) Sunder, A.; Türk, H.; Haag, R.; Frey, H. *Macromolecules* **2000**, 33, (21), 7682-7692.
- (90) Nadeau, V. H., P. *Molecules* **2005**, 10, 105-113.
- (91) Dworak, A.; Wałach, W. *Polymer* **2009**, 50, (15), 3440-3447.
- (92) Libera, M.; Trzebicka, B.; Kowalczyk, A.; Wałach, W.; Dworak, A. *Polymer* **2011**, 52, (2), 250-257.
- (93) Libera, M.; Wałach, W.; Trzebicka, B.; Rangelov, S.; Dworak, A. *Polymer* **2011**, 52, (16), 3526-3536.
- (94) Mendrek, A.; Mendrek, S.; Trzebicka, B.; Kuckling, D.; Walach, W.; Adler, H. J.; Dworak, A. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, 206, (20), 2018-2026.
- (95) Keul, H.; Möller, M. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2009**, 47, (13), 3209-3231.
- (96) Gervais, M. Polymérisation anionique d'éthers cycliques par activation du monomère : vers des (co)polymères aux propriétés modulables. Université Bordeaux 1, Bordeaux, **2008**.
- (97) Backes, M.; Messenger, L.; Mourran, A.; Keul, H.; Moeller, M. *Macromolecules* **2010**, 43, (7), 3238-3248.
- (98) Libera, M.; Trzebicka, B.; Kowalczyk, A.; Walach, W.; Dworak, A. *Polymer* **2011**, 52, (2), 250-257.
- (99) Wurm, F.; Nieberle, J.; Frey, H. *Macromolecules* **2008**, 41, (6), 1909-1911.
- (100) Mangold, C.; Wurm, F.; Obermeier, B.; Frey, H. *Macromolecules* **2010**, 43, (20), 8511-8518.

- (101) Mangold, C.; Wurm, F.; Obermeier, B.; Frey, H. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, 31, (3), 258-264.
- (102) Huang, J.; Li, Z.; Xu, X.; Ren, Y.; Huang, J. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44, (11), 3684-3691.
- (103) Kaluzynski, K.; Pretula, J.; Lapienis, G.; Basko, M.; Bartczak, Z.; Dworak, A.; Penczek, S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, 39, (7), 955-963.
- (104) Halacheva, S.; Rangelov, S.; Tsvetanov, C. *Macromolecules* **2006**, 39, (20), 6845-6852.
- (105) Li, Z.; Chau, Y. *Bioconjugate Chemistry* **2009**, 20, (4), 780-789.
- (106) Meyer, J. r.; Keul, H.; Möller, M. *Macromolecules* **2011**, 44, (11), 4082-4091.
- (107) J. S. Davies; Barrett, G. C., *Amino acids, peptides, and proteins, Volume 34*. **2003**.
- (108) Mallakpour, S.; Dinari, M. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **2011**, 48, (8), 644-679.
- (109) Sun, H.; Meng, F.; Dias, A. A.; Hendriks, M.; Feijen, J.; Zhong, Z. *Biomacromolecules* **2011**, 12, (6), 1937-1955.
- (110) Morinaga, H.; Morikawa, H.; Sudo, A.; Endo, T. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48, (20), 4529-4536.
- (111) Zhang, C.; Zheng, S. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **2010**, 49, (3), 574-591.
- (112) He, Y.; Keul, H.; Möller, M. *Reactive and Functional Polymers* **2011**, 71, (2), 175-186.
- (113) Morgan, R. J.; Kong, F.-M.; Walkup, C. M. *Polymer* **1984**, 25, (3), 375-386.
- (114) Kochergin, Y.; Pyrikov, A.; Kulik, T.; Grigorenko, T. *Polymer Science Series D* **2010**, 3, (1), 47-49.
- (115) Rowton L R, CAD877362 **1971**.
- (116) Poellmann, K.; Muentner, J., US20070376273. **2009**.
- (117) Yokoyama, M.; Okano, T.; Sakurai, Y.; Kikuchi, A.; Ohsako, N.; Nagasaki, Y.; Kataoka, K. *Bioconjugate Chemistry* **1992**, 3, (4), 275-276.
- (118) Yamamoto, Y.; Nakao, W.; Atago, Y.; Ito, K.; Yagci, Y. *European Polymer Journal* **2003**, 39, (3), 545-550.
- (119) Cammas, S.; Nagasaki, Y.; Kataoka, K. *Bioconjugate Chemistry* **1995**, 6, (2), 226-230.
- (120) Studer, P.; Breton, P.; Riess, G. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, 206, (24), 2461-2469.
- (121) Obermeier, B.; Wurm, F.; Frey, H. *Macromolecules* 43, (5), 2244-2251.
- (122) Herrwerth, S.; Rosendahl, T.; Feng, C.; Fick, J.; Eck, W.; Himmelhaus, M.; Dahint, R.; Grunze, M. *Langmuir* **2003**, 19, (5), 1880-1887.
- (123) Du, J.; Murakami, Y.; Senyo, T.; Adam; Ito, K.; Yagci, Y. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, 205, (11), 1471-1478.
- (124) Koyama, Y.; Umehara, M.; Mizuno, A.; Itaba, M.; Yasukouchi, T.; Natsume, K.; Suginaka, A.; Watanabe, K. *Bioconjugate Chemistry* **1996**, 7, (3), 298-301.
- (125) Yoshikawa, K.; Yoshikawa, Y.; Koyama, Y.; Kanbe, T. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, (28), 6473-6477.
- (126) Obermeier, B.; Frey, H. *Bioconjugate Chemistry* **2011**, 22, (3), 436-444.
- (127) Hrubý, M.; Konak, C.; Ulbrich, K. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 95, (2), 201-211.
- (128) Hu, Z.; Fan, X.; Wang, J.; Zhao, S.; Han, X. *Journal of Polymer Research* **2009**, 1-6.
- (129) Wurm, F.; Schüle, H.; Frey, H. *Macromolecules* **2008**, 41, (24), 9602-9611.
- (130) Persson, J. C.; Jannasch, P. *Chemistry of Materials* **2006**, 18, (13), 3096-3102.
- (131) Atsushi, K.; Uenishi, S.; Endo, T. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2009**, 47, (24), 6750-6757.
- (132) Lee, B. F.; Kade, M. J.; Chute, J. A.; Gupta, N.; Campos, L. M.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Lynd, N. A.; Hawker, C. J. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, n/a-n/a.

- (133) Mangold, C.; Dingels, C.; Obermeier, B.; Frey, H.; Wurm, F. *Macromolecules* **2011**, 44, (16), 6326-6334.
- (134) Akiyama, Y.; Nagasaki, Y.; Kataoka, K. *Bioconjugate Chemistry* **2004**, 15, (2), 424-427.
- (135) Parzuchowski, P. G.; Kiźlińska, M.; Rokicki, G. *Polymer* **2007**, 48, (7), 1857-1865.
- (136) Mizrahi, D. M.; Omer-Mizrahi, M.; Goldshtein, J.; Askinadze, N.; Margel, S. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48, (23), 5468-5478.
- (137) Gervais, M.; Labbé, A.; Carlotti, S.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2009**, 42, (7), 2395-2400.
- (138) Penczek, S.; Pretula, J.; Kaluzynski, K. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2004**, 42, (3), 432-443.
- (139) Kohler, J.; Keul, H.; Moller, M. *Chemical Communications* **2011**, 47, (28), 8148-8150.
- (140) Zhu, W.; Zhong, M.; Li, W.; Dong, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2011**, 44, (7), 1920-1926.
- (141) Kennedy, J. P.; Kelen, T.; Tudos, F. *J Polym Sci Polym Chem Ed* **1975**, 13, (10), 2277-2289.
- (142) Corma Canos, A.; Iborra, S.; Veltý, A. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (6), 2411-2502.
- (143) Krafft P.; Gilbeau P.; Gosselin B.; Claessens S., EP1752435 **2007**.
- (144) Eissen, M.; Metzger, J. O.; Schmidt, E.; Schneidewind, U. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, (3), 414-436.
- (145) Anastas, P. T. W., J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*. . New York, Oxford University Press **1998**.
- (146) Rabetafika, H. N.; Paquot, M.; Dubois, P. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* **2006**, 10, (3), 185-196.
- (147) Heming, M.; Claude, S. *Oléagineux, Corps Gras et Lipides* **2006**, 13, (2), 160-166.
- (148) Diaz-Alvarez, A. E.; Francos, J.; Lastra-Barreira, B.; Crochet, P.; Cadierno, V. *Chemical Communications* **2011**, 47, (22), 6208-6227.
- (149) Pagliaro, M.; Ciriminna, R.; Kimura, H.; Rossi, M.; Della Pina, C. *Angewandte Chemie - International Edition* **2007**, 46, (24), 4434-4440.
- (150) Gao, J.; Liang, D.; Chen, P.; Hou, Z.; Zheng, X. *J. Catal.* **2009**, 130, 185-191.
- (151) Bianchi, C. L.; Canton, P.; Dimitratos, N.; Porta, F.; Prati, L. *Catalysis Today* **2005**, 102-103, 203-212.
- (152) Bigot, S.; Lai, J.; Suisse, I.; Sauthier, M.; Mortreux, A.; Castanet, Y. *Applied Catalysis A: General* **2010**, 382, (2), 181-189.
- (153) Behr, A.; Leschinski, J.; Awungacha, C.; Simic, S.; Knoth, T. *ChemSusChem* **2009**, 2, (1), 71-76.
- (154) Rokicki, G.; Rakoczy, P.; Parzuchowski, P.; Sobiecki, M. *Green Chemistry* **2005**, 7, (7), 529-539.
- (155) Benyahya, S.; Desroches, M.; Auvergne, R.; Carlotti, S.; Caillol, S.; Boutevin, B. *Polymer Chemistry* **2011**.
- (156) Bozell, J. J.; Petersen, G. R. *Green Chemistry* **2010**, 12, (4), 539-554.
- (157) Teles, J.; Rieber, N.; Herder, W., US 5359094. **1994**.
- (158) Gachen, C.-A.; Gaset, A.; Mouloungui, O. Z.; Vermeersch, E. G.; Yoo, O. J.-W., EP 0739888 **1996**.
- (159) Claude, S.; Gaset, A.; Mouloungui, Z.; Yoo, J.-W., EP 0955298 **1999**.
- (160) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Nocito, F.; Pastore, C. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, 257, (1-2), 149-153.
- (161) Carrà, S.; Santacesaria, E.; Morbidelli, M.; Schwarz, P.; Divo, C. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* **1979**, 18, (3), 424-427.
- (162) Santacesaria, E.; Tesser, R.; Di Serio, M.; Casale, L.; Verde, D. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 49, (3), 964-970.
- (163) Krafft P.; Gilbeau P.; Gosselin B.; Claessens S., US 2009275726 **2009**.
- (164) Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schubert, U. S. *Chemical Society Reviews* **2007**, 36, (11), 1788-1802.

- (165) Seniha Güner, F.; Yagci, Y.; Tuncer Erciyes, A. *Progress in Polymer Science* **2006**, 31, (7), 633-670.
- (166) Crivello, J. V.; Narayan, R.; Sternstein, S. S. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 64, (11), 2073-2087.
- (167) Earls, J. D.; White, J. E.; López, L. C.; Lysenko, Z.; Dettloff, M. L.; Null, M. J. *Polymer* **2007**, 48, (3), 712-719.
- (168) Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. *Polymers* **2010**, 2, (4), 440-453.
- (169) Hwang, H. S.; Erhan, S. Z. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society* **2001**, 78, (12), 1179-1184.
- (170) Pfister, D.; Xia, Y.; Larock, R. C. *ChemSusChem* **2011**, 1-16.
- (171) Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Fanizzi, A. *Organic Letters* **2002**, 4, (15), 2561-2563.
- (172) Kihara, N.; Hara, N.; Endo, T. *Journal of Organic Chemistry* **1993**, 58, (23), 6198-6202.
- (173) Ochiai, B.; Endo, T. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, (23), 5673-5678.
- (174) Ochiai, B.; Iwamoto, T.; Miyagawa, T.; Nagai, D.; Endo, T. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2004**, 42, (15), 3812-3817.
- (175) Sakai, T.; Kihara, N.; Endo, T. *Macromolecules* **1995**, 28, (13), 4701-4706.
- (176) Boyer, A.; Cloutet, E.; Tassaing, T.; Gadenne, B.; Alfos, C.; Cramail, H. *Green Chemistry* **2010**, 12, (12), 2205-2213.
- (177) Javni, I.; Doo, P. H.; Petrovic, Z. S. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 108, (6), 3867-3875.
- (178) Parzuchowski, P. G.; Jurczyk-Kowalska, M.; Ryszkowska, J.; Rokicki, G. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102, (3), 2904-2914.
- (179) Tamami, B.; Sohn, S.; Wilkes, G. L. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92, (2), 883-891.
- (180) Behr, A.; Gomes, J. P. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2009**, 112, (1), 31-50.
- (181) Van Dam, P. B.; Mittelmeijer, M. C.; Boelhouwer, C. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1972**, (22), 1221-1222.
- (182) Boelhouwer, C.; Mol, J. C. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1984**, 61, (2), 425-430.
- (183) Refvik, M. D.; Larock, R. C.; Tian, Q. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society* **1999**, 76, (1), 93-98.
- (184) Tian, Q.; Larock, R. C. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society* **2002**, 79, (5), 479-488.
- (185) Warwel, S.; Brüse, F.; Demes, C.; Kunz, M. *Industrial Crops and Products* **2004**, 20, (3), 301-309.
- (186) Warwel, S.; Brüse, F.; Demes, C.; Kunz, M.; Klaas, M. R. g. *Chemosphere* **2001**, 43, (1), 39-48.
- (187) Refvik, M. D.; Larock, R. C. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society* **1999**, 76, (1), 99-102.
- (188) Walling, C.; Helmreich, W. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, 81, (5), 1144-1148.
- (189) Lluch, C.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Lligadas, G.; Cádiz, V. *Biomacromolecules* **2010**, 11, (6), 1646-1653.
- (190) Santos, C. d.; Zukerman-Schpector, J.; Imamura, P. M. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2003**, 14, 998-1004.
- (191) Prinz, S.; Müllner, U.; Heilmann, J.; Winkelmann, K.; Sticher, O.; Haslinger, E.; Hüfner, A. *Journal of Natural Products* **2002**, 65, (11), 1530-1534.
- (192) Ray, S. S.; Kundu, A. K.; Ghosh, M.; Maiti, S. *European Polymer Journal* **1985**, 21, (2), 131-133.

- (193) Liu, X.; Li, C.; Zhang, D.; Xiao, Y.; Guan, G. *Polymer International* **2006**, 55, (5), 545-551.
- (194) Liu, X.; Zhang, J. *Polymer International* **2010**, 59, (5), 607-609.
- (195) Wang, H.; Liu, X.; Liu, B.; Zhang, J.; Xian, M. *Polymer International* **2009**, 58, (12), 1435-1441.
- (196) Xu, X.; Song, Z.; Shang, S.; Cui, S.; Rao, X. *Polymer International* **2011**, 60, (10), 1521-1526.
- (197) Atta, A. M.; El-Saeed, S. M.; Farag, R. K. *Reactive and Functional Polymers* **2006**, 66, (12), 1596-1608.
- (198) Mustata, F. R.; Tudorachi, N. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2010**, 49, (24), 12414-12422.
- (199) Liu, X.; Xin, W.; Zhang, J. *Green Chemistry* **2009**, 11, (7), 1018-1025.
- (200) Bicu, I.; Mustata, F. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1996**, 234, 91-102.
- (201) Bicu, I.; Mustata, F. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, (24), 5979-5990.
- (202) Mustata, F.; Bicu, I. *European Polymer Journal* **2010**, 46, (6), 1316-1327.
- (203) Atta, A. M.; Mansour, R.; Abdou, M. I.; Sayed, A. M. *Polymers for Advanced Technologies* **2004**, 15, (9), 514-522.
- (204) Atta, A. M.; Mansour, R.; Abdou, M. I.; El-Sayed, A. M. *Journal of Polymer Research* **2005**, 12, (2), 127-138.
- (205) Zheng, Y.; Yao, K.; Lee, J.; Chandler, D.; Wang, J.; Wang, C.; Chu, F.; Tang, C. *Macromolecules* **2010**, 43, (14), 5922-5924.
- (206) Wilbon, P. A.; Zheng, Y.; Yao, K.; Tang, C. *Macromolecules* **2010**, 43, (21), 8747-8754.
- (207) Gross, R. A.; Kalra, B. *Science* **2002**, 297, (5582), 803-807.
- (208) Rose, M.; Palkovits, R. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, n/a-n/a.
- (209) Dash, M.; Chiellini, F.; Ottenbrite, R. M.; Chiellini, E. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2011**, 36, (8), 981-1014.
- (210) Mulder, W. J.; Gosselink, R. J. A.; Vingerhoeds, M. H.; Harmsen, P. F. H.; Eastham, D. *Industrial Crops and Products* **2011**, 34, (1), 915-920.
- (211) Gosselink, R. J. A.; Van Dam, J. E. G.; De Jong, E.; Gellerstedt, G.; Scott, E. L.; Sanders, J. P. M. *Holzforschung* **2011**, 65, (2), 155-162.
- (212) Nouaillhas, H.; Aouf, C.; Le Guerneve, C.; Caillol, S.; Boutevin, B.; Fulcrand, H. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2011**, 49, (10), 2261-2270.

CHAPITRE II :

Polymérisation par activation du monomère : vers une catalyse organique et une fonctionnalisation par l'amorçage

**CHAPITRE II : POLYMERISATION PAR ACTIVATION DU
MONOMERE : VERS UNE CATALYSE ORGANIQUE ET UNE
FONCTIONNALISATION PAR L'AMORCAGE**

I. POLYMERISATION DES ETHERS CYCLIQUES PAR CATALYSE ORGANIQUE... 97	
1. Rappels sur l'activation d'un époxyde par un système métallique, le triisobutylaluminium.....	99
2. Etude de systèmes organiques pour la polymérisation des époxydes	102
a. Activation organique du monomère	103
b. Activation de l'alcool comme amorceur potentiel.....	107
c. Double activation par association d'amines secondaires et tertiaires.....	109
3. Systèmes « bi-activants »	110
4. Systèmes activants à base de groupements triméthylsilyl (SiMe ₃).....	112
5. Activation des alcools par les bases de phosphazène.....	116
II. FONCTIONNALISATION DES EXTREMITES DE CHAINES 117	
1. Travaux antérieurs.....	118
2. Obtention de poly(oxyde de propylène)s plurihydroxytéléchéliques par déprotection d'alcools	120
a. Déprotection d'un mono-alcool et polymérisation par activation du monomère	121
b. Déprotection d'alcools possédant une fonction protégée et polymérisation par activation du monomère.....	125
3. Méthode directe d'obtention de chaînes poly(oxyde de propylène)s dihydroxytéléchéliques de fortes masses molaires.....	134

Durant leurs thèses précédemment effectuées au LCPO, C. Billouard et A. Labbé¹⁻⁴ ont développé de nouveaux systèmes d'amorçage permettant de polymériser l'oxyde de propylène par activation du monomère. Ces systèmes mettent en jeu :

- un alcoolate de métal alcalin associé à du triisobutylaluminium
- un sel d'ammonium de formule générale NR₄X où R représente une chaîne alkyle et X un halogène également associé à du triisobutylaluminium

Ces systèmes ont permis d'accéder à un bon contrôle de la polymérisation de l'oxyde de propylène ainsi que celui de nombreux éthers cycliques (oxyde d'éthylène, méthacrylate de glycidyle, éther méthyl glycidique, glycidol protégé, épichlorohydrine).

Le mécanisme de la polymérisation est illustré dans le cas de l'oxyde de propylène par le Schéma II.1.

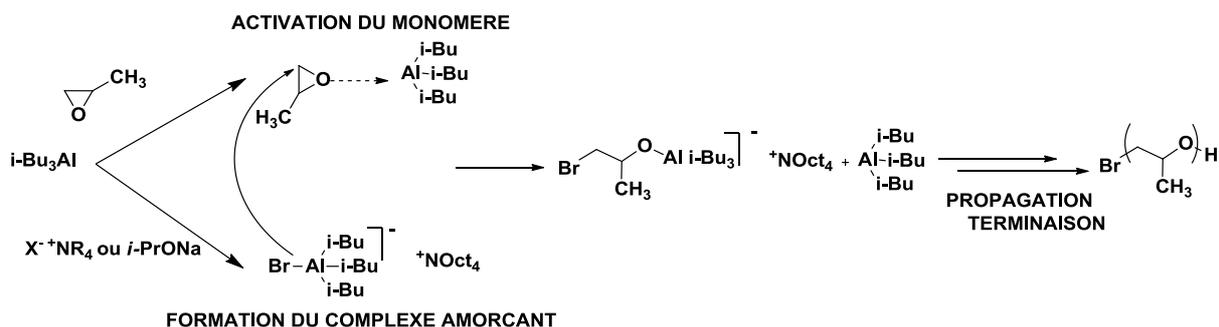


Schéma II.1 : Polymérisation anionique activée de l'oxyde de propylène

Ce procédé fait appel à une activation *in situ* de l'oxyde de propylène par le triisobutylaluminium, ajouté en quantité légèrement supérieure par rapport à la quantité d'amorceur, qui favorise l'ouverture du cycle oxirane par les nucléophiles faibles. Ce système accélère considérablement la polymérisation (quelques heures, voire quelques minutes, à basse température) et permet d'accéder à des polymères de masses molaires contrôlées jusqu'à 150 000 g.mol⁻¹ en limitant les réactions de transfert au monomère habituellement rencontrées lors de la polymérisation anionique conventionnelle des époxydes par les alcoolates de métaux alcalins. Les polymères obtenus sont fonctionnalisés par une fonction

hydroxyle d'un côté de la chaîne et par un halogène (X) ou un éther, de l'autre en fonction du nucléophile utilisé.

Ce mécanisme ayant été bien étudié et maîtrisé, le premier objectif de ce chapitre est de voir s'il est possible de substituer l'activateur aluminique par un composé organique. En fin de réaction, l'activateur aluminique est converti en trihydroxyde d'aluminium qui ne présente pas de risque avéré ou potentiel de toxicité. Néanmoins, la présence de métaux résiduels peut s'avérer problématique pour certaines applications. Par ailleurs, la catalyse organique suscite de plus en plus d'intérêts depuis ces dernières années^{5, 6}. D'un point de vue économique, les catalyseurs organiques à base d'azote ou de phosphore sont généralement moins coûteux que les activateurs métalliques. Ils peuvent également présenter l'avantage d'être moins sensibles aux impuretés protiques.

Le second point de ce chapitre concerne la fonctionnalisation des chaînes polymères obtenues par la catalyse à base de triisobutylaluminium. La désactivation des chaînes de polyéthers en fin de polymérisation par addition d'eau ou d'éthanol conduit systématiquement à la formation d'une fonction hydroxyle en bout de chaîne (position ω -). L'enjeu est d'introduire un, ou plusieurs, groupe(s) hydroxyle en tête de chaîne (position α -) dans le but d'obtenir un polyéther α, ω -di-ou pluri-hydroxyfonctionnel. La fonctionnalisation des chaînes est une étape clé pour l'obtention de prépolymères destinés à des réactions ou des transformations chimiques ultérieures qui permettront par la suite d'obtenir différents matériaux et notamment des polyuréthanes.

I. POLYMERISATION DES ETHERS CYCLIQUES PAR CATALYSE ORGANIQUE

Largement utilisés dans les réactions de polymérisation par ouverture de cycle (ROP), les activateurs métalliques sont remplacés, lorsque cela est possible, par des catalyseurs organiques⁷. La présence de résidus métalliques peut altérer les performances des polymères, notamment dans le domaine biomédical⁸ ou dans les applications micro-électroniques⁹. De nombreux travaux ont été réalisés en polymérisation des lactides et des lactones visant à utiliser des amorceurs organiques mais aucun de ces systèmes ne permet de polymériser les oxiranes de manière rapide. Parmi les espèces organiques qui ont permis de polymériser des esters cycliques, on peut citer les bases phosphazènes¹⁰, les carbènes N-

hétérocycliques¹¹, les amines^{12, 13}, les enzymes^{14, 15}, etc. Il s'avère que les esters cycliques sont plus facilement polymérisables par voie anionique que les éthers cycliques, notamment en raison de la fonction ester plus facile à couper.

Toutefois et comme nous l'avons vu dans la partie bibliographie, Mülhaupt¹⁶ a réussi à polymériser l'oxyde de propylène en utilisant des alcoolates de phosphazènes sans utilisation d'un métal. Hémerly¹⁷ et Endo¹⁸ ont polymérisé l'éther phényl glycidique, respectivement, en miniémulsion avec un hydroxyde d'ammonium et par le fluorure de tétrabutylammonium. Dans ce cas cependant, seuls des oligomères sont obtenus. Taton¹⁹ a montré que les carbènes N-hétérocycliques pouvaient polymériser l'oxyde d'éthylène. En se basant sur les résultats obtenus par le système à base de sels d'ammonium (NR_4X , R=chaîne alkyle et X=halogène) ou d'alcoolates de métaux alcalins et de triisobutylaluminium, nous nous sommes donc intéressés à l'utilisation de composés organiques, notamment les amines et à leur possibilité d'activer l'oxyde de propylène dans le but de le polymériser. Pour cela, le composé organique doit être capable d'activer le monomère c'est-à-dire d'accentuer le caractère électrophile des sites sensibles, les carbones du cycle, à l'attaque par un nucléophile faible tel qu'un alcool (Schéma II.2). De part la présence d'un site acide, les amines primaires et secondaires sembleraient pouvoir répondre à ce critère.

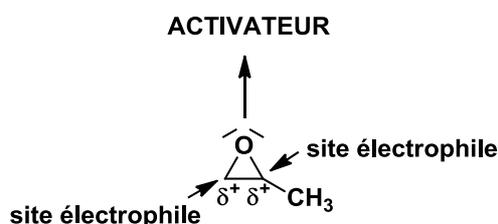


Schéma II.2 : Complexe POx/Activateur

Dans une première partie sont rappelées les caractéristiques obtenues avec un système métallique efficace composé de sels d'ammonium associés à un acide de Lewis. La partie suivante est consacrée à l'étude de plusieurs composés susceptibles d'activer le monomère et l'amorceur puis des essais en polymérisation sont décrits.

1. Rappels sur l'activation d'un époxyde par un système métallique, le triisobutylaluminium

L'efficacité des systèmes d'amorçage à base de sels d'ammonium de type NR_4X , où R=chaîne alkyle et X=halogène, ou d'alcoolates de métaux alcalins et de triisobutylaluminium ($i\text{-Bu}_3\text{Al}$) concernant la polymérisation de l'oxyde de propylène a été démontré par les travaux de C. Billouard et A. Labbé^{1, 2}. Comme indiqué Schéma II.1, ce processus nécessite un excès d'aluminique par rapport à l'amorceur. En effet, le composé aluminique et l'amorceur forme un premier complexe « ate » (1:1). L'excès d' $i\text{-Bu}_3\text{Al}$, par rapport à cette stœchiométrie, se complexe ensuite avec l'oxygène du cycle oxirane. L'oxygène du monomère ainsi que les carbones adjacents sont appauvris en électrons ce qui favorise une attaque nucléophile sur un des carbones, le moins substitué.

La RMN du proton s'est avéré être un outil déterminant pour étudier la complexation de l'aluminique sur le monomère et l'amorceur. Les déplacements chimiques observés sont liés à l'environnement électronique du noyau considéré : plus sa densité électronique diminue, plus le signal migre vers les champs faibles. Les mélanges $\text{POx}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ et $\text{NR}_4\text{X}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ ont été analysés par RMN et les spectres obtenus sont présentés ci-dessous (Figures II.1 et 2).

La coordination entre $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ et l'oxygène du POx entraîne une diminution de la densité électronique de l'oxygène et des carbones voisins du POx . L'appauvrissement électronique des carbones du cycle est visible sur le spectre grâce aux déplacements chimiques des protons qui migrent vers les champs faibles. De ce fait, le différentiel des déplacements chimiques des protons portés par les carbones du cycle $\Delta\delta = \delta(\text{mélange}) - \delta(\text{libre})$ est positif. Le déplacement du proton Hc est moins marqué puisqu'il est plus éloigné de l'oxygène. Au contraire, les signaux des protons de l' $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ et notamment ceux qui sont le plus proche de l'aluminium sont déplacés vers les champs forts, en accord avec un enrichissement électronique des noyaux considérés.

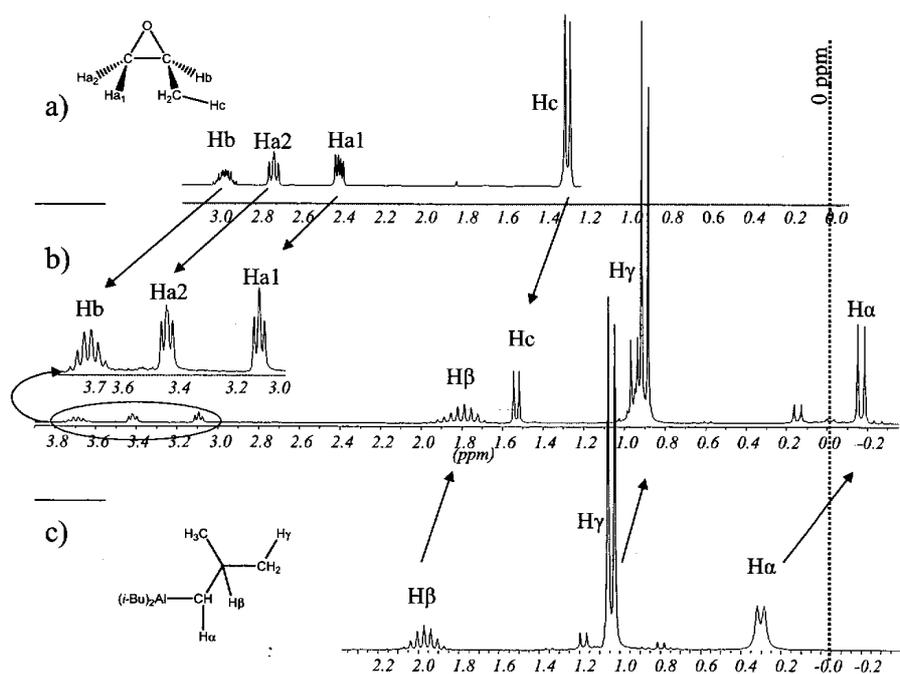


Figure II.1 : Spectres RMN ^1H réalisés dans CDCl_3 : a) PO_x ; b) PO_x : $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ 0,7 : 1 ;
 c) $i\text{-Bu}_3\text{Al}$

Concernant, le complexe formé entre $\text{NBu}_4^+\text{Cl}^-$ et $i\text{-Bu}_3\text{Al}$, les protons, proches de l'azote du chlorure de tétrabutylammonium, migrent vers les champs forts traduisant un enrichissement en électrons ($\Delta\delta = \delta(\text{mélange}) - \delta(\text{libre}) < 0$). Le déplacement chimique des protons de l' $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ se fait vers les champs forts de manière équivalente, la densité électronique diminue sur la globalité de la molécule de l' $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ (Figure II.2).

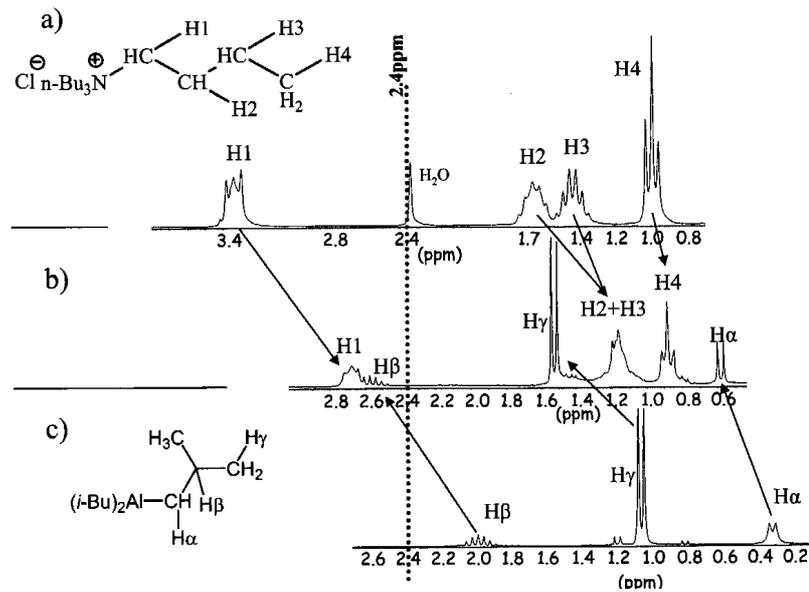


Figure II.2 : Spectres RMN ^1H réalisés dans C_6D_6 : a) $\text{NBu}_4^+\text{Cl}^-$; b) $\text{NBu}_4^+\text{Cl}^- : i\text{-Bu}_3\text{Al}$ 1 : 1,2 ; c) $i\text{-Bu}_3\text{Al}$

Cette expérience montre également qu'il n'y a pas d'interaction entre le $\text{H}\beta$ de l' $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ et le cation NR_4^+ , comme cela a lieu avec les cations métalliques. Ici, l'effet de la complexation est identique pour tous les protons de l'aluminique. Ceci permet de diminuer les réactions de transfert à l'hydrure (Schéma II.3).

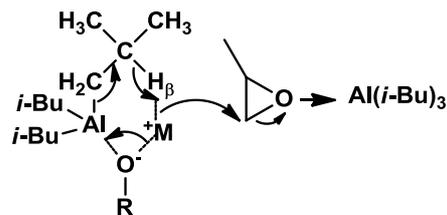


Schéma II.3 : Réaction secondaire d'amorçage par l'hydrure, résultat de l'interaction forte du cation métallique $\text{H}\beta$

Ces rappels ont permis de voir quels effets étaient mis en jeu lors de la formation d'un complexe amorceur/activateur et lors de l'activation du monomère. Ainsi, nous pouvons supposer que l'activateur organique susceptible de remplacer $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ doit être capable d'appauvrir la densité électronique du cycle de l'oxyde de propylène. La coordination entre le nucléophile et l'aluminique ne doit pas être trop forte de façon à ne pas trop désactiver le nucléophile pour qu'il puisse ouvrir l'époxyde.

2. Etude de systèmes organiques pour la polymérisation des époxydes

L'objectif ici est d'utiliser un amorceur de type ROH et non plus RO⁻Mt⁺ où Mt⁺ représente un métal alcalin. Cependant, la présence de composé protique est problématique dans la polymérisation anionique, notamment dans notre cas, où l'aluminique réagit directement avec les composés possédant un hydrogène labile mais également dans la polymérisation anionique avec les alcoolates, où les espèces protiques jouent le rôle d'agent de transfert. Dans le cas de l'amorçage par un alcool, l'objectif est d'activer l'amorceur en captant l'hydrogène avec un autre composé et ainsi rendre l'oxygène davantage nucléophile. Ce mécanisme a déjà montré son efficacité pour la polymérisation des esters cycliques tels que les lactides et les lactones avec le 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene (TBD)^{20, 21} (Schéma II.4). Ce composé permet d'activer le monomère par l'attaque nucléophile de la fonction imine sur le carbonyle du groupement ester, ainsi le groupe -NH de la TBD permet de générer une fonction amide. La TBD entraîne également une activation de l'alcool par formation de liaison hydrogène.

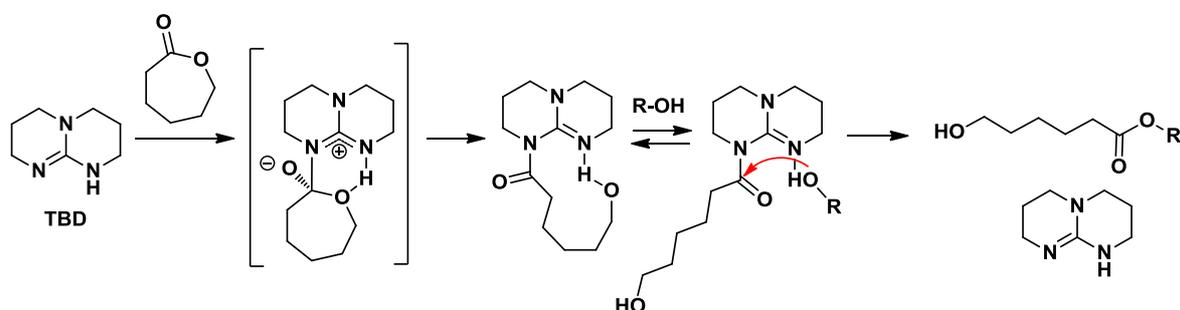


Schéma II.4 : Polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone en présence de TBD par activation d'un alcool et du monomère

En s'appuyant sur les résultats précédents, nous avons sélectionné différentes amines dans le but d'activer le monomère et/ou l'amorceur.

a. Activation organique du monomère

Dans notre cas, l'activation du monomère se fait par diminution de la densité électronique du cycle qui devient alors plus sensible à une attaque nucléophile. Pour diminuer cette densité autour de l'oxygène, il est nécessaire d'avoir une amine possédant un hydrogène acide c'est-à-dire une amine primaire ou secondaire (Schéma II.5). Il doit être cependant envisagé que le proton de l'amine secondaire (ou primaire) puisse également intervenir comme agent de transfert ou de terminaison. Néanmoins, il a été montré que, dans le cas de la polymérisation des esters cycliques avec des alcools²¹ ainsi que celles des éthers cycliques avec des alcoolates de phosphazène protonée (cf chapitre bibliographique, partie I.3.b., p35), la présence de proton n'empêche pas la polymérisation.

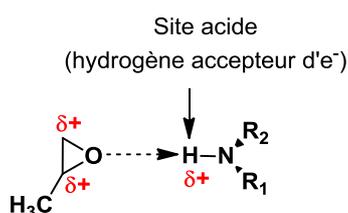


Schéma II.5 : Activation du POx par une amine secondaire

Différentes amines primaires et secondaires ont été sélectionnées (Schéma II.6) avec comme critère de sélection de ne pas posséder un pKa trop faible afin d'éviter la déprotonation de l'amine par l'alcool utilisé comme amorceur, ni trop élevé pour activer efficacement l'alcool.

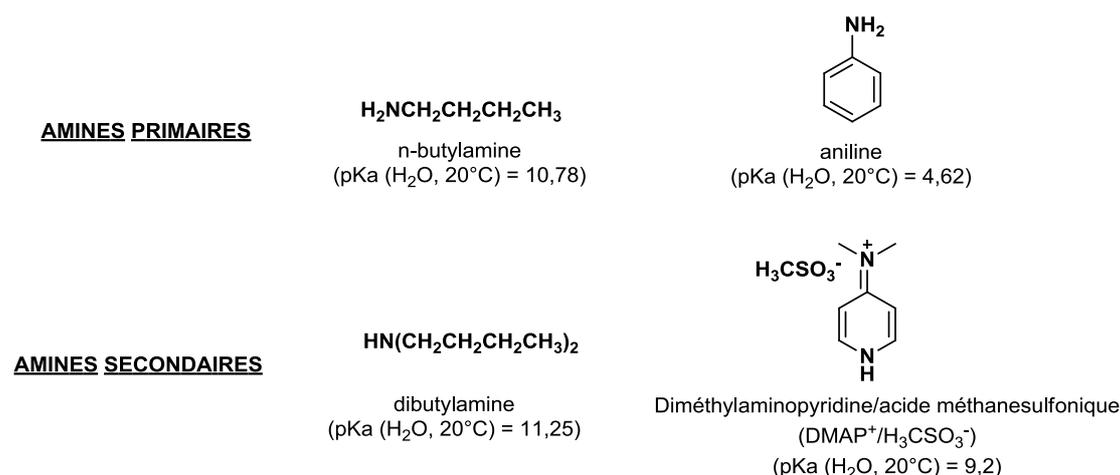


Schéma II.6 : Amines sélectionnées pour activer le POx

Une étude RMN a été réalisée, en milieu inerte dans des tubes d'Young, afin d'évaluer l'impact de ces amines sur les déplacements chimiques de l'oxyde de propylène. Les spectres RMN ¹H de l'oxyde de propylène, de l'aniline et du mélange [POx]/[Aniline] (1:1) sont présentés Figure II.3.

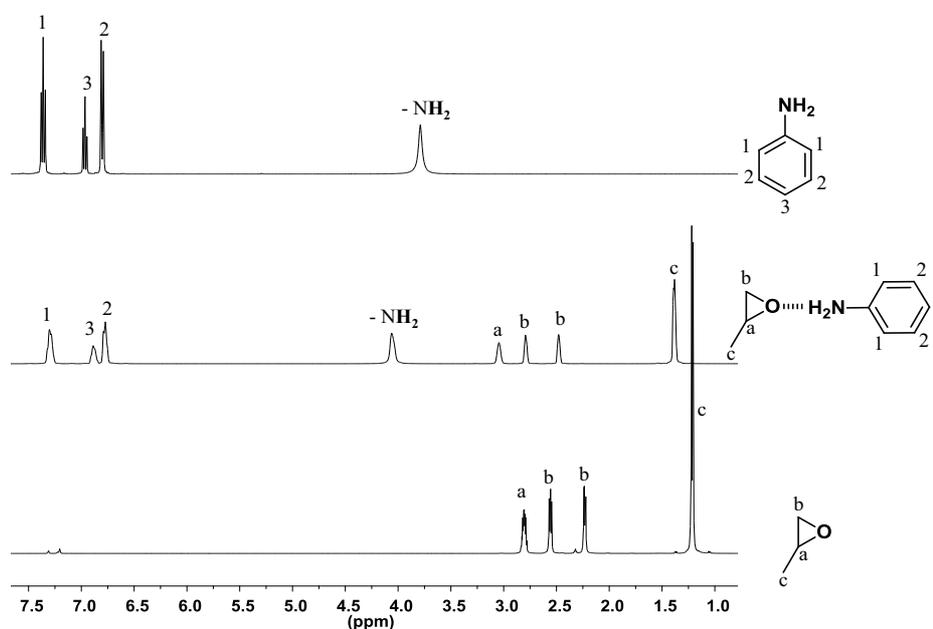


Figure II.3 : Spectres RMN ¹H du POx, de l'aniline et du mélange 1:1 [POx]/[Aniline] dans le toluène-d₈ à 20°C

Les valeurs des différentiels des déplacements chimiques sont faibles mais vont dans le sens attendu, c'est-à-dire, les signaux des protons du cycle oxirane migrent vers les champs faibles. L'aniline permet de diminuer la densité électronique sur les atomes de carbone de l'oxirane. Plusieurs rapports [POx]/[Aniline] ont été testés. Les valeurs des déplacements chimiques du CH et du CH₂ du POx et des CH de l'aniline en α du NH₂ sont rassemblées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Effet de l'addition d'amine sur l'oxyde de propylène : spectre RMN ¹H réalisé dans le toluène-d8 à 20°C.

POx : Aniline	$\Delta\delta$ (CH) (POx)	$\Delta\delta$ (CH ₂)* (POx)	$\Delta\delta$ (CH) (Aniline)
1:0,3	0	0,01	-0,21
1:0,5	0,09	0,09	-0,18
1:1	0,16	0,16	-0,06
1:2	0,23	0,23	0,01
1:4,5	0,25	0,25	0,03
1:7,7	0,27	0,27	0,05

* : valeur moyenne des deux pics

Les déplacements chimiques des protons du POx et de l'aniline sont ceux attendus :

- pour l'oxyde de propylène : $\Delta\delta = \delta(\text{mélange}) - \delta(\text{libre})$ est positif ce qui traduit son appauvrissement électronique. La complexation totale de l'oxyde de propylène par l'aniline est atteinte pour un rapport [Aniline]/[POx] supérieur ou égal à 1.

- pour l'aniline : $\Delta\delta = \delta(\text{mélange}) - \delta(\text{libre})$ est négatif pour des rapports [Aniline]/[POx] inférieurs ou égaux à 1. Au-delà, $\Delta\delta$ reste proche de 0, l'aniline n'a plus d'effet attracteur car tout l'oxyde de propylène a été complexé.

Pour ce qui est de l'étude réalisée avec les autres amines, les valeurs des différentiels $\Delta\delta = \delta(\text{mélange}) - \delta(\text{libre})$ sont rassemblées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : Effet de l'addition d'amines sur l'oxyde de propylène : spectre RMN ^1H réalisée dans le toluène- d_8 à 20°C ($[\text{POx}]/[\text{Amine}]=1:1$).

Amine	$\Delta\delta$ (CH) du POx
Aniline	+ 0,16
n-butylamine	+ 0,03
dibutylamine	+ 0,10
Diméthylaminopyridine / acide méthanesulfonique	+ 0,07

Les amines aliphatiques, primaires ou secondaires, se complexent avec le cycle oxirane des POx qui se traduit par une activation de l'oxyde de propylène. L'aniline et la dibutylamine conduisent à l'activation la plus forte. Cependant, les déplacements chimiques sont faibles par rapport à ceux observés avec le triisobutylaluminium : $\Delta\delta = \delta(\text{POx: } i\text{-Bu}_3\text{Al}) - \delta(\text{POx})$ pour le CH est de l'ordre de +0,7.

Les amines activent l'oxyde de propylène mais de façon relativement faible. L'utilisation d'un alcool en tant qu'amorceur n'a pas permis de polymériser l'oxyde de propylène complexé à une amine. L'utilisation d'alcoolate n'a pas été envisagée avec ce système car celui-ci risquerait de venir déprotoner l'amine censée activer le monomère.

Nous avons donc tenté d'activer l'amorceur ROH par complexation. Dans ce cas, l'objectif est d'augmenter la densité électronique autour de l'oxygène dans le but de le rendre davantage nucléophile.

b. Activation de l'alcool comme amorceur potentiel

L'activation d'un alcool peut également être réalisée par l'ajout d'amines, mais cette fois-ci, en utilisant des amines tertiaires. En effet, le but ici est d'augmenter la charge négative sur l'oxygène, comme le montre le Schéma II.7.

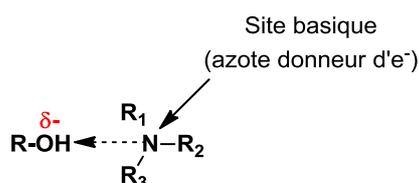


Schéma II.7 : Activation de l'alcool par une amine tertiaire

L'étude RMN du complexe alcool/amine tertiaire doit montrer un déplacement chimique des protons en α de l'alcool vers les champs forts traduisant le gain électronique.

Deux alcools, l'isopropanol et l'alcool benzylique ont été testés en présence de deux amines tertiaires, la 1-méthylpyrrolidine (amine cyclique) et la triéthylamine (amine aliphatique) (Schéma II.8).

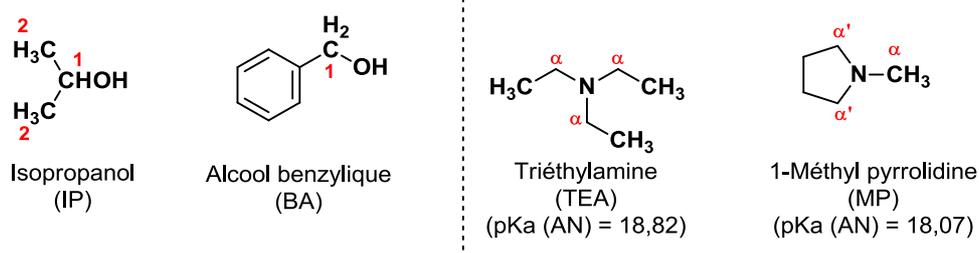


Schéma II.8 : Alcools et amines sélectionnés pour former un complexe activant

Les amines tertiaires retenues possèdent un pKa relativement élevé correspondant à une basicité importante, devant permettre de se complexer avec l'hydrogène de l'alcool.

Chaque alcool et chaque amine tertiaire ont été testés dans un mélange 1:1 dans des conditions de polymérisation (milieu inerte dans du toluène-d8). Les déplacements chimiques des protons lors de la formation des complexes alcools/amines tertiaires sont regroupés dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : Effet de l'addition d'amine sur des alcools : spectres RMN ^1H réalisés dans le toluène-d8 à 20°C.

	Déplacements des hydrogènes de l'alcool*		$\Delta\delta$ (amine)*	
	$\Delta\delta$ (1)	$\Delta\delta$ (2)	$\Delta\delta$ (α)	$\Delta\delta$ (α')
Isopropanol : TEA	- 0,05	- 0,03	- 0,06	-
Benzyl alcool : TEA	0,05	-	0,03	-
Isopropanol : MP	0,13	0,13	-0,11	-0,09
Benzyl alcool : MP	0,02	-	-0,03	-0,02

* : voir Schéma II.8

La triéthylamine ne donne pas les résultats attendus. Il semble que l'amine ne parvienne pas à activer les alcools. Les valeurs des différentiels de déplacements chimiques des protons de l'alcool ne sont pas significatives.

Concernant la méthylpyrrolidine, ces différentiels sont positifs ce qui va dans le sens d'un enrichissement électronique, cependant les valeurs restent faibles. L'alcool associé à une amine tertiaire ne permet pas la polymérisation de l'oxyde de propylène. L'utilisation simultanée des deux systèmes décrits précédemment a donc été considérée.

c. Double activation par association d'amines secondaires et tertiaires

Un processus de double activation mettant en jeu l'activation de l'oxyde de propylène et celle de l'amorceur est en théorie envisageable (Schéma II.9). Le monomère et l'amorceur sont chacun activés par une amine (primaire ou secondaire pour le POx et tertiaire pour l'alcool). L'alcool activé peut hypothétiquement attaquer le carbone du POx appauvri en électrons. L'espèce activante du monomère est alors libre et peut ainsi complexer une nouvelle molécule de monomère.

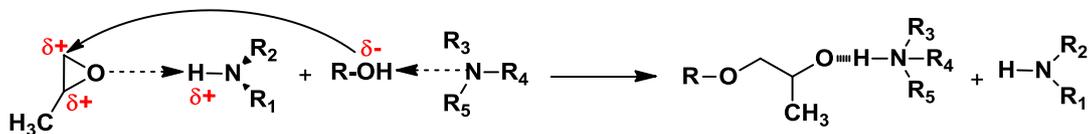


Schéma II.9 : Amorceur hypothétique de l'oxyde de propylène par un alcool par double activation

Cependant, il ne faut pas négliger la complexation possible entre les deux amines qui viendraient annuler les effets sur le monomère et l'alcool (Schéma II.10).

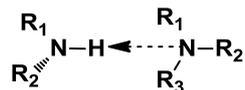


Schéma II.10 : Complexation entre les activateurs azotés

Bien que les effets d'activation des amines sur l'oxyde de propylène et l'alcool utilisé comme amorceur soient faibles, ces systèmes binaires ont été testés en polymérisation de l'oxyde de propylène. Les solutions oxyde de propylène/amines primaires ou secondaires et alcool/amine tertiaire sont d'abord préparées puis ajoutées au milieu réactionnel pour limiter les risques de complexation entre amines primaires (ou secondaires) et tertiaires (Schéma II.9).

Les résultats de polymérisation pour différents systèmes sont rassemblés dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 : Polymérisation de l'oxyde de propylène amorcée par un alcool par double activation dans le toluène à 20°C, t=12h

Monomère activé	Alcool activé	\overline{M}_n théo. (g/mol)	\overline{M}_n exp. (g/mol)
POx : DBA 120:1	IP : MP 1:2	10 000	-
POx : DBA 120:1	IP : MP 1:13	10 000	-
POx : Aniline 120:1	IP:MP 1:5	10 000	-

Chaque essai de polymérisation est négatif, il n'y a pas de polymères ni d'oligomères au bout de 12 heures. Les systèmes utilisés ne sont pas assez activant pour permettre l'ouverture de l'oxyde de propylène, même pour des rapports amine tertiaire/alcool important (entrée 2, Tableau II.4).

Il est possible que les interactions directes amine primaire (ou secondaire)/amine tertiaire soient privilégiées, inhibant tout effet significatif d'activation. Pour tenter de contourner ces effets, une molécule « bi-activante » pouvant à la fois activer l'alcool et le monomère a été envisagée.

3. Systemes « bi-actifs »

Ces systèmes « bi-actifs » se caractérisent par le fait qu'ils contiennent à la fois un site basique, capable d'attirer les électrons, et un site acide, capable de donner des électrons (Schéma II.11).

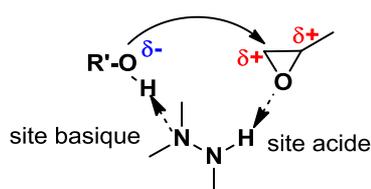


Schéma II.11 : Activation de l'amorceur et de l'oxyde de propylène par un système « bi-activant »

Dans ce cas aussi, il faut envisager la possibilité qu'une molécule « bi-activante » se complexe avec une autre (Schéma II.12).

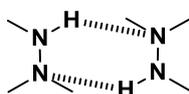
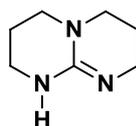


Schéma II.12 : Complexation entre molécules « bi-activantes »

Cependant, ces systèmes ont déjà prouvés leur efficacité dans la polymérisation des lactides et des lactones par ouverture de cycle²⁰⁻²². Parmi les amines bi-activantes, le 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene (TBD) a été sélectionné (Schéma II.13).



1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene
(TBD)
(pKa (THF, 20°C) = 21,00)

Schéma II.13 : Structure du 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene (TBD)

Le groupe NH peut activer l'oxyde de propylène tandis que les deux autres atomes d'azote peuvent activer l'amorceur. L'azote lié à la double liaison semble être plus disponible pour activer un amorceur, l'autre atome d'azote étant plus encombré stériquement.

Au préalable, une étude RMN a été effectuée pour étudier l'effet de la TBD sur chaque composé séparément (Tableau II.5).

Tableau II.5 : Différentiels des déplacements chimiques du POx et de l'alcool benzylique (BA) en présence de TBD

Espèce activée	$\Delta\delta$ (CH) (POx)	$\Delta\delta$ (CH ₂) (BA)
POx : TBD 1 : 1	-0,10	-
BA : TBD 1 : 1	-	-0,02

L'addition de TBD sur l'oxyde de propylène entraîne un déplacement chimique des protons du cycle vers les champs faibles. Comme dans le cas des amines primaires et secondaires, le déplacement est faible ($\Delta\delta \approx 0,1$ ppm). La TBD ne semble pas avoir de réelle influence sur l'alcool benzylique. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il y ait une délocalisation des charges sur la TBD due à la double liaison qui stabilise le complexe.

A nouveau, les essais de polymérisation en utilisant la TBD en tant qu'activateur n'ont pas entraîné la formation de poly(oxyde de propylène). La présence d'hydrogène dans le milieu, due à l'amorceur, peut être aussi responsable de l'absence d'amorçage. Toujours dans l'objectif d'une activation organique, nous avons donc décidé d'utiliser une espèce activante possédant un groupe triméthylsilyl (-SiMe₃) en tant que groupement protecteur de la fonction hydroxyle.

4. Systèmes activants à base de groupements triméthylsilyl (SiMe₃)

Récemment, des travaux ont été réalisés sur la polymérisation du méthacrylate de méthyle par polymérisation par transfert de groupe (GTP)²³ catalysée par une espèce azotée : bien qu'il s'agisse d'un système différent du notre, cette polymérisation s'avère également sensible à la présence de protons. Pour contourner ce problème, l'équipe de Kakuchi a utilisé un acide de Brønsted, le trifluoromethanesulfonimide (HNTf₂) dans lequel l'hydrogène a été

remplacé par le groupe triméthylsilyl pour générer $\text{Me}_3\text{SiNTf}_2$ (Schéma II.14). Ce dernier s'est révélé capable d'activer le méthacrylate de méthyle.

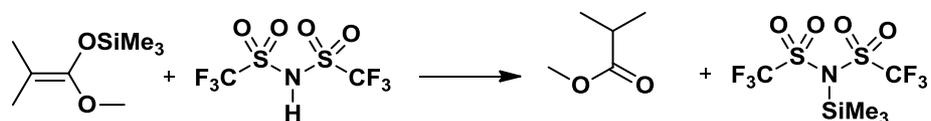
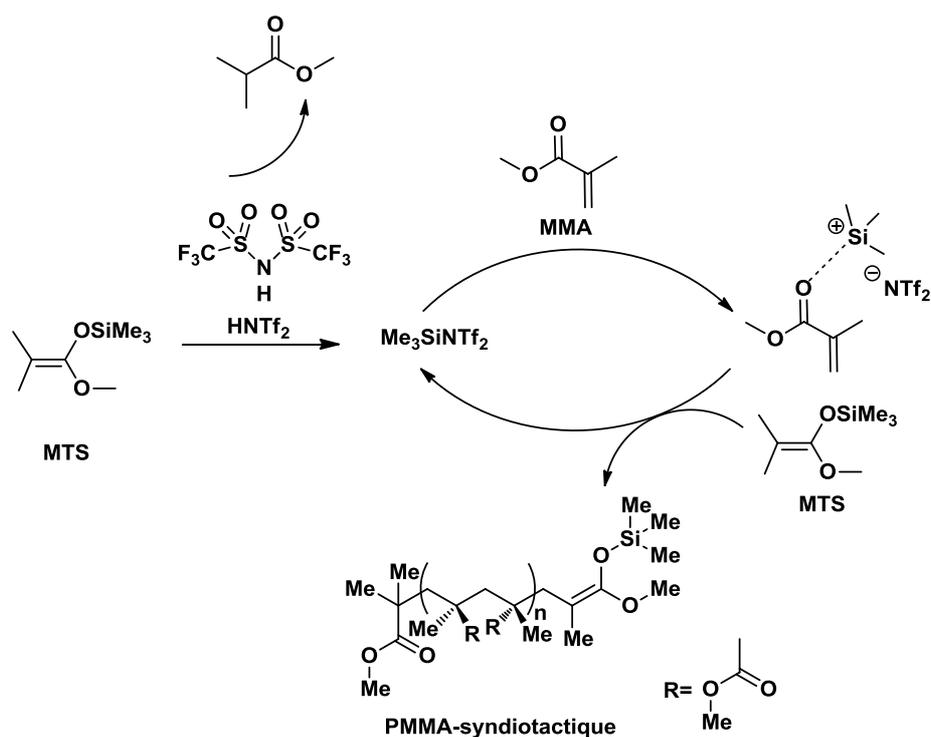


Schéma II.14 : Formation de $\text{Me}_3\text{SiNTf}_2$ à partir de HNTf_2

Une représentation schématique de la polymérisation par transfert de groupe du méthacrylate de méthyle est présentée Schéma II.15.



MMA : méthacrylate de méthyle
 MTS : 1-méthoxy-1-triméthylsilyloxy-2-méthyl-propène
 HNTf₂ : trifluorométhanesulfonimide

Schéma II.15 : Polymérisation par GTP du MMA en présence de HNTf_2

L'activation du monomère par le composé $\text{Me}_3\text{SiNTf}_2$ a été examinée par l'observation des déplacements chimiques (Tableau II.6).

Tableau II.6 : Différentiels des déplacements chimiques du POx et de divers activateurs à 20°C dans le toluène-d8 pour un rapport molaire POx : Activateur=1:1

Activateurs	Déplacements chimiques $\Delta\delta$ (CH) (POx)
Triisobutylaluminium <i>i</i> - Bu_3Al	+ 0,7
Aniline (C_6H_5) NH_2	+ 0,2
(Triméthylsilyl)bis(trifluoromethanesulfonyl)imide $\text{Me}_3\text{SiNTf}_2$	+ 0,3

D'après ces valeurs, $\text{Me}_3\text{SiNTf}_2$ présente une activation réelle sur l'oxyde de propylène, bien que celle-ci soit moins marquée que dans le cas de l'activateur aluminique.

Il a donc été utilisé en polymérisation de l'oxyde de propylène. L'hydrogène de l'alcool utilisé comme amorceur a également été remplacé par un groupe $-\text{SiMe}_3$ ²⁴ (Schéma II.16), au préalable, pour éviter des réactions secondaires lors de la réaction.

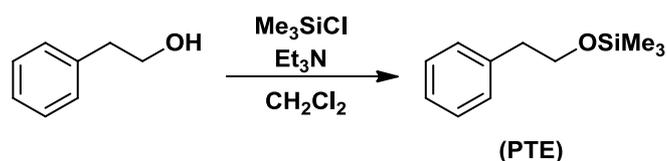


Schéma II.16 : Synthèse de l'éther triméthylsilyl 2-phényléthyle

Le mécanisme réactionnel envisagé est illustré Schéma II.17 :

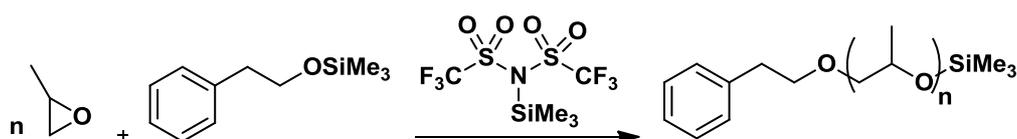


Schéma II.17 : Polymérisation de l'oxyde de propylène par l'éther triméthylsilyl 2-phényléthyle (PTE) catalysée par HNTf_2

Les essais en polymérisation n'ont pas donné de résultats concluants bien que les protons aient été transformés en groupement $-\text{SiMe}_3$. Il se peut aussi que la liaison O-Si de l'amorceur soit trop forte. L'alcool a donc été remplacé par un composé nucléophile qui possède une liaison ionique, comme le bromure de tétrabutylammonium ($\text{NOct}_4\text{-Br}$). Cependant, nous ne pouvons pas écarter la possibilité de formation d'un complexe entre cet amorceur et l'activateur (Schéma II.18).

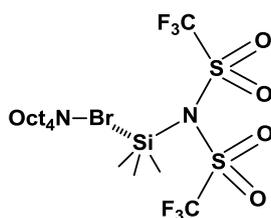


Schéma II.18 : Complexation entre $\text{NOct}_4\text{-Br}$ et $\text{Me}_3\text{SiNTf}_2$

Là encore, les essais en polymérisation n'ont donné aucun résultat positif. Dans les deux cas, l'absence d'amorçage peut provenir du fait que l'activation mise en jeu ne soit pas assez forte ou bien qu'il reste des composés hydrogénés dans le milieu dus à la formation de l'activateur (Schéma II.14).

De manière générale, les composés organiques utilisés pour remplacer l' $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ n'ont pas permis d'activer la polymérisation de l'oxyde de propylène. Plusieurs types d'amines ont été utilisés pour tenter de substituer ce dérivé organométallique. Des études RMN ont permis d'examiner les déplacements chimiques des protons de l'oxyde de propylène lorsqu'il était isolé ou en présence d'amines. Bien qu'il y ait une activation, celle-ci est faible et ne permet pas à un alcool d'amorcer la polymérisation. L'alcool, activé lui aussi par une amine, n'a pas permis d'obtenir de meilleurs résultats. L'utilisation de molécules possédant à la fois un site acide et un site basique pour tenter d'accroître l'activation a également échoué. De même, le remplacement du proton de l'amorceur par un groupe SiMe_3 ne permet pas la polymérisation du POx, peut être à cause de la méthode de synthèse de l'activateur. Il serait donc intéressant pour le futur de voir s'il est possible d'éliminer ce composé pour obtenir un activateur organique pur, sans source de proton.

5. Activation des alcools par les bases de phosphazène

Dans la partie bibliographique, nous avons vu que les bases de phosphazène étaient capables de déprotoner des alcools et de polymériser l'oxyde de propylène grâce à la taille du contre-ion $t\text{-BuP}_4\text{H}^+$. L'effet positif de ce contre-ion volumineux par rapport aux métaux alcalins se traduit par une accélération de la cinétique liée à une diminution des phénomènes d'agrégation dans le milieu réactionnel (cf. partie bibliographique I.3.b.). Dans cette approche, un défaut de base (5% environ) est utilisé. Le système amorçant est composé d'espèces actives en faible concentration ($\text{RO}^-t\text{-BuP}_4\text{H}^+$) et un large nombre d'espèces dormantes (ROH) en équilibre (Schéma II.19).

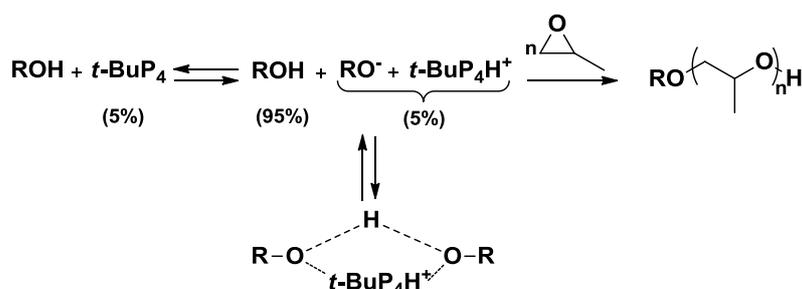


Schéma II.19 : Polymérisation anionique du POx amorcée par le système ROH/ $t\text{-BuP}_4$ (5% en mol de $t\text{-BuP}_4$)

R représente une chaîne alkyle¹⁶ ou une chaîne polymère possédant des alcools pendants²⁵. Dans le premier cas, des masses molaires faibles sont obtenues ($\approx 3\,500\text{ g.mol}^{-1}$) avec un bon contrôle de la polymérisation ($\overline{D} \leq 1,13$). Dans le second cas, les chaînes pendantes ont une masse molaire de l'ordre de $8\,000\text{ g.mol}^{-1}$ (pour des masses molaires théoriques de $12\,000\text{ g.mol}^{-1}$) avec une dispersité relativement faible de 1,16.

L'intérêt de tel système est de pouvoir déprotoner des diols et ainsi d'obtenir des chaînes de polyéthers dihydroxyfonctionnelles. Cependant, l'utilisation d'alcool partiellement déprotoné par $t\text{-BuP}_4$ présente quelques limites. En effet, les masses molaires des chaînes de PPOx sont limitées à $6\,000\text{ g.mol}^{-1}$ et surtout les réactions de transfert au monomère sont plus importantes que dans le cas d'un amorçage avec un alcoolate de potassium, comme le montre

les travaux de Mülhaupt¹⁶ (Tableau II.7). D'autre part, les cinétiques restent lentes pour les masses molaires obtenues.

Tableau II.7 : Polymérisation de l'oxyde de propylène amorcé par le dipropylène glycol partiellement déprotoné, T=95-100°C

contre-ion associé à l'amorceur	temps (h)	\overline{M}_n exp. (g.mol ⁻¹)	degré d'insaturation C=C (mmol/kg)
K	71	2 460	13
<i>t</i> -BuP ₄	1,6	3 870	60

Une première question s'est alors posée : peut-on substituer l'alcoolate de métal alcalin par un alcoolate de phosphazène protoné et le complexer à *i*-Bu₃Al pour conduire à la polymérisation activée de l'oxyde de propylène et obtenir des chaînes de PPOx dihydroxytélchéliques de masses variables et en limitant au maximum le transfert au monomère ?

II. FONCTIONNALISATION DES EXTREMITES DE CHAINES

L'introduction de groupements hydroxyle aux extrémités de chaînes représente un intérêt majeur pour la synthèse de précurseurs de polyuréthanes. La fonctionnalisation peut se faire par post-modification du polymère ou bien par utilisation d'un amorceur fonctionnel. Cette dernière approche étant la plus intéressante puisqu'elle ne présente qu'une seule étape.

Deux méthodes de synthèse pour obtenir des PPOx plurihydroxytélchéliques, di-, tri-, ou bien encore pentahydroxytélchéliques, ont été examinées. La première approche fait appel à un amorceur possédant une fonction alcool protégée et une fonction alcool libre. La seconde méthode, directe et donc potentiellement plus intéressante, consiste à utiliser un amorceur comportant deux fonctions alcools libres. Dans le but d'accroître la réactivité de ces systèmes et d'obtenir des polyéthers de masses molaires contrôlées dans des temps réactionnels courts, du triisobutylaluminium y a été associé.

1. Travaux antérieurs

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, de nombreux travaux ont été faits sur la fonctionnalisation du poly(oxyde de propylène) avec l'insertion de fonctions halogène, carboxylate, amine, azide, etc²⁶. Des polyéthers hétérodifonctionnels de masses molaires contrôlées mais aussi limitées sont obtenus. Concernant l'obtention de polyéthers α,ω -dihydroxyfonctionnels, celle-ci est principalement réalisée en utilisant un hydroxyde de métal alcalin (hydroxyde de potassium ou de césium essentiellement). KOH est largement utilisé en tant qu'amorceur mais la polymérisation de l'oxyde de propylène souffre de la présence de réactions de transfert conduisant à des chaînes porteuses de doubles liaisons en extrémités. Les masses molaires de ces polyéthers sont limitées à 6 000 g.mol⁻¹. L'absence de contrôle ainsi que les masses molaires des polymères synthétisés sont des limites à la réalisation de copolymères à bloc et à leur utilisation dans certaines applications. Le challenge demeure donc dans la fonctionnalisation directe des chaînes de PPOx par deux groupes hydroxyle par une méthode rapide. Les travaux conduits par A. Labbé ont montré qu'il était difficile d'obtenir des chaînes de PPOx dihydroxytéléchéliques, par l'approche du monomère activé, en utilisant l'hydroxyde de tétrabutylammonium, l'hydroxyde de potassium ou bien encore un amorceur bifonctionnel dialcoolate de potassium. Les approches sont non quantitatives et parfois non contrôlées (Schéma II.20)².

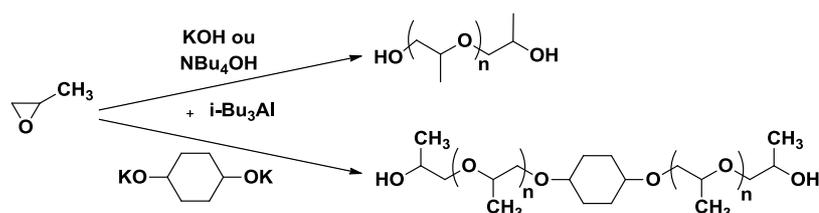


Schéma II.20 : Stratégie de synthèse examinée pour la polymérisation de chaînes PPOx α,ω -dihydroxyfonctionnelles

Le Tableau II.8 regroupe les différents résultats obtenus avec ces amorceurs testés avec le triisobutylaluminium : l'hydroxyde de potassium (KOH), l'hydroxyde de tétrabutylammonium (NBu₄OH), le cyclohexane-1,4-diolate de potassium (KO-C₆H₄-OK) théoriquement capable d'amorcer deux chaînes (Schéma II.20)².

Tableau II.8 : Polymérisations de l'oxyde de propylène avec différents amorceurs en présence d'*i*-Bu₃Al à 20°C²

Amorceurs	[<i>i</i> -Bu ₃ Al]/[Am]	Solvant	t (h)	conv. (%)	\overline{M}_n théo. (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_n exp. (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
NBu ₄ OH	4	toluène	2,5	100	3 000	4 700	1,58
NBu ₄ OH	2,6	toluène	0,5	100	10 000	18 100	1,64
NBu ₄ OH	4	toluène	1,5	100	30 000	35 300	1,58
KOH	5	THF/tol.	20	84	8 400	1 500 (30%)	1,36
		(1,5 : 1)				1 200 000 (70%)	
KOH	15	THF/tol.	3,5	100	10 000	4 900 (30%)	1,42
		(1,5 : 1)				406 000 (70%)	
KOC ₆ H ₄ OK	4×2	toluène	17	100	2×5 000	4 500	1,51

Ces systèmes conduisent à la polymérisation de l'oxyde de propylène, plus ou moins rapidement, mais avec un contrôle des masses molaires relativement limité.

Dans le cas de l'amorçage avec NBu₄OH, des conversions complètes sont atteintes en quelques heures. NBu₄OH est un composé commercialisé dans le méthanol ce qui rend la purification difficile. De plus, il est peu soluble dans le toluène conduisant probablement à un amorçage lent et incomplet expliquant que les masses molaires moyennes observées soient supérieures aux valeurs théoriques. L'analyse MALDI-TOF de ces échantillons montre la présence de deux populations. La première, minoritaire, correspond aux chaînes attendues c'est-à-dire α,ω -dihydroxyfonctionnelles (HO-PO_x_n-OH). La seconde, majoritaire, de la forme (CH₃O-PO_x_n-OH) est porteuse de groupement -OCH₃ terminaux. Cette dernière peut s'expliquer soit par la présence de méthanol résiduel dans le milieu jouant le rôle d'agent de transfert soit par un échange entre les fonctions -OH et -OCH₃ qui peut avoir lieu dans la solution commerciale (NBu₄OH + CH₃OH → NBu₄OCH₃ + H₂O).

En ce qui concerne l'amorçage par KOH, la polymérisation se fait dans un mélange toluène/THF pour permettre une dispersion fine de KOH dans le milieu. Deux populations sont observées. Lorsque le rapport [*i*-Bu₃Al]/[KOH] augmente, la population aux très fortes masses molaires diminue et la vitesse de polymérisation est augmentée. Les analyses MALDI-TOF montrent que deux amorçages ont lieu :

- celui par le groupement OH, comme attendu
- celui par un hydrure provenant probablement de l'*i*-Bu₃Al : en présence de dérivés alcalins, *i*-Bu₃Al est capable de se décomposer en hydrure de diisobutylaluminium, libérant une molécule d'isobutène. Ce processus génère un hydrure qui peut induire l'amorçage de la polymérisation.

Enfin, la dernière expérience réalisée en présence d'un alcoolate de potassium difonctionnel indique que les chaînes synthétisées ont une masse molaire moitié moins importante que celles attendues. L'analyse MALDI-TOF montre une population majoritaire correspondant aux chaînes dihydroxylées et deux populations minoritaires non attribuées. La polymérisation ne présente pas de réaction de transfert à l'hydrure comme dans les cas précédents.

2. Obtention de poly(oxyde de propylène)s plurihydroxytélchéliques par déprotection d'alcools

Les échecs successifs de formation de chaînes de PPOx par activation du monomère nous ont conduit à revoir cette approche. Nous nous sommes donc demandé s'il était possible de générer des alcoolates, possédant un contre-ion encombré, solubles dans un milieu hydrocarboné, et de les complexer à *i*-Bu₃Al tout en gardant la réactivité de ce nouveau complexe « ate ».

Nous avons donc testé la base phosphazène en présence d'alcools et d'*i*-Bu₃Al. Un monoalcool a dans un premier temps été choisi pour valider cette idée. Des alcools possédant une fonction alcool libre, qui peut être déprotonée par *t*-BuP₄, et une fonction alcool protégée ont ensuite été choisis. Ainsi, après déprotection, des chaînes PPOx dihydroxytélchéliques peuvent théoriquement être obtenues.

Pour cela, la base *t*-BuP₄ et l'alcool ont été utilisés en conditions stœchiométriques pour déprotoner la totalité de l'alcool afin d'aboutir au mécanisme décrit Schéma II.21. En effet, la présence d'alcool libre serait destructive pour *i*-Bu₃Al supprimant l'activation du monomère.

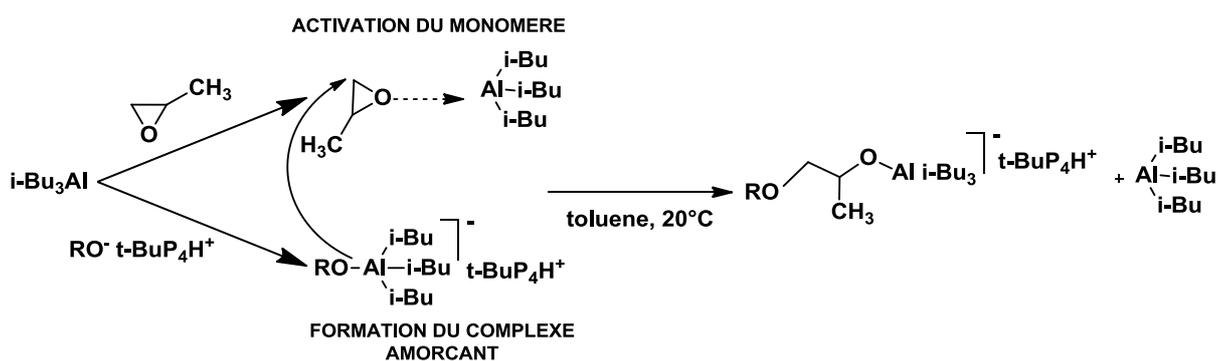


Schéma II.21 : Déprotection d'un alcool par $t\text{-BuP}_4$ et polymérisation du POx en présence d' $i\text{-Bu}_3\text{Al}$

a. Déprotection d'un mono-alcool et polymérisation par activation du monomère

Dans le but de valider la possibilité d'utiliser le système amorceur décrit précédemment en présence d' $i\text{-Bu}_3\text{Al}$, le tert-amylalcool a été sélectionné. Ce monoalcool possède une masse molaire différente de celle d'une unité d'oxyde de propylène et donc aisément distinguable par analyse MALDI-TOF (Schéma II.22).

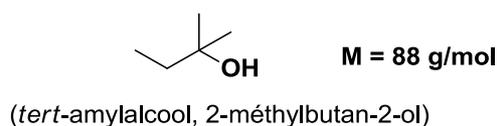


Schéma II.22 : Structure de l'alcool amylique tertiaire (AAT)

L'espèce amorceuse mise en jeu entre l'alcool amylique tertiaire (AAT) et la base $t\text{-BuP}_4$ est de la forme $\text{RO}^-t\text{BuP}_4\text{H}^+$ (Schéma II.23) :

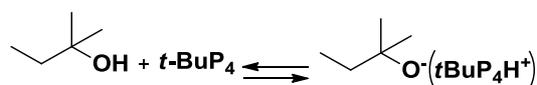


Schéma II.23 : Déprotection de l'alcool amylique tertiaire par $t\text{-BuP}_4$

L'espèce nucléophile obtenue peut alors réagir sur l'oxyde de propylène en présence de *i*-Bu₃Al selon le mécanisme que nous avons détaillé précédemment (Schéma II.24) :

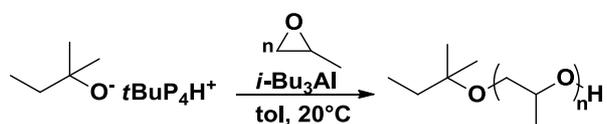


Schéma II.24 : Hypothèse de réaction entre l'alcoolate amylique tertiaire de phosphazène protonée et l'oxyde de propylène en présence d'*i*-Bu₃Al

Les principaux résultats en polymérisation sont rassemblés dans le Tableau II.9.

Tableau II.9 : Utilisation de l'alcool amylique tertiaire déprotoné par *t*-BuP₄ (C₅H₁₁O⁻*t*-BuP₄H⁺) comme amorceur de la polymérisation de l'oxyde de propylène en présence d'*i*-Bu₃Al, [POx]=2M dans le toluène à 20°C ; [*i*-Bu₃Al]/[Amorceur]=2

temps (h)	conv. (%)	\overline{M}_n théo. (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_n exp. (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
12	100	2 000	4 000	1,31
12	100	5 000	10 700	1,51
3	100	10 000	19 280	1,52

Un rapport [*i*-Bu₃Al]/[Amorceur]=2 est suffisant pour obtenir une conversion complète et atteindre des masses molaires de 20 000 g.mol⁻¹ et ceci en quelques heures. Ces résultats montrent que la polymérisation anionique par activation du monomère en présence de contre-ion protoné. Un temps de réaction court à 20°C dans le toluène est la principale caractéristique de ce système.

Le spectre obtenu par analyse RMN ^1H est représenté sur la Figure II.4.

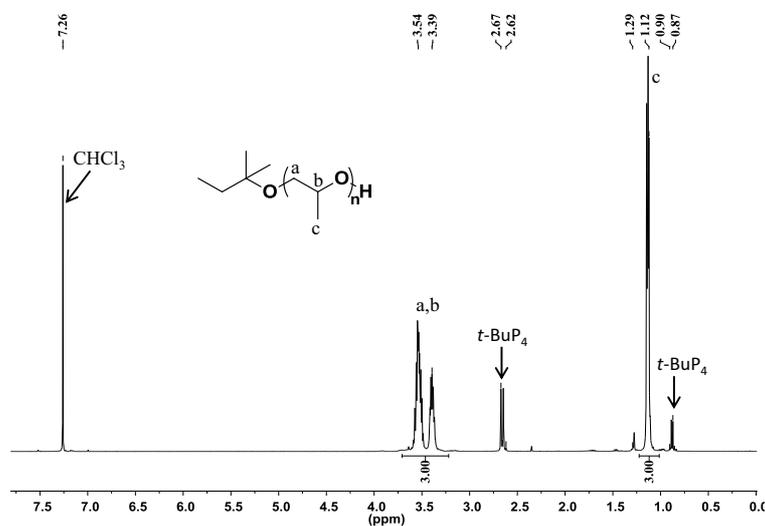


Figure II.4 : Spectre RMN ^1H du PPOx amorcé par $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}^-t\text{-BuP}_4\text{H}^+$ et activé par $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ dans le toluène à 20°C . ($\overline{M}_n = 4\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Les valeurs des masses molaires obtenues par SEC sont par contre plus élevées que les valeurs théoriques attendues. Ceci peut être expliqué par un amorçage incomplet. L'alcool amylique est un alcool tertiaire. La déprotonation de l'alcool peut être difficile et incomplète. Ainsi, la concentration en alcoolate est inférieure à la théorique conduisant à des chaînes de poly(oxyde de propylène) de masses molaires plus élevées et des dispersités relativement élevées dues aux alcools résiduels favorisant les réactions de transfert et de terminaison.

Pour vérifier que l'alcoolate a bien joué le rôle d'amorceur, un échantillon de faibles masses molaires ($\overline{M}_n = 4\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Tableau II.9, entrée 1) a été analysé par MALDI-TOF (Figure II.5).

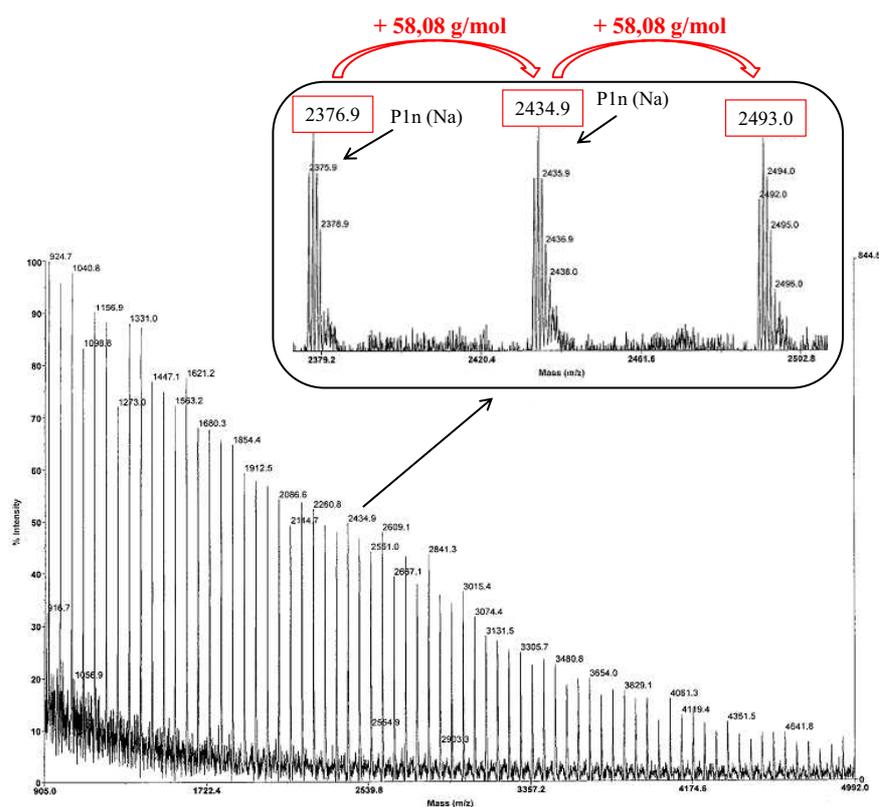


Figure II.5 : Analyse MALDI-TOF d'un échantillon de PPOx amorcée par $C_5H_{11}O^-t-BuP_4H^+/i-Bu_3Al$ (1/2), $\overline{M}_n = 4\ 000\ g\cdot mol^{-1}$; ionisation au sodium

Dans le spectre de masse, les chaînes sont ionisées au sodium :

$$P1n = 2434,9 = M_{Na} + M_{C_5H_{11}O} + n \cdot M_{POx} + M_H \text{ (avec } n=40\text{)}$$

Une seule population est présente, séparée par 58,08 g/mol, correspondant bien à une unité de POx, et avec un groupe amyloxy et un proton à chaque extrémité. Aucun pic ne reflète la présence d'un amorçage par l'hydrure provenant de l'*i*-Bu₃Al ou bien par un groupe allyloxy issu du transfert au monomère, suggérant que l'intervention de ces réactions est minimale. Les réactions secondaires habituellement rencontrées dans les polymérisations anioniques conventionnelles semblent inexistantes. Ces réactions de transfert étaient une limite au système de Mülhaupt qui était basé sur une déprotonation partielle de l'alcool par *t*-BuP₄. L'obtention d'une base plus faible car complexée au triisobutylaluminium en est certainement la cause.

Dans le but d'obtenir des chaînes de PPOx pluri-hydroxytéléchéliques, cette méthode a été utilisée avec des alcools possédant à la fois des fonctions alcool libres et protégées.

b. Déprotection d'alcools possédant une fonction protégée et polymérisation par activation du monomère

Parmi les formes protégées d'alcool disponibles, commerciales et facilement déprotégeables, il y a les acétal hétérocycliques c'est-à-dire les dioxolanes²⁷. A l'intérieur de cette famille de composés, se trouve le 1,2-isopropylidéneglycérol, appelé aussi solkétal, qui est une forme protégée du glycérol. Il est issu de la réaction de condensation entre le glycérol et l'acétone²⁸⁻³⁰ (Schéma II.25).

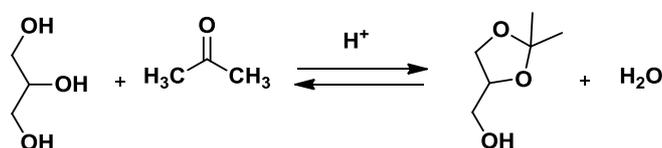


Schéma II.25 : Synthèse du solkétal à partir du glycérol et de l'acétone

La fonction isopropylidène reliée par une fonction acétal est facilement éliminée en milieu acide pour régénérer les fonctions alcool^{31, 32}.

Pour accroître la fonctionnalité des chaînes, un autre alcool a été utilisé, le 1,2:3,4-di-O-isopropylidène-D-galactopyranose, qui permet une fonctionnalité de quatre après une déprotection de deux fonctions acétal cyclique par l'acide trifluoroacétique³³ (Schéma II.26).

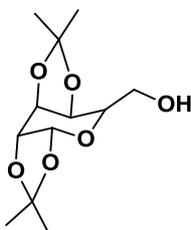


Schéma II.26 : Structure du 1,2:3,4-di-O-isopropylidène-D-galactopyranose (DIGP)

Dans ces expériences, la base phosphazène est ajoutée à la stœchiométrie par rapport aux fonctions hydroxyle non protégées afin d'éviter la présence d'alcool résiduel. L'alcoolate de phosphazène formé a pour but d'amorcer la polymérisation de l'oxyde de propylène après complexation de l'amorceur et activation du monomère par $i\text{-Bu}_3\text{Al}$, selon le mécanisme montré Schéma II.27.

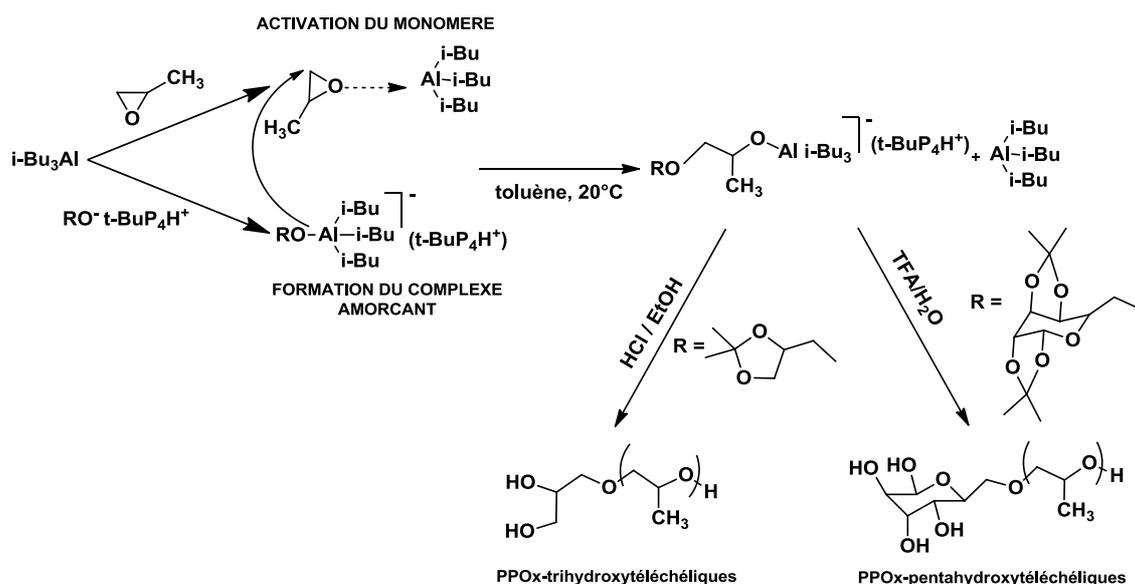


Schéma II.27 : Synthèse de poly(oxyde de propylène)s plurihydroxytélechéliques amorcés par le système $\text{RO}^-t\text{-BuP}_4\text{H}^+/i\text{-Bu}_3\text{Al}$

Les Tableaux II.10, II.11 et II.12 présentent les résultats des polymérisations effectuées avec les amorceurs cités précédemment.

Tableau II.10 : Utilisation du 1,2-isopropylidèneglycérol (solkétal) déprotoné par *t*-BuP₄ comme amorceur de la polymérisation du POx en présence d'*i*-Bu₃Al dans le toluène à 20°C, [POx]=2M

$[i\text{-Bu}_3\text{Al}]/[\text{Am}]$	temps (h)	conv. (%)	\overline{M}_n th (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_n exp (RI) (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
2	3	100	10 000	11 000	1,15
3	3	100	15 000	12 400	1,15
3	3	100	50 000	60 000	1,24
4	5	100	75 000	80 000	1,24
6	6	100	100 000	87 000	1,26

L'espèce formée à partir du solkétal déprotoné par *t*-BuP₄ puis associée à *i*-Bu₃Al conduit à une polymérisation rapide de l'oxyde de propylène. En effet, en quelques heures, les conversions sont complètes. Les valeurs expérimentales des masses molaires sont dans le domaine des théoriques et croissent avec l'augmentation du rapport [monomère]/[amorceur]. Au-delà de 40 000 g.mol⁻¹, un élargissement de la distribution est visible sur les chromatogrammes de SEC, pouvant être causé par des réactions de transfert.

La microstructure des chaînes de PPOx a été examinée en RMN ¹³C (Figure II.6). Le signal du méthine (CH, (b)) se présente sous la forme d'un triplet dans lequel le pic à 75,8 ppm représente une triade isotactique (mm), le pic à 75,6 ppm une triade hétérotactique (mr et rm) et le pic à 75,4 ppm une triade syndiotactique (rr). Ceci correspond uniquement à des enchaînements tête-à-queue (TQ)³⁴, il n'y a pas de pics situés dans les régions correspondants aux enchaînements tête-à-tête (TT) ou queue-à-queue (QQ) éliminant la possibilité d'un mécanisme cationique. Dans un mécanisme d'ouverture de cycle de type anionique, l'attaque nucléophile se fait exclusivement sur le carbone le moins substitué conduisant à un enchaînement exclusivement tête-à-queue (TQ)³⁵. De même, le méthylène apparaît sous la forme d'un doublet correspondant aux diades m et r. Les proportions des triades iso-, syndio- et hétérotactiques semblent équivalentes ce qui montre que le polymère ne présente donc pas de stéréorégularité particulière et est atactique³⁶.

D'après ces observations, le mécanisme de polymérisation mis en jeu est bien de type anionique ou anionique coordiné.

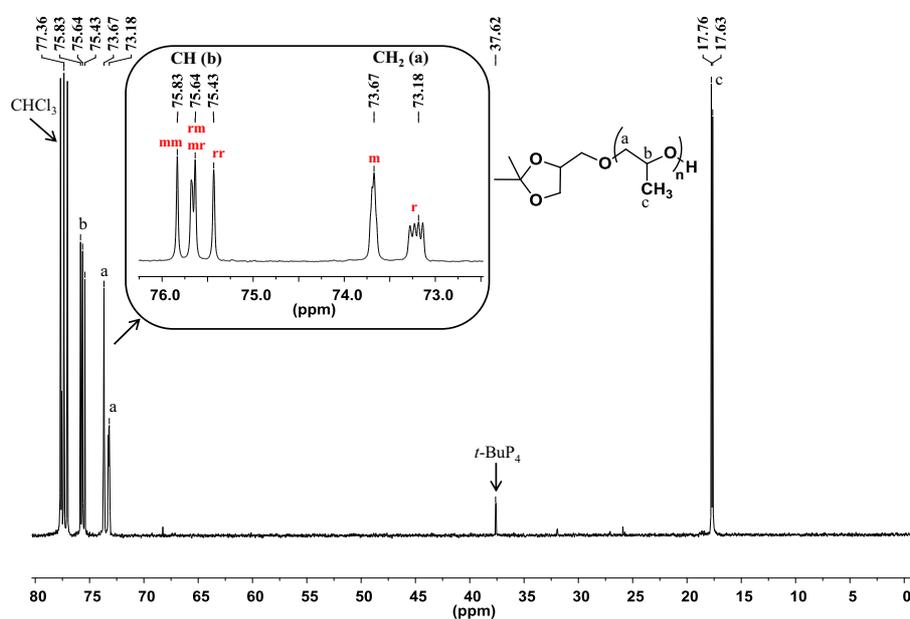


Figure II.6 : Spectre RMN ^{13}C de PPOx amorcé par une solution de solkétal déprotoné par $t\text{-BuP}_4$ et activé par $i\text{-Bu}_3\text{Al}$

Le rôle d' $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ en tant qu'activateur ainsi que celui de la base phosphazène en tant qu'agent déprotonant dans le mécanisme réactionnel sont mis en évidence grâce aux expériences de polymérisation dont les résultats sont rassemblés dans le Tableau II.11.

Tableau II.11 : Polymérisation du POx amorcée par le solkétal associé à $t\text{-BuP}_4$ utilisé avec différents rapports et en présence (ou non) d' $i\text{-Bu}_3\text{Al}$, dans le toluène à 0°C , $[\text{POx}]=2\text{M}$

Amorceur solkétal: $t\text{-BuP}_4$	$[i\text{-Bu}_3\text{Al}]/[\text{Am}]$	temps (h)	conv. (%)	\overline{M}_n th. ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	\overline{M}_n exp. (RI) ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
1:1	0	5	0	10 000	-	-
1:1	1	5	0	10 000	-	-
1:1	2	3	100	10 000	11 000	1,15
1:0,5	2	12	40	10 000	8 500	1,11

Lorsque l'alcool n'est que partiellement déprotoné (50% dans ce cas, entrée 4 du Tableau II.11), la conversion n'est pas complète. Une partie du composé aluminique est consommée par l'alcool. Dans ce cas, l'efficacité d'amorçage est faible conduisant à une conversion non totale et des masses molaires plus élevées.

Les extrémités de chaînes des PPOx ont ensuite été étudiées par MALDI-TOF, Figure (II.7 et 8).

→ Avant déprotection :

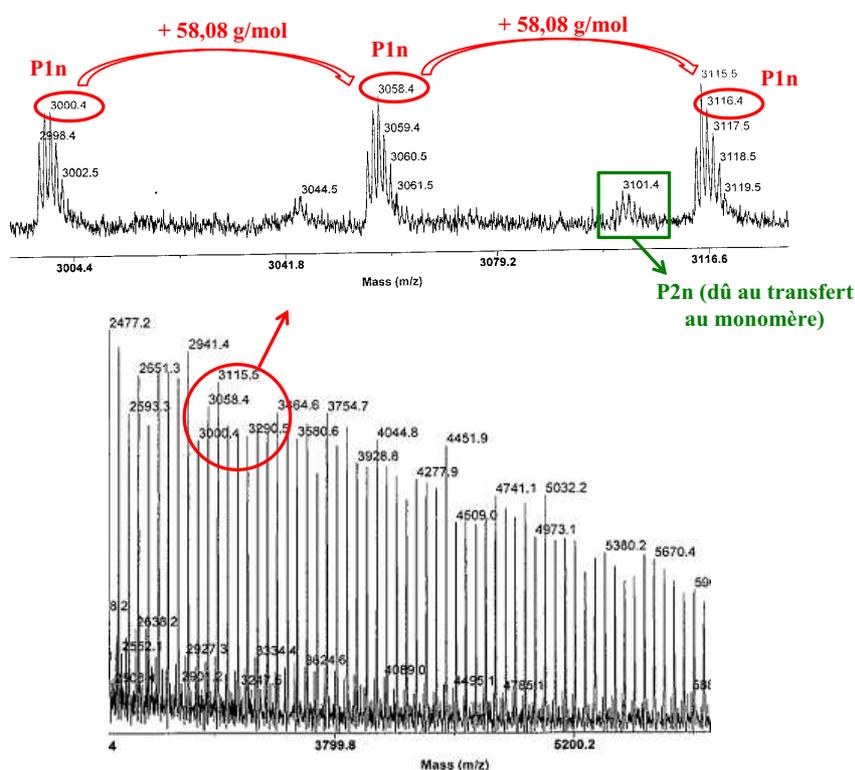


Figure II.7 : Analyses MALDI-TOF d'un échantillon de PPOx amorcé par une solution de solkétal déprotoné par *t*-BuP₄ en présence d'*i*-Bu₃Al (avant déprotection de la fonction acétal cyclique), $\overline{M}_n = 5\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

L'étude de la fonctionnalité par analyse MALDI-TOF révèle la présence de deux populations de chaînes de PPOx avant déprotection de l'extrémité en début de chaîne :

La population majoritaire, P1n, correspond à l'amorçage souhaité c'est-à-dire par le solkétal déprotoné :

$$\mathbf{P1n} : 3058,4 \text{ g.mol}^{-1} = M_{\text{Na}} + M_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3} + n \cdot M_{\text{POx}} + M_{\text{H}} \text{ avec } M_{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3} = 131,1 \text{ g.mol}^{-1} \text{ et } n = 50$$

La population minoritaire, P2n, équivaut à un amorçage par un groupe allyloxy issu du transfert au monomère :

$$\mathbf{P2n} : 3101,4 \text{ g.mol}^{-1} = M_{\text{Na}} + M_{\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}} + n \cdot M_{\text{POx}} + M_{\text{H}} \text{ avec } M_{\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}} = 57 \text{ g.mol}^{-1} \text{ et } n = 53$$

L'analyse MALDI-TOF montre la présence de réactions de transfert résiduelles.

La déprotection des fonctions acétal se fait en milieu acide (Schéma II.28):

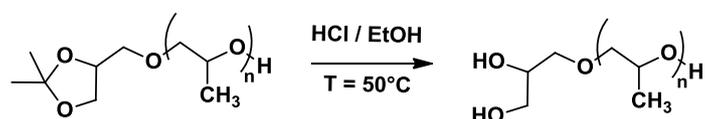


Schéma II.28 : Déprotection en milieu acide du PPOx possédant une fonction acétal cyclique en bout de chaîne

→ Après déprotection :

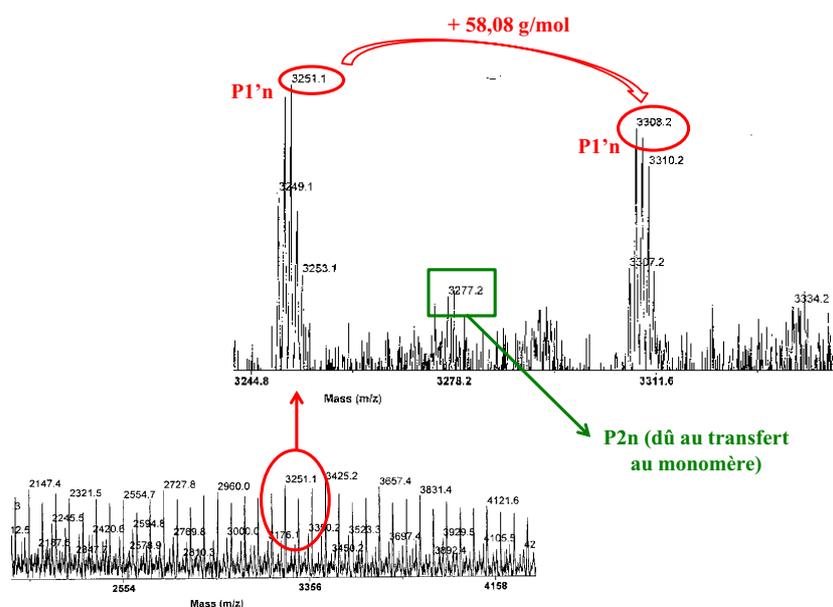


Figure II.8 : Analyses MALDI-TOF d'un échantillon de PPOx amorcé par une solution de solkétal déprotoné par *t*-BuP₄ en présence d'*i*-Bu₃Al (après déprotection de la fonction acétal cyclique)

L'analyse MALDI-TOF (Figure II.8) montre deux populations présentes P1'n (différente de P1n) et P2n :

- la population majoritaire, P1'n correspond à l'amorçage souhaité c'est-à-dire par le solkétal déprotoné et déprotégé :

$$\mathbf{P1'n} : 3251,1 \text{ g.mol}^{-1} = M_{\text{Na}} + M_{\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3} + n \cdot M_{\text{POx}} + M_{\text{H}} \text{ avec } M_{\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3} = 91.08 \text{ g.mol}^{-1} \text{ et } n = 54$$

- la population minoritaire, P2n, équivaut toujours à un amorçage par un groupe allyloxy issu du transfert au monomère, cette série de pic ne s'étant pas déplacée :

$$\mathbf{P2n} : 3277,2 \text{ g.mol}^{-1} = M_{\text{Na}} + M_{\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}} + n \cdot M_{\text{POx}} + M_{\text{H}} \text{ avec } M_{\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}} = 57 \text{ g.mol}^{-1} \text{ et } n = 56$$

Ainsi, des PPOx tri-hydroxytéléchéliques à grande majorité, de masses molaires élevées et contrôlées, jusqu'à 87 000 g.mol⁻¹ ont été obtenus en quelques heures dans le toluène.

De la même manière, des essais de polymérisation ont été effectués avec le 1,2:3,4-di-O-isopropylidène-D-galactopyranose (DIGP). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II.12.

Tableau II.12 : Polymérisations du POx amorcé par le 1,2:3,4-di-O-isopropylidène-D-galactopyranose (DIGP) associé à *t*-BuP₄ en présence d'*i*-Bu₃Al, dans le toluène à 0°C, [POx]=2M, conv. : 100%

$[i\text{-Bu}_3\text{Al}]/[A]$	temps (h)	\overline{M}_n th. (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_n exp. (RI) (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
2	3	5 000	6 600	1,28
2	3	10 000	13 000	1,31
2	3	20 000	23 400	1,22
3	6	40 000	40 000	1,20

Dans le cas de l'amorçage avec le 1,2:3,4-di-O-isopropylidène-D-galactopyranose (DIGP), des masses molaires jusqu'à 40 000 g.mol⁻¹ sont obtenues avec des dispersités relativement faibles.

Les analyses MALDI-TOF montrent également la présence de deux populations. Comme précédemment, la population majoritaire correspond à l'amorçage par l'alcool déprotoné, la seconde, beaucoup moins importante, correspond à l'amorçage par le groupement allyloxy issu de la réaction de transfert au monomère (Figure II.9).

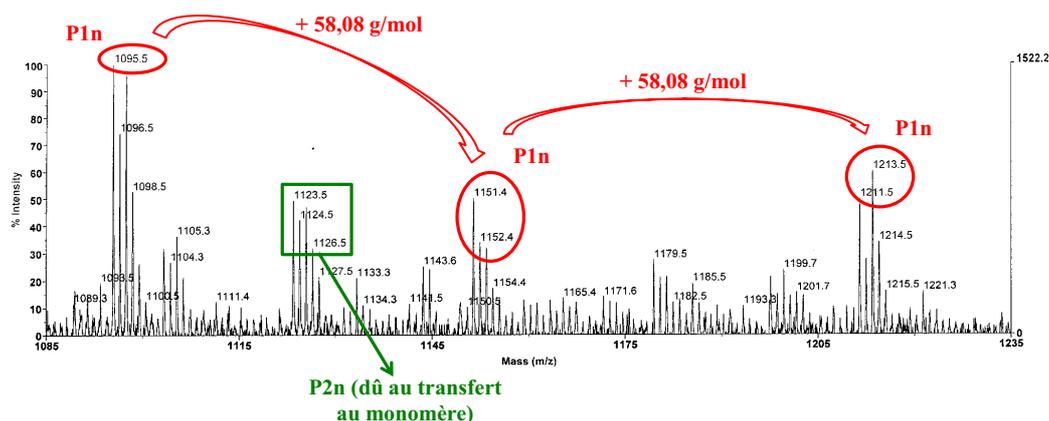


Figure II.9 : Analyse MALDI-TOF d'un échantillon de PPOx amorcé par une solution de DIGP déprotoné par *t*-BuP₄ en présence d'*i*-Bu₃Al, (Tableau II.11, entrée 1, $\overline{M}_n = 6\,600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Lors de l'utilisation du 1,2:3,4-di-O-isopropylidene-D-galactopyranose, l'amorçage dû aux réactions de transfert semble plus important que dans le cas du solkétal. Ceci peut être expliqué par le fait que le DIGP déprotoné et complexé à *i*-Bu₃Al possède une plus grande basicité que le solkétal déprotoné conduisant à un arrachement du proton du CH₃.

La déprotection des deux groupements acétal cycliques se fait avec de l'acide trifluoroacétique³⁷, l'acide chlorhydrique ne permet pas une déprotection complète des groupements (Schéma II.29).

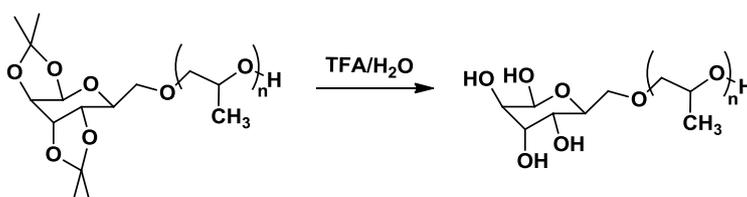
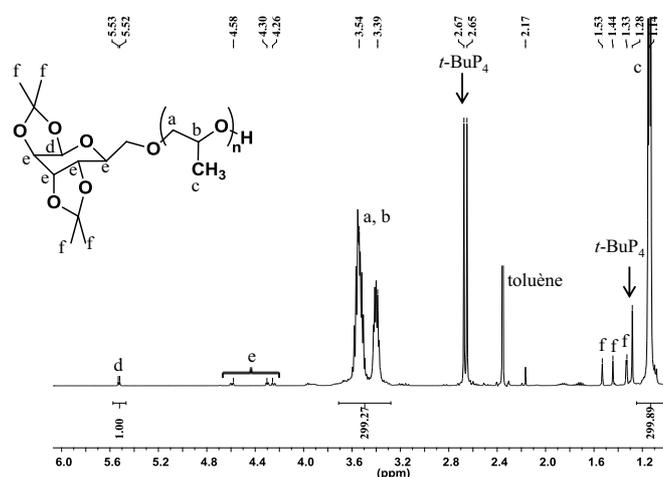


Schéma II.29 : Déprotection en milieu acide du PPOx possédant deux fonctions acétal cycliques en début de chaîne

La déprotection des fonctions acétal est bien visible par analyse RMN ^1H (Figure II.10).

→ Avant déprotection (a) :



→ Après déprotection (b) :

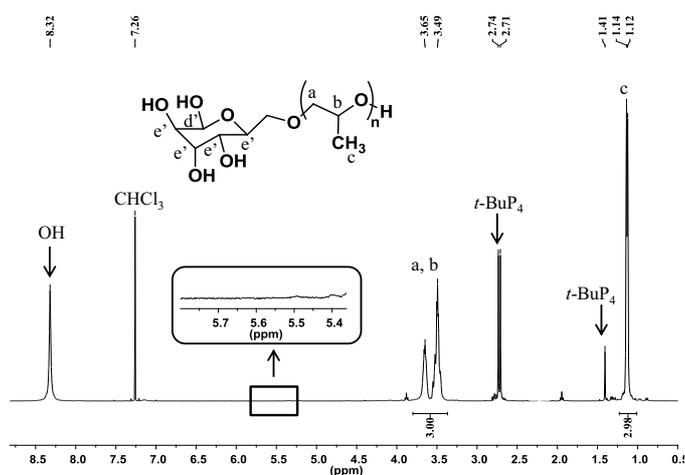


Figure II.10 : Spectres de RMN ^1H de PPOx amorcé par une solution de DIPG déprotonée par $t\text{-BuP}_4$ en présence d' $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ avant (a) et après (b) déprotection des acétal cycliques terminaux dans CDCl_3 à 20°C ($M_n = 6\,600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Les groupes CH_3 des acétal (protons f) cycliques apparaissent entre 1,3 et 1,5 ppm et le proton d, situé en α de l'acétal cyclique et de l'oxygène du cycle, à 5,5 ppm (Figure II.10 (a)). Après déprotection, les signaux des CH_3 disparaissent ainsi que le signal du proton d. les signaux du cycle, e', se trouvent dans le massif entre 3,4 et 3,6 ppm (Figure II.10 (b)). La déprotection

des groupements acétal semble donc quantitative. Des PPOx penta-hydroxytélchéliques, de masses molaires variées, ont pu être synthétisés avec cependant la présence de chaînes monohydroxylées dues à des réactions de transfert au monomère résiduelles.

Dans le but de quantifier les réactions de transfert et déterminer la fonctionnalité des chaînes PPOx, un dosage des fonctions hydroxyles terminales par un isocyanate devra être effectué³⁸.

Cette étude a montré que l'utilisation d'un amorceur possédant une fonction alcool libre et une fonction alcool protégée permettait d'amorcer l'oxyde de propylène, en présence d'*i*-Bu₃Al, lorsque l'alcool était déprotoné par une base forte et encombrée, *t*-BuP₄. La fonction alcool protégée ne doit pas être sensible au composé aluminique. Ainsi, pour des alcools tels que le solkétal et le 1,2:3,4-di-O-isopropylidene-D-galactopyranose possédant des fonctions acétal cycliques, des chaînes de PPOx pluri-hydroxytélchéliques ont pu être obtenues. Des fortes masses molaires peuvent être atteintes, de manière contrôlée et la proportion de réactions de transfert reste minime.

3. Méthode directe d'obtention de chaînes poly(oxyde de propylène)s dihydroxytélchéliques de fortes masses molaires

En se basant sur une chimie similaire, un amorceur dihydroxyfonctionnel a été employé comme amorceur avec *t*-BuP₄. Nous avons retenu un poly(oxyde de propylène) dihydroxytélchélique commercial de faible masse molaire de part sa solubilité dans le toluène.

Deux équivalents de *t*-BuP₄ ont été utilisés avec l'amorceur (1 par fonction OH) ce qui doit théoriquement permettre d'avoir une croissance des chaînes aux deux extrémités comme indiqué Schéma II.29.

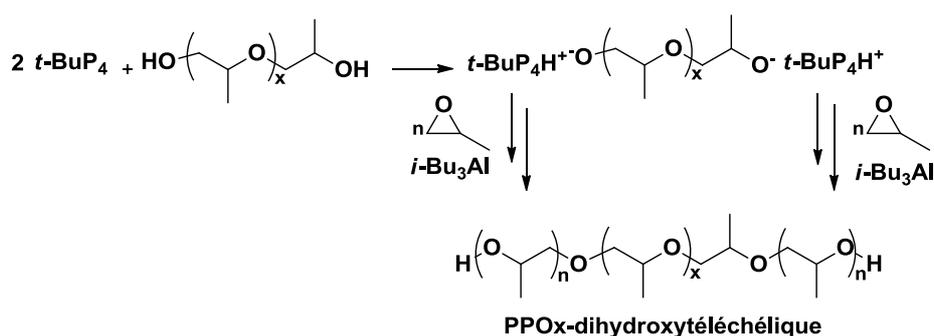


Schéma II.29 : Stratégie de synthèse de chaînes de PPOx dihydroxyfonctionnelles de fortes masses molaires par activation du monomère à partir d'un oligomère de PPOx di-OH commercial

Les résultats de polymérisation obtenus avec ce système sont regroupés dans le Tableau II.13.

Tableau II.13 : Polymérisations du POx amorcé par un diol associé à $t\text{-BuP}_4$ en présence d' $i\text{-Bu}_3\text{Al}$, dans le toluène à 0°C , $[\text{POx}]=2\text{M}$, conv : 100%

$[i\text{-Bu}_3\text{Al}]/[\text{Am}]$	temps (h)	\overline{M}_n th. (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_n exp. (RI) (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
2	3	$2 \times 2\,500$	9 700	1,28
2	3	$2 \times 5\,000$	16 700	1,46
2,5	3	$2 \times 12\,500$	24 200	1,34
2,5	5	$2 \times 25\,000$	41 600	1,42

Les masses molaires moyennes obtenues par SEC sont dans le même domaine que les valeurs théoriques, ces masses augmentent avec le rapport [monomère]/[amorceur] et les distributions sont un peu larges mais monomodales (Figure II.11).

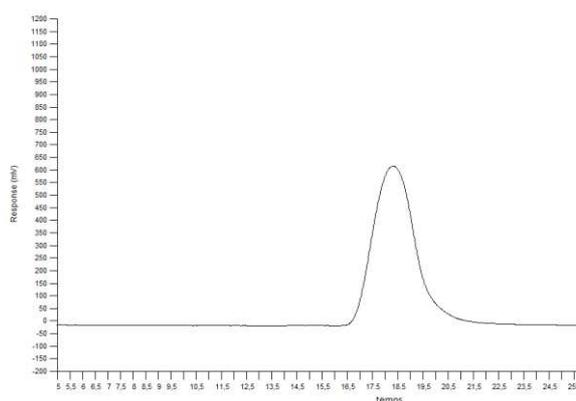


Figure II.12 : Analyse SEC d'un PPOx dihydroxytéléchélique ($\overline{M}_n = 24\,200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

L'étude faite par MALDI-TOF indique une population P1n unique avec une fonction alcool à chaque extrémité. La proportion de réactions secondaires, si elles ont eu lieu, est minime puisqu'elles n'apparaissent pas sur le profil isotopique (Figure II.13). Les pics résiduels appartiennent ici au bruit de fond.

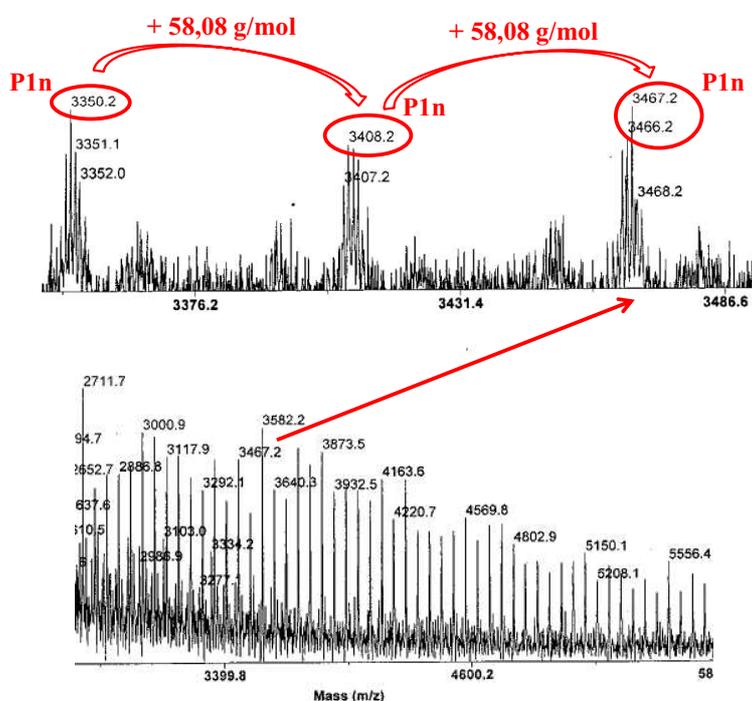


Figure II.13 : Analyse MALDI-TOF d'un échantillon de PPOx amorcé par une solution de PPOx déprotoné par *t*-BuP₄ en présence d'*i*-Bu₃Al

$$\mathbf{P1n} : 3408,2 \text{ g/mol} = M_{\text{Na}} + M_{\text{H}} + M_{\text{O}} + M_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} + n * M_{\text{POx}} + M_{\text{H}} \text{ avec } n = 58$$

Bien qu'il ne soit pas possible d'affirmer de manière certaine que l'amorçage s'est effectivement fait à chaque extrémité, celui-ci semble majoritaire du fait des masses molaires expérimentales dans le domaine des théoriques calculées. Que l'amorçage soit mono- ou bifonctionnel, les chaînes de PPOx synthétisées de fortes masses molaires sont dihydroxytéléchéliques, comme le confirme le MALDI-TOF.

De même que dans le cas précédent, cette fonctionnalité devra être évaluée par un dosage avec des fonctions isocyanate.

CONCLUSION :

La recherche d'un procédé de polymérisation contrôlée s'effectuant sans métal et la possibilité de réaliser la fonctionnalisation des chaînes de longueurs variables et de façon quantitative sont des aspects essentiels à prendre en compte pour obtenir des polymères réactifs possédant des propriétés spécifiques. La catalyse organique s'est révélée être un véritable challenge en polymérisation anionique des époxydes. Beaucoup moins activantes que les composés aluminiques, les amines n'ont pas permis de polymériser l'oxyde de propylène. Leur caractère activant paraît insuffisant et des composés organiques plus efficaces doivent être encore recherchés.

Des chaînes de poly(oxyde de propylène) di-, tri- et penta-hydroxytéléchéliques ont pu être synthétisés à partir d'alcools déprotonés par des bases fortes de type *t*-BuP₄ en présence d'*i*-Bu₃Al. Les alcools déprotonés possèdent la particularité de comporter une fonction alcool protégée qui permet d'obtenir en position α plusieurs fonctions hydroxyle après déprotection. L'obtention de chaînes PPOx dihydroxytéléchéliques a pu être réalisée à partir d'un diol commercial. Des PPOx de masses molaires contrôlées ont pu ainsi être préparés. L'utilisation d'un complexe « ate » RO⁻*t*-BuP₄H⁺/*i*-Bu₃Al de basicité réduite a permis de réduire très fortement les réactions secondaires et d'obtenir des temps de polymérisation très rapides à 20°C dans un hydrocarbure. Des optimisations restent tout de même à apporter en jouant par exemple sur la température.

REFERENCES :

- (1) Billouard, C. Nouveaux systèmes d'amorçage pour la polymérisation anionique contrôlée de l'oxyde de propylène : mécanisme par activation du monomère. Application à la synthèse de copolymères à blocs. Université Bordeaux 1, Bordeaux, **2004**.
- (2) Labbé, A. Polymérisation anionique des époxydes et des éthers glycidiques par activation du monomère : régulation de la réactivité et application à la synthèse de polymères fonctionnels. Université Bordeaux 1, Bordeaux, **2007**.
- (3) Billouard, C.; Carlotti, S.; Desbois, P.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2004**, 37, (11), 4038-4043.
- (4) Labbé, A.; Carlotti, S.; Billouard, C.; Desbois, P.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2007**, 40, (22), 7842-7847.
- (5) List, B. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (12), 5413-5415.
- (6) Cheng, H. N.; Gross Richard, A., Green Polymer Chemistry: Biocatalysis and Biomaterials. In *Green Polymer Chemistry: Biocatalysis and Biomaterials*, American Chemical Society: **2010**; Vol. 1043, pp 1-14.
- (7) Kamber, N. E.; Jeong, W.; Waymouth, R. M.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Hedrick, J. L. *Chemical Reviews* **2007**, 107, (12), 5813-5840.
- (8) Albertsson, A. C.; Varma, I. K. *Biomacromolecules* **2003**, 4, (6), 1466-1486.
- (9) Hedrick, J. L.; Magbitang, T.; Connor, E. F.; Glauser, T.; Volksen, W.; Hawker, C. J.; Lee, V. Y.; Miller, R. D. *Chemistry - A European Journal* **2002**, 8, (15), 3308-3319.
- (10) Zhang, L.; Nederberg, F.; Pratt, R. C.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L.; Wade, C. G. *Macromolecules* **2007**, 40, (12), 4154-4158.
- (11) Csihony, S.; Culkin, D. A.; Sentman, A. C.; Dove, A. P.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (25), 9079-9084.
- (12) Nederberg, F.; Connor, E. F.; Möller, M.; Glauser, T.; Hedrick, J. L. *Angewandte Chemie - International Edition* **2001**, 40, (14), 2712-2715.
- (13) Murayama, M.; Sanda, F.; Endo, T. *Macromolecules* **1998**, 31, (3), 919-923.
- (14) Gross, R. A.; Kumar, A.; Kalra, B. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (7), 2097-2124.
- (15) Kobayashi, S.; Uyama, H.; Kimura, S. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (12), 3793-3818.
- (16) Rexin, O.; Mulhaupt, R. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40, (7), 864-873.
- (17) Maitre, C.; Ganachaud, F.; Ferreira, O.; Lutz, J. F.; Paintoux, Y.; Hémerly, P. *Macromolecules* **2000**, 33, (21), 7730-7736.
- (18) Morinaga, H.; Ochiai, B.; Endo, T. *Macromolecules* **2007**, 40, (16), 6014-6016.
- (19) Raynaud, J.; Ottou, W. N.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Chemical Communications* **2010**, 46, (18), 3203-3205.
- (20) Lohmeijer, B. G. G.; Pratt, R. C.; Leibfarth, F.; Logan, J. W.; Long, D. A.; Dove, A. P.; Nederberg, F.; Choi, J.; Wade, C.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2006**, 39, (25), 8574-8583.
- (21) Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Long, D. A.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (14), 4556-4557.
- (22) Dove, A. P.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (40), 13798-13799.
- (23) Kakuchi, R.; Chiba, K.; Fuchise, K.; Sakai, R.; Satoh, T.; Kakuchi, T. *Macromolecules* **2009**, 42, (22), 8747-8750.
- (24) Gembus, V.; Marsais, F.; Levacher, V. *Synlett* **2008**, 2008, (EFirst), 1463,1466.
- (25) Zhao, J.; Zhang, G.; Pispas, S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48, (11), 2320-2328.
- (26) Tasdelen, M. A.; Kahveci, M. U.; Yagci, Y. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2011**, 36, (4), 455-567.

- (27) T. W. Green; P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*. Wiley-Interscience ed.; New York, **1999**; Vol. 308-322.
- (28) Clarkson, J. S.; Walker, A. J.; Wood, M. A. *Organic Process Research & Development* **2001**, 5, (6), 630-635.
- (29) Bigot, S.; Bricout, H.; Suisse, I.; Mortreux, A.; Castanet, Y. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, 50, (17), 9870-9875.
- (30) Vicente, G.; Melero, J. A.; Morales, G.; Paniagua, M.; Martín, E. *Green Chemistry* **2010**, 12, (5), 899-907.
- (31) Zhen, Y.; Wan, S.; Liu, Y.; Yan, H.; Shi, R.; Wang, C. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, 206, (5), 607-612.
- (32) Kvicala, J.; Dolensky, B.; Paleta, O. *ChemInform* **2010**, 29, (14), 1998.
- (33) Wuts, P. G. M.; Greene, T. W., Protection for the Hydroxyl Group, Including 1,2- and 1,3-Diols. In *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc.: **2006**; pp 16-366.
- (34) Antelmann, B.; Chisholm, M. H.; Iyer, S. S.; Huffman, J. C.; Navarro-Llobet, D.; Pagel, M.; Simonsick, W. J.; Zhong, W. *Macromolecules* **2001**, 34, (10), 3159-3175.
- (35) Oguni, N.; Lee, K.; Tani, H. *Macromolecules* **1972**, 5, (6), 819-820.
- (36) Chisholm, M. H.; Navarro-Llobet, D. *Macromolecules* **2002**, 35, (6), 2389-2392.
- (37) Yamada, K.; Minoda, M.; Miyamoto, T. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1997**, 35, (4), 751-757.
- (38) Postma, A.; Davis, T. P.; Donovan, A. R.; Li, G.; Moad, G.; Mulder, R.; O'Shea, M. S. *Polymer* **2006**, 47, (6), 1899-1911.

CHAPITRE III :

*Synthèse et fonctionnalisation de
poly(éther allylglycidique) et ses
copolymères : formation de matériaux de
type polyuréthane sans isocyanate*

**CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET FONCTIONNALISATION DE
POLY(ETHER ALLYLGLYCIDIQUE) ET SES COPOLYMERES :
FORMATION DE MATERIAUX DE TYPE POLYURETHANE SANS
ISOCYANATE**

I. HOMOPOLYMERISATION DE L'ETHER ALLYLGLYCIDIQUE PAR ACTIVATION DU MONOMERE	145
II. SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BASE D'ETHER ALLYLGLYCIDIQUE ET D'AUTRES MONOMERES EPOXYDES.....	150
1. Copolymères à gradient poly(éther allylglycidique-épichlorohydrine)	150
2. Copolymères à gradient poly(éther allylglycidique-éther méthyl glycidique).....	154
III. POST-FONCTIONNALISATION ET CARACTERISATIONS DES MATERIAUX DE TYPE POLYURETHANE SANS ISOCYANATE.....	156
1. Post-modification des copolyéthers porteurs de doubles liaisons pendantes	158
a. Epoxydation.....	158
b. Carbonatation.....	162
2. Elaboration de matériaux de type polyuréthane sans isocyanate	165

Dans le chapitre précédent, des polyéthers de type poly(oxyde de propylène) possédant des groupements hydroxyle aux extrémités de chaînes ont été synthétisés. La fonctionnalisation de polymère peut également se faire par insertion de fonctions réactives le long de la chaîne. Le contrôle et la connaissance exacte de la fonctionnalité des chaînes est un critère essentiel pour l'élaboration de matériaux ainsi que pour la maîtrise de leurs propriétés.

L'éther allylglycidique a été choisi pour préparer des polymères fonctionnels de structures contrôlées pour deux raisons principalement. Il possède un groupe époxyde susceptible d'être polymérisé par le système anionique $\text{NR}_4\text{X}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ce système permet de préparer des polyéthers de dimension contrôlée jusqu'à de fortes masses molaires, notamment dans le cas de l'oxyde de propylène, de l'oxyde d'éthylène, de l'épichlorohydrine, du glycidol protégé, du méthacrylate glycidique et de l'éther méthyl glycidique¹⁻⁴. De plus, il possède une double liaison qui peut être modifiée chimiquement pour introduire de nouvelles fonctions réactives telles que des fonctions époxyde ou carbonate dont l'incorporation fait l'objet d'une partie de ce travail.

Comme décrit dans le chapitre bibliographique, l'éther allylglycidique a principalement été copolymérisé avec le glycidol protégé⁵ ou encore l'oxyde d'éthylène^{6, 7} en utilisant un amorçage conventionnel et limitant à base d'alcooates de métaux alcalins. Les doubles liaisons pendantes des produits obtenus ont essentiellement servies à effectuer des réactions de type « tiol-ène » dans le but d'insérer des fonctions réactives notamment pour des applications médicales. Ce chapitre porte sur la synthèse de copolyéthers à base d'éther allylglycidique et d'épichlorohydrine ou d'éther méthyl glycidique. L'insertion de fonctions cyclo-carbonate via les doubles liaisons est utilisée pour élaborer des matériaux de type polyuréthane par une voie sans isocyanate. La formation d'hydroxyuréthane se fait par réaction entre fonctions carbonate et amine⁸⁻¹⁴ (Schéma III.1).

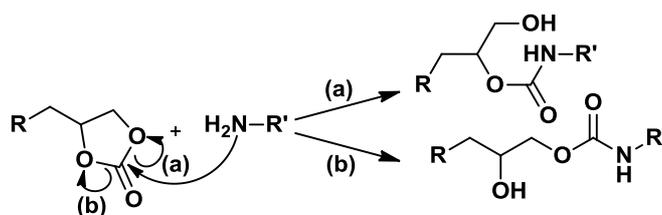


Schéma III.1 : Formation d'hydroxyuréthane par réaction entre un carbonate cyclique et une amine primaire

I. HOMOPOLYMERISATION DE L'ETHER ALLYLGLYCIDIQUE PAR ACTIVATION DU MONOMERE

L'éther allylglycidique (AGE) est un monomère commercial qui peut être obtenu à partir de l'épichlorohydrine et de l'alcool allylique comme indiqué Schéma III.2. Ces composés peuvent tous deux être préparés à partir du glycérol^{15, 16} qui fait parti des ressources renouvelables les plus abondantes. L'utilisation de monomères issus des ressources renouvelables est d'un intérêt majeur compte tenu de l'épuisement des ressources pétrolières.

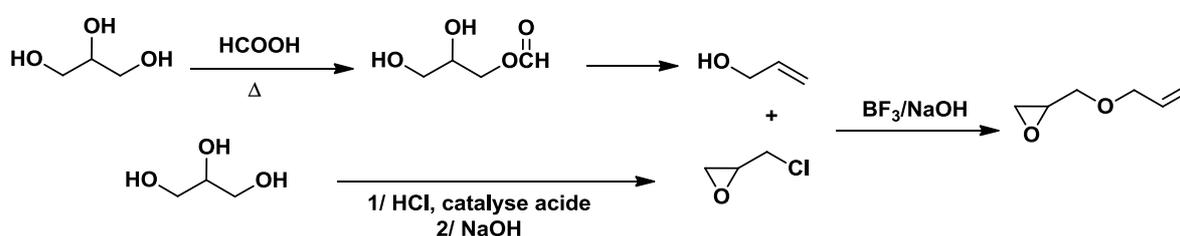


Schéma III.2 : Synthèse de l'éther allylglycidique à partir du glycérol

Traditionnellement, l'épichlorohydrine est produite à partir du 1,2 et 1,3 dichloropropanol obtenus à partir du propylène. Depuis quelques années, Solvay produit industriellement de l'épichlorohydrine à partir du glycérol¹⁷⁻¹⁹ (Schéma III.3). Le 1,3 dichloropropane majoritairement formé lors de l'utilisation du glycérol est bien plus réactif que l'isomère 1,2 (majoritaire lors de la réaction avec le propylène).

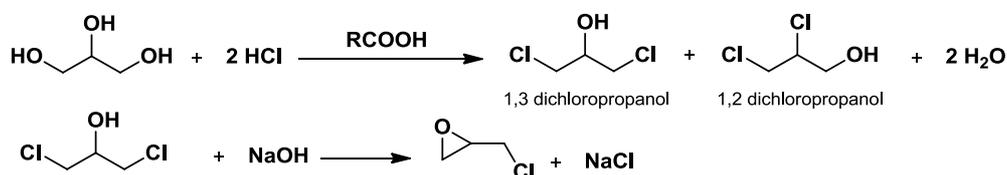


Schéma III.3 : Transformation du glycérol en épichlorohydrine

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, les principaux systèmes utilisés pour amener la polymérisation de l'éther allylglycidique sont à base d'alcoolates de métaux, ce qui limite les polymères obtenus dans un domaine de masses molaires inférieur à $10\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ en raison de multiples réactions de transfert. Ces masses molaires peuvent suffire dans de nombreuses applications mais l'obtention de masses molaires plus élevées ainsi que des copolymères de structure contrôlées et variées laissent présager la multiplication des applications. Dans ce travail, l'éther allylglycidique a été polymérisé selon un mécanisme anionique par le système $\text{NOct}_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$. Les résultats de la polymérisation sont rassemblés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Polymérisation de l'éther d'allylglycidique (AGE) amorcée par $\text{NOct}_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ dans le toluène à 20°C , $[\text{M}]=1,5\text{M}$, conversion: 100%

$[i\text{-Bu}_3\text{Al}]/[\text{NOct}_4\text{Br}]$	temps (h)	\overline{M}_n théo. (RI) ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	\overline{M}_n exp. ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	\overline{D}	\overline{M}_n exp. (Visco) ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	\overline{D}
2	1,5	5 000	6 900	1,08	nd	nd
2	1,5	10 000	14 500	1,07	nd	nd
2	1,5	20 000	30 000	1,05	21 000	1,09
2	1,5	50 000	70 000	1,22	46 000	1,24
3	2	75 000	72 000	1,40	60 000	1,37
4	4	100 000	109 000	1,32	70 000	1,35

Le système d'amorçage ($\text{NOct}_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$) en milieu hydrocarboné permet une polymérisation rapide de l'éther allylglycidique et conduit à des conversions complètes en quelques heures. Les masses molaires obtenues par SEC (détecteur réfractométrique et viscosimétrique) sont dans le domaine des masses molaires attendues si l'on considère la formation d'une chaîne par amorceur NOct_4Br (Figure III.1). Au fur et à mesure que la masse molaire visée augmente, les masses molaires expérimentales augmentent également. En jouant sur le rapport $[\text{AGE}]/[\text{NOct}_4\text{Br}]$, des masses molaires jusqu'à $109\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (SEC-RI) ont ainsi été obtenues. Le bon contrôle de la polymérisation est également confirmé par des distributions de masses molaires relativement étroites.

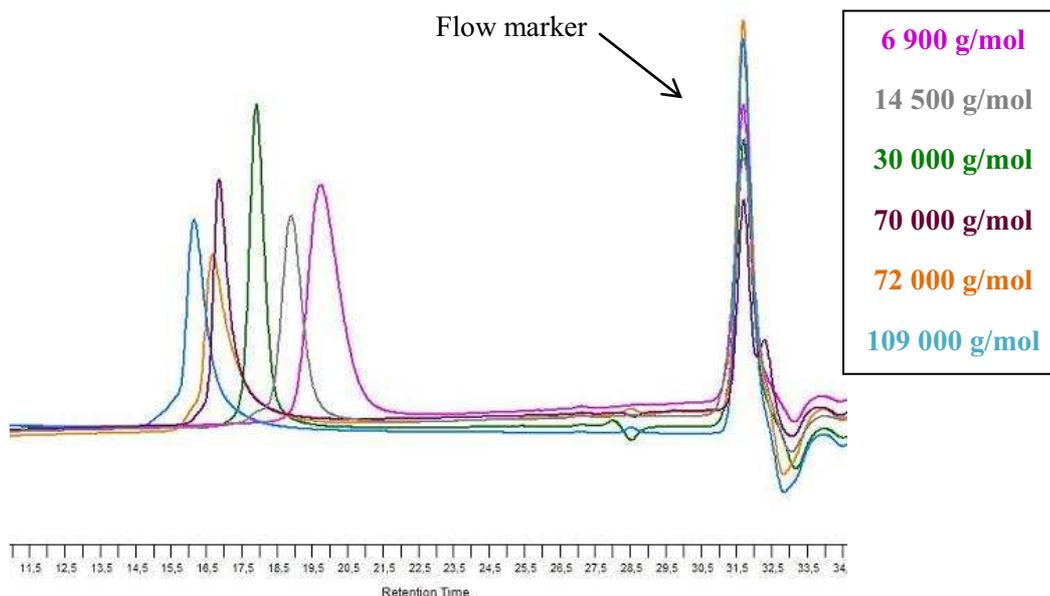


Figure III.1 : Chromatogrammes d'exclusion stérique de poly(éther allylglycidique) (PAGE) de différentes masses molaires obtenus avec le système $\text{NOct}_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ à $T=20^\circ\text{C}$ dans le toluène

Un rapport $[i\text{-Bu}_3\text{Al}]/[\text{NOct}_4\text{Br}]$ au moins égal à 3 est nécessaire pour obtenir des masses molaires supérieures à $75\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans des temps relativement courts. Ces rapports conduisent à une concentration en monomère activé plus importante dans le milieu et donc à une augmentation de la vitesse de polymérisation. Comparé à la polymérisation de l'oxyde de propylène, des rapports $[i\text{-Bu}_3\text{Al}]/[\text{NOct}_4\text{Br}]$ plus grands semblent nécessaires. Il est probable que le triisobutylaluminium soit plus fortement complexé par les atomes d'oxygène de la chaîne de PAGE au nombre de deux par unité monomère, et surtout observé dans le cas de la polymérisation du glycidol protégé possédant trois atomes d'oxygène par unité⁴ (Schéma III.4).

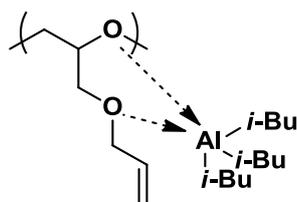


Schéma III.4 : Complexation compétitive de $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ par les atomes d'oxygène de la chaîne poly(éther allylglycidique)

Ces rapports plus élevés entraînent également un accroissement des distributions des masses molaires dû à de possibles réactions de transfert à l'acide de Lewis, $i\text{-Bu}_3\text{Al}^{20}$ (Schéma III.5).

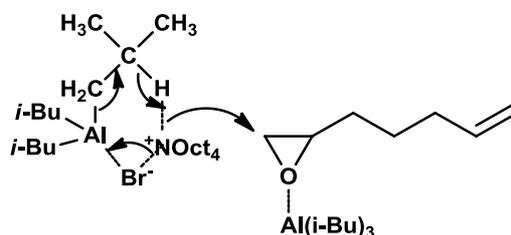


Schéma III.5 : Mécanisme d'amorçage à l'hydruure lors de la synthèse de PAGE de fortes masses molaires par le système $\text{NOct}_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$

La cinétique de polymérisation de l'AGE a été étudiée en effectuant des prélèvements du milieu réactionnel. Le caractère contrôlé de la polymérisation est mis en évidence par la croissance linéaire des masses molaires expérimentales avec la conversion. Bien que la conversion ne soit pas linéaire en fonction du temps, celle-ci est quantitative en quelques minutes.

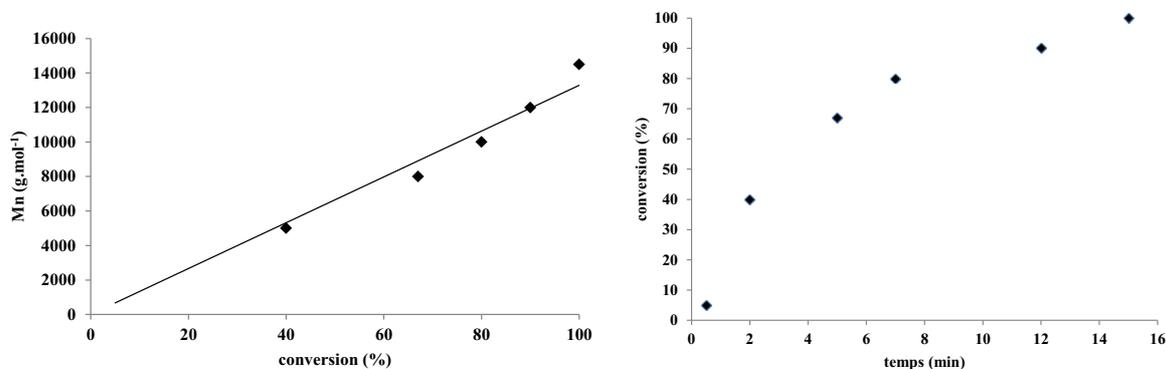


Figure III.2 : Courbes $\overline{M}_n = f(\text{conversion})$ et $\text{conversion} = f(\text{temps})$ pour la polymérisation de l'AGE par $\text{NOct}_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ (1 : 2), $\overline{M}_n = 14\,500 \text{ g.mol}^{-1}$, $[\text{M}] = 1,5 \text{ molL}^{-1}$ dans le toluène à 20°C

La tacticité des PAGE formés a été analysée par RMN ^{13}C (Figure III.3).

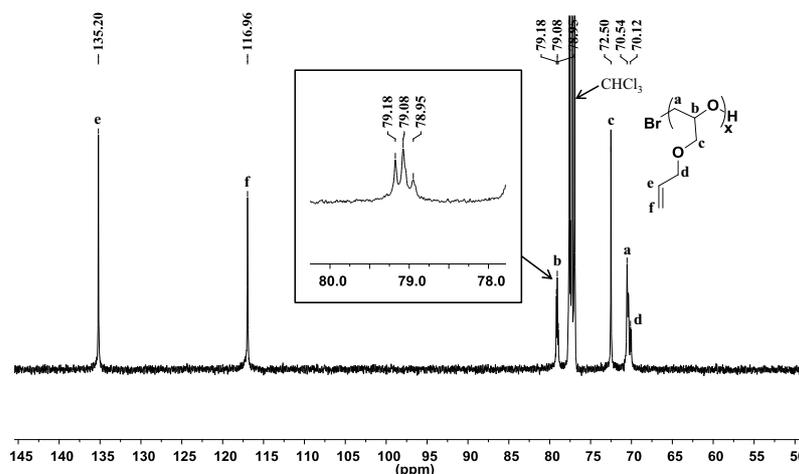


Figure III.3 : Spectre RMN ^{13}C d'un PAGE ($\overline{M}_n = 10\,000\text{ g.mol}^{-1}$)

Un seul type de signal est observable pour le proton du CH de la chaîne à 79 ppm et correspondant à des enchaînements tête-à-queue. Celui-ci se compose de 3 pics correspondant aux triades isotactiques (79,18 ppm), atactiques (79,08 ppm) et syndiotactiques (78,95 ppm). Les signaux caractéristiques des enchaînements tête-à-tête et queue-à-queue, situés respectivement après 79,2 ppm et avant 78,7 ppm ne sont pas visibles. Tout ceci montre que l'ouverture de l'oxirane s'effectue sur le carbone le moins substitué par une attaque nucléophile selon un mécanisme de type anionique (ou anionique coordonné) et que le polymère est atactique.

Le schéma réactionnel de l'homopolymérisation de l'éther allylglycidique est représenté ci-dessous :

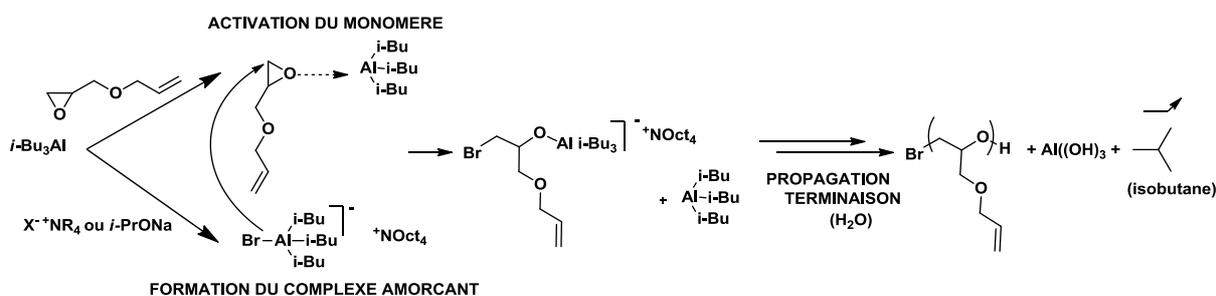


Schéma III.6 : Mécanisme de polymérisation de l'éther allylglycidique par le système $\text{NOct}_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$

L'ensemble de ces résultats nous permet de conclure que la polymérisation anionique de l'éther allylglycidique en présence du système d'amorçage $\text{NOct}_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ se fait de manière rapide et contrôlée. La copolymérisation de ce monomère avec d'autres éthers cycliques permet d'envisager la préparation de copolymères de structures contrôlées et possédant le long de la chaîne diverses fonctions d'intérêt.

II. SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BASE D'ETHER ALLYLGLYCIDIQUE ET D'AUTRES MONOMERES EPOXYDES

L'éther allylglycidique a été copolymérisé avec divers autres comonomères époxyde dans le but d'obtenir des copolymères présentant différentes propriétés. L'épichlorohydrine (ECH) a été choisie pour sa fonction chlorure qui peut être facilement modifiée. Le poly(ECH) est notamment utilisé pour la transformation du chlore en groupement azidure pour des applications énergétiques dans le domaine des propergols^{21, 22}. L'éther méthyl glycidique (GME) a quant à lui été sélectionné pour ses propriétés thermosensibles. Ce monomère peut être synthétisé à partir du méthanol et de l'alcool allylique, pouvant lui aussi être issu du glycérol. Enfin, leur polymérisation peut être réalisée de manière contrôlée en utilisant le système $\text{NOct}_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ ^{3, 23, 24}.

1. Copolymères à gradient poly(éther allylglycidique-épichlorohydrine)

L'éther allylglycidique et l'épichlorohydrine ont été copolymérisés en utilisant le système $\text{NOct}_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$. Des copolymères de différentes masses molaires et compositions ont été préparés. Le Tableau III.2 rassemble les résultats obtenus en copolymérisation de l'AGE et de l'ECH.

Tableau III.2 : Copolymérisation de l'AGE et de l'ECH en présence du système *i*-Bu₃Al/NOct₄Br dans le toluène à 20°C, [M]=1,7M, t=1-2h, conv. = 100%

Monomères (% mol. théo.)		Compo. du copo. (% mol. exp.) (RMN)		[<i>i</i> -Bu ₃ Al]/ [NOct ₄ Br]	\overline{M}_n théo. (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_n exp. (g.mol ⁻¹)	\overline{D}
AGE	ECH	AGE	ECH				
71	29	65	35	2	2 000	2 800	1,13
45	55	43	57	2	2 000	3 000	1,10
21	79	18	82	2	2 000	3 000	1,08
9	91	7	93	2	2 000	3 300	1,09
45	55	42	58	2	5 000	7 500	1,10
45	55	42	58	2	10 000	14 300	1,07
45	55	42	58	3	25 000	28 800	1,06

La copolymérisation de l'AGE et de l'ECH à 20°C dans le toluène est quantitative en quelques heures. L'évolution similaire entre les masses molaires théoriques et expérimentales, les valeurs de dispersités relativement faibles (< 1,13) pour des masses molaires jusqu'à 29 000 g.mol⁻¹ ainsi qu'une distribution des chaînes monomodales (Figure III.4) montrent que la copolymérisation est contrôlée et que les réactions de transfert et/ou de terminaison sont absentes ou très limitées.

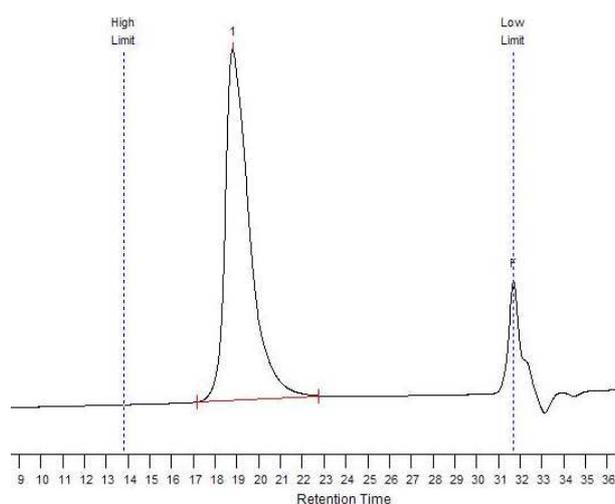


Figure III.4 : Chromatogramme d'exclusion stérique d'un copolymère P(AGE-ECH) ($\overline{M}_n = 14\,300$ g.mol⁻¹) obtenu par le système NOct₄Br/*i*-Bu₃Al

L'analyse RMN ^1H (Figure III.5) permet de vérifier que l'incorporation de l'AGE se fait exclusivement par ouverture de cycle. A conversion totale, le rapport des signaux des deux monomères est en accord avec la proportion des monomères initialement introduits.

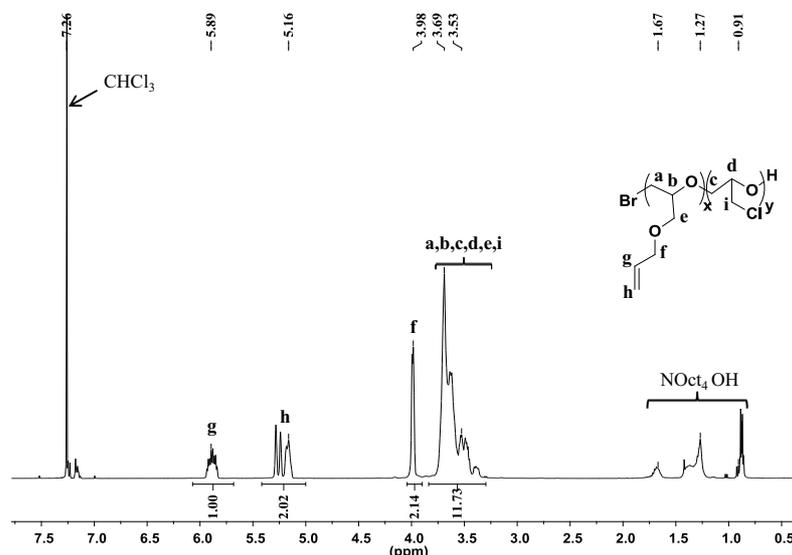


Figure III.5 : Spectre RMN ^1H d'un copolymère P(AGE-ECH) ($\overline{M}_n = 7\,500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 45% mol. d'AGE) amorcé par $\text{NOct}_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$, dans du CDCl_3 à 20°C .

La présence de NOct_4OH obtenu après terminaison, visible aux faibles ppm, est davantage marquée dans le cas des copolymères de faibles masses molaires. Ces résidus du système d'amorçage peuvent être éliminés en grande partie par lavage à l'eau mais des émulsions peuvent se produire en fonction de la composition des copolymères ce qui rend son élimination difficile. Il est cependant important de noter que cette molécule n'est pas toxique et qu'elle ne perturbe pas les analyses et les modifications chimiques.

Dans le but de déterminer la structure des copolymères, les rapports de réactivité entre l'AGE et l'ECH ont été déterminés par la méthode de Kelen-Tüdös²⁵ qui s'appuie sur la détermination de :

$x = \frac{m_1}{m_2}$: rapport molaire des monomères 1 et 2 introduits en début de réaction

$y = \frac{M_1}{M_2}$: rapport molaire des monomères dans le copolymère

Pour accéder à ces données, plusieurs expériences avec différents rapports en monomères ont été réalisées et stoppées à faible conversion (<10%).

Les résultats conduisent aux rapports de réactivité suivants :

$$r_1 = r_{AGE} = k_{AGEAGE} / k_{AGEECH} = 1,4$$

$$r_2 = r_{ECH} = k_{ECHECH} / k_{ECHAGE} = 6,6$$

D'après ces données, on peut conclure que la copolymérisation de l'AGE et l'ECH conduit à des copolymères à gradient, dont la composition peut donc être schématisée de la manière suivante (Schéma III.7) :

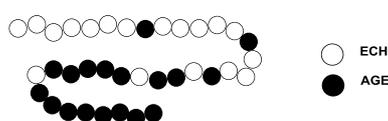


Schéma III.7 : Structure schématique d'un copolymère à gradient P(AGE-ECH)

Les unités d'ECH vont être incorporées en premier et vont avoir tendance à s'additionner préférentiellement sur une molécule d'ECH plutôt que sur les monomères AGE. Ceci est confirmé par la composition du copolymère en fonction de la conversion dans le cas d'un mélange équimolaire d'AGE et d'ECH (Figure III.6). A faible conversion, la chaîne en croissance contient beaucoup plus d'unités ECH que d'unités AGE.

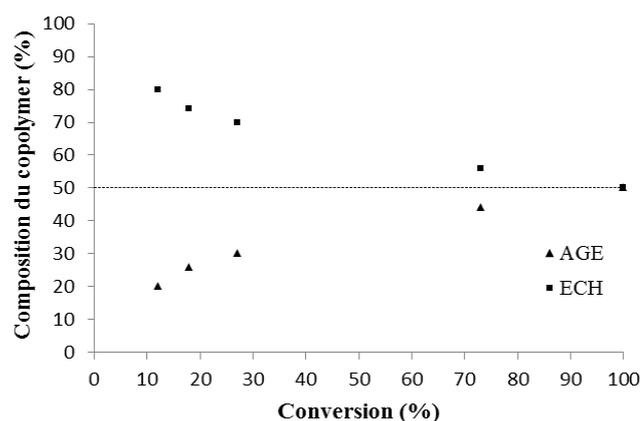


Figure III.6 : Evolution de la composition d'un copolymère P(AGE-ECH) en fonction de la conversion déterminée par RMN ^1H ($[\text{AGE}]/[\text{ECH}]$ (mol %.)=50/50, toluène, $T=25^\circ\text{C}$, $[i\text{-Bu}_3\text{Al}]/[\text{NOct}_4\text{Br}]=2$, $[\text{M}]=1,7 \text{ mol.L}^{-1}$)

Ainsi, le système $\text{NOct}_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ permet de préparer des copolymères à gradient d'AGE et d'ECH, de différentes compositions et de masses molaires contrôlées.

2. Copolymères à gradient poly(éther allylglycidique-éther méthyl glycidique)

Un second comonomère a été associé à l'AGE dans le but d'obtenir une nouvelle gamme de copolymères possédant des fonctions éthyléniques pendantes. Notre choix s'est porté sur l'éther méthyl glycidique (GME) également synthétisable à partir du glycérol. Le poly(éther méthyl glycidique) a également la particularité de posséder une température critique de solubilité (LCST, Low Critical Solubility Temperature). Celle-ci se situe entre 56,5 et 60,5°C suivant la masse molaire du PGME².

Une étude sur la synthèse et l'étude des propriétés des copolymères P(AGE-GME), similaire à celle réalisée sur les P(AGE-ECH), a été réalisée. Les résultats de copolymérisations réalisés avec différents rapports sont rassemblés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Copolymérisation de l'AGE et du GME en présence du système *i*-Bu₃Al/NOct₄Br dans le toluène, [M]=1,7M, T=20°C, conv. 100%

Monomères (% mol. théo.)		Compo. du copo. (% mol. exp.) (RMN)		\overline{DP}_n théo.	[<i>i</i> -Bu ₃ Al]/ [NOct ₄ Br]	\overline{M}_n théo. (g.mol ⁻¹)	\overline{M}_n exp. (g.mol ⁻¹)	$\frac{\overline{M}_n}{D}$
AGE	GME	AGE	GME	AGE/GME				
30	70	26	74	3/7	2	958	3 200	1,09
42	58	41	59	5/7	2	1 186	2 100	1,18
24	76	25	75	3/10	2	1 223	2 800	1,19
20	80	19	81	10/41	2	4 740	6 100	1,07
25	75	24	76	26/80	2	10 000	13 000	1,09
43	57	42	58	131/170	3	30 000	40 000	1,19

Comme précédemment, le fait que les masses molaires théoriques et expérimentales suivent la même évolution et que la distribution des masses molaires soit relativement étroite (<1,19) indique le bon contrôle de la copolymérisation de ces deux monomères.

L'analyse RMN ¹H des copolymères permet de confirmer la composition finale du comonomère (Figure III.7).

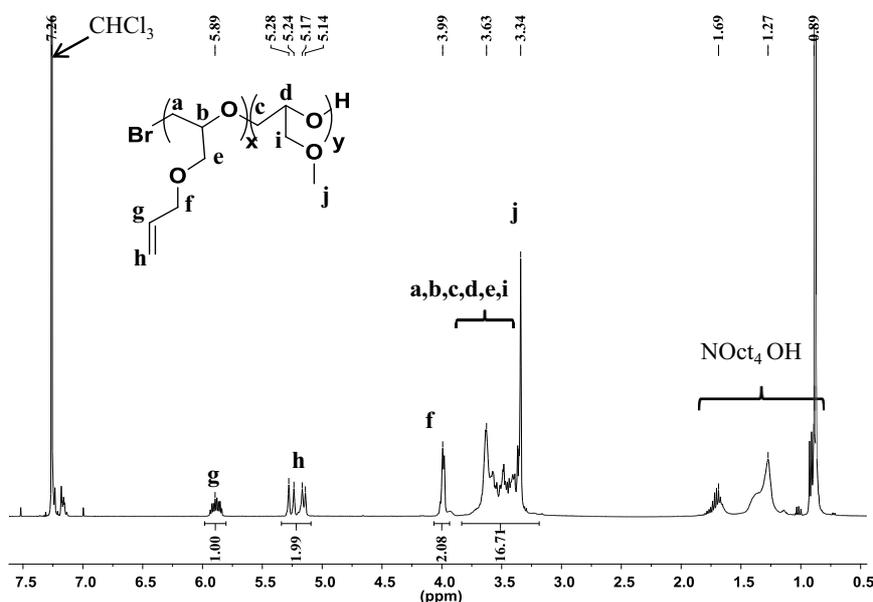


Figure III.7 : Spectre RMN ^1H d'un copolymère P(AGE-GME) ($\overline{M}_n = 2\,100\text{ g.mol}^{-1}$, 45% mol. d'AGE) amorcé par $\text{NOct}_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$, dans du CDCl_3 à 20°C .

Initialement, 45% d'AGE (mol.) ont été introduits. Par l'intégration des signaux, la valeur expérimentale est de 41% (2^{ème} ligne du Tableau III.3).

De la même manière que précédemment, les rapports de réactivité ont été déterminés par la méthode de Kelen-Tüdös :

$$r_1 = r_{AGE} = k_{AGEAGE} / k_{AGEGME} = 0,22$$

$$r_2 = r_{GME} = k_{GMEGME} / k_{GMEAGE} = 0,56$$

Les valeurs de réactivité r_1 et r_2 sont inférieures à 1. Ces valeurs indiquent qu'une chaîne terminée par une unité AGE aura tendance à incorporer une unité GME et inversement. Il en résulte un polymère à gradient avec une forte tendance à l'alternance. La composition du polymère en fonction de la conversion (Figure III.8) montre qu'en début de réaction, les chaînes contiennent un peu plus d'unités GME que d'unités AGE.

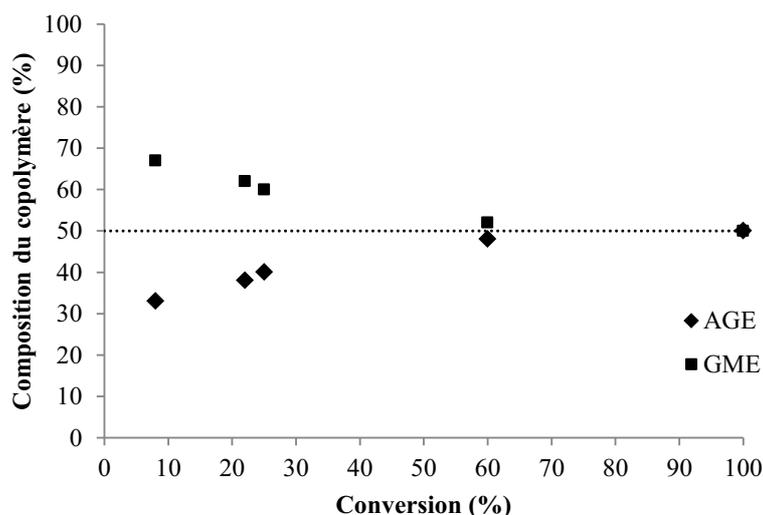


Figure III.8 : Evolution de la composition d'un copolymère P(AGE-ECH) en fonction de la conversion déterminée par RMN ^1H ($[\text{AGE}]/[\text{ECH}]$ (mol %.)=50/50, toluène, $T=25^\circ\text{C}$, $[i\text{-Bu}_3\text{Al}]/[\text{NOct}_4\text{Br}]=2$, $[\text{M}]=1,7$ mol/L)

Dans cette partie du travail, nous avons préparé deux séries de copolymères statistiques, des P(AGE-ECH) et des P(AGE-GME), de compositions et de masses molaires variables. Ainsi, le nombre de doubles liaisons par chaîne est connu de manière assez précise. Ces insaturations vont nous permettre de fonctionnaliser les chaînes polyéthers et d'élaborer des précurseurs réactifs possédant une fonctionnalité contrôlée.

III. POST-FONCTIONNALISATION ET CARACTERISATIONS DES MATERIAUX DE TYPE POLYURETHANE SANS ISOCYANATE

Les copolyéthers synthétisés précédemment, portant des insaturations latérales, ont été modifiés dans le but d'introduire des groupements époxyde puis cyclo-carbonate avec pour objectif la préparation de matériaux possédant des fonctions hydroxyuréthane en utilisant une chimie sans isocyanate plus respectueuse de l'environnement (Schéma III.1, p.144).

Les polyuréthanes sont des matériaux qui trouvent de multiples applications dans la vie quotidienne qu'ils possèdent de hautes ou de basses températures de transition vitreuse : mousses rigides ou flexibles pour l'isolation, pièces pour l'automobile, l'électronique, équipement médical, vernis, etc²⁶⁻²⁸.

Actuellement, la synthèse de polyuréthanes est réalisée principalement par la réaction entre un diisocyanate et un diol comme décrit Schéma III.8.

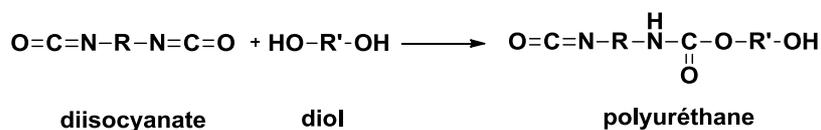


Schéma III.8 : Formation d'un polyuréthane à partir d'un diisocyanate et d'un diol

Le problème majeur de cette réaction concerne la synthèse des isocyanates qui fait appel à la réaction entre une amine et le phosgène, un gaz très toxique. Une alternative, moins toxique, pour la préparation de polyuréthanes, ou matériaux équivalents, est donc importante, notamment dans un contexte de développement durable.

La fonctionnalisation des doubles liaisons par des groupements époxyde puis carbonate ainsi que la caractérisation des polyuréthanes formés à partir de ces précurseurs sont détaillées dans cette partie. La synthèse des intermédiaires époxydés fait également l'objet d'un intérêt potentiel en tant que précurseurs de résines époxyde. Leur réactivité avec des amines est également étudiée.

Il est important de signaler également que les matériaux que nous avons préparés peuvent ne pas être appelés polyuréthanes (ou polyhydroxyuréthane) dans la mesure où les précurseurs-polyéthers ne sont pas fonctionnalisés aux extrémités de chaînes.

1. Post-modification des copolyéthers porteurs de doubles liaisons pendantes

a. Epoxydation

En vue de la synthèse de fonction carbonate cyclique, la première étape de la transformation des liaisons éthyléniques concerne leur époxydation. Deux méthodes sont couramment employées pour effectuer l'époxydation :

- Réaction entre le peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , et l'acide formique pour former un peracide qui peut réagir sur des liaisons éthyléniques²⁹.
- Réaction de l'insaturation avec un peracide commercial pré-formé, le plus utilisé étant l'acide *méta*-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA)³⁰.

La première méthode, plus douce et plus respectueuse de l'environnement, n'a pas permis de réaliser l'époxydation complète des insaturations de ces polyéthers. Cette méthode ne devra néanmoins pas être totalement écartée car elle peut se révéler performante après optimisation.

Les doubles liaisons des copolymères P(AGE-ECH) et P(AGE-GME) ont donc été époxydées à l'aide de l'acide *méta*-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) selon les conditions indiquées Schéma III.9.

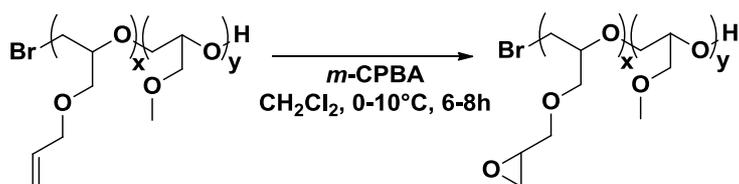
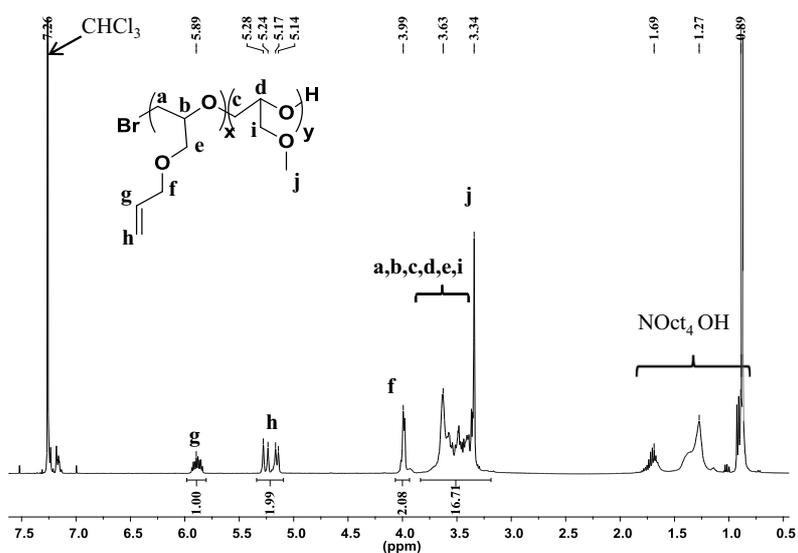


Schéma III.9 : Réaction d'époxydation sur un P(AGE-GME) par l'acide *méta*-chloroperbenzoïque

La réaction d'époxydation est effectuée dans le dichlorométhane à basse température (entre 0 et 10°C) pour éviter l'ouverture des groupements époxyde qui peut se produire en milieu acide.

Le spectre RMN ^1H d'un copolymère obtenu après la réaction d'époxydation est présenté Figure III.9. Le spectre RMN ^1H du produit après réaction (Figure III.9.b) montre l'absence de signaux entre 5,1 et 5,2 ppm puis à 5,9 ppm correspondant aux doubles liaisons. De nouveaux signaux à 2,6, 2,8 et 3,1 ppm attribuables aux protons du cycle époxyde sont par contre identifiables. L'intégration de ces trois signaux indique que toutes les doubles liaisons ont été époxydées et les cycles formés n'ont pas été ouverts.

(a)



(b)

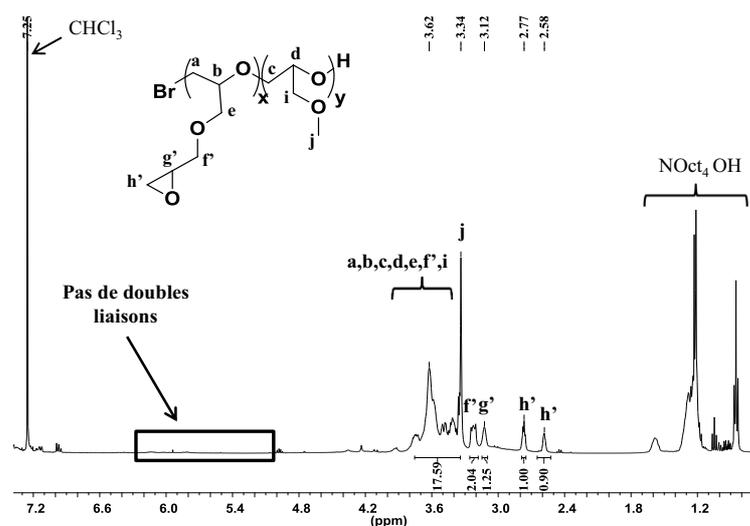


Figure III.9 : Spectres RMN ^1H d'un copolymère P(AGE-GME) non époxydé (a) et époxydé (b) (\overline{M}_n (PAGE-PGME) = 2 100 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 45% mol. d'AGE), dans du CDCl_3 à 20°C.

La formation de résines époxyde se fait par réaction entre une amine et une fonction époxyde, chaque proton de l'amine étant réactif. Les résines époxyde constituent une famille de matériaux très utilisée dans les domaines de l'aéronautique ou l'automobile, et également pour des applications dans l'isolation de composés électroniques, l'enrobage ou encore le revêtement. Les résines époxyde souples, avec des températures de transition vitreuse basses, présentent un intérêt particulier dans le domaine des revêtements, des adhésifs, des colles et des peintures^{31, 32}.

Les polyéthers porteurs de fonctions époxyde pendantes ont été testés en tant que précurseurs pour l'élaboration de résines époxyde. Ceci nous a permis de vérifier que les fonctions époxyde insérées étaient réactives.

Des résines ont été préparées par réaction de P(AGE-ECH) et P(AGE-GME) époxydés avec l'isophorone diamine (IPDA), couramment utilisée pour la synthèse de ce type de matériaux, Schéma III.10. Le premier objectif de ce travail a été d'étudier l'influence du nombre de fonctions époxyde sur la température de transition vitreuse des résines après réaction.

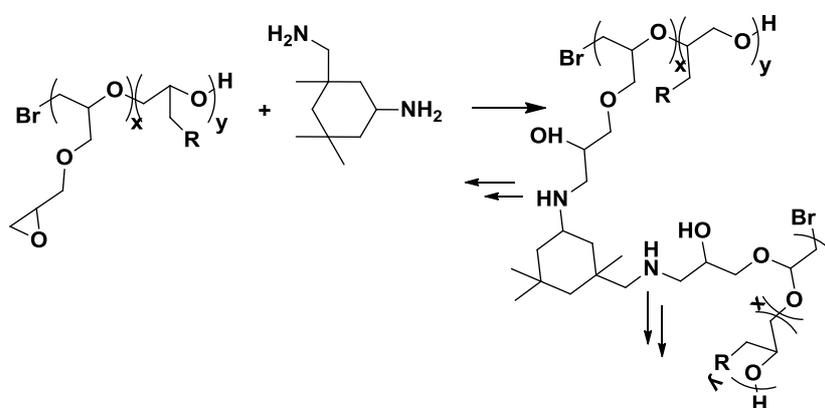


Schéma III.10 : Réaction entre un polyéther époxydé et une amine possédant deux fonctions primaires ($f=4$) ($R= -OCH_3$ ou $-Cl$)

La réticulation a été suivie par analyse enthalpique différentielle (DSC). Un thermogramme type est présenté Figure III.10.

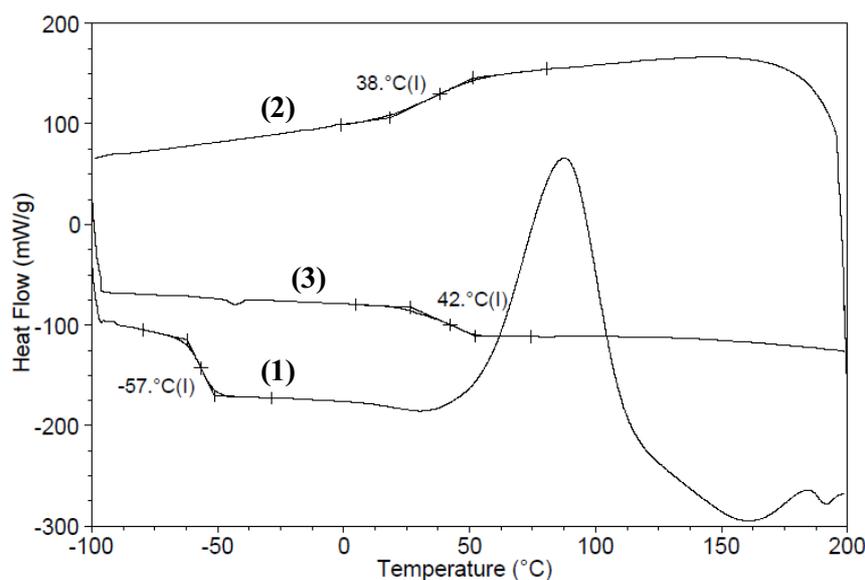


Figure III.10 : Suivi de la formation d'une résine époxyde par analyse DSC à partir d'un PAGE époxydé ($\overline{M}_n = 2\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et de l'isophorone diamine, 18 fonctions époxyde/chaîne, $n_{\text{époxyde}} \times f_{\text{époxyde}} = n_{\text{amine}} \times f_{\text{amine}}$

Lors de la première montée en température (1), nous observons la T_g correspondant au précurseur polyéther époxydé, à -57°C . La réaction entre les fonctions amine et époxyde se traduit par un dégagement de chaleur (pic exothermique) entre 40 et 110°C . La valeur du pic est dépendante de la vitesse de montée en température. Lors du second passage, (2), (descente en température), la T_g du polymère réticulé est alors observée. Celle-ci est beaucoup plus élevée en accord avec la formation d'un réseau tridimensionnel dense. Le dernier passage (3), en remontée de température, permet de vérifier que toutes les fonctions ont réagi (pas de pic exothermique) et confirme la T_g du réseau vers 40°C .

La réaction a ensuite été effectuée en masse, sans catalyseur, à 90°C pendant quatre heures. La température a été choisie à partir de l'exotherme Figure III.10. Les matériaux obtenus sont insolubles dans les solvants organiques.

Les résultats obtenus avec des copolyéthers époxydés P(AGE-ECH) et P(AGE-GME) de compositions variables sont rassemblés dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 : Caractéristiques thermiques des réseaux époxyde formés à partir de polyéthers époxydés et d'isophorone diamine ($n_{\text{époxyde}} \times f_{\text{époxyde}} = n_{\text{amine}} \times f_{\text{amine}}$)

Copolymères	\overline{M}_n exp. (g.mol ⁻¹)	% molaire exp. d'AGE	Nombre moyen de doubles liaisons par chaîne (exp)	Tg du copolyéther (°C)	Tg ap. réticulation (°C)
PAGE	2 500	100	18	-57	40
P(AGE-ECH)	3 000	41	9	-50	33
P(AGE-ECH)	3 000	18	4	-55	1
P(AGE-GME)	2 100	41	5	-55	26
P(AGE-GME)	3 200	26	3	-56	-1

D'après les résultats du Tableau III.4, comme attendu, la Tg du réseau augmente avec la densité de fonctions époxyde distribuées le long de la chaîne. La mobilité des chaînes diminue lorsque la densité de réticulation augmente. Suivant le nombre de fonctions époxyde réactives, les valeurs de Tg varient de façon importante, allant de + 1°C pour la plus basse avec un système P(AGE-ECH) de 2 000 g.mol⁻¹ possédant une fonctionnalité moyenne de 4, à + 40°C pour un système PAGE d'environ 2 500 g.mol⁻¹ où chaque unité est époxydée.

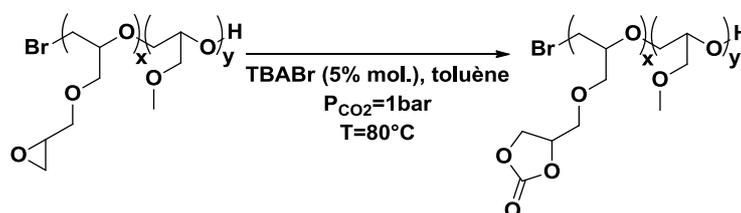
Ainsi, la possibilité de contrôler le nombre de fonctions réactives dans les précurseurs polyéthers permet d'accéder à des résines époxyde avec des propriétés thermiques autorisant un large éventail de températures de transition vitreuse. L'épichlorohydrine utilisée ici en tant que modèle, peut être modifiée avant ou après réticulation permettant d'accéder à des réseaux fonctionnels. L'utilisation du GME valide l'insertion possible de doubles liaisons par l'AGE au sein d'autres polyéthers.

b. Carbonatation

Dans l'intention de former des fonctions hydroxyuréthane, la seconde étape consiste en la modification des groupements époxyde par carbonatation. Les fonctions époxyde sont facilement transformables en groupement cyclo-carbonate grâce à l'utilisation

de dioxyde de carbone. Dans la littérature, de nombreux travaux ont été effectués sur les éthers cycliques³³ afin de transformer l'époxyde en cyclo-carbonate dans le but d'obtenir de nouveaux précurseurs réactifs. Cette chimie a également été appliquée au méthacrylate de glycidyle^{34, 35} et à l'éther allylglycidique³⁶ polymérisé respectivement par la fonction méthacrylate ou la fonction vinylique ce qui permet d'obtenir des polymères possédant des groupements cyclo-carbonates pendants. De nombreux catalyseurs organiques et inorganiques^{37, 38}, comme par exemple les composés halogénés, les amines, les composés phosphorés, les complexes à métaux de transition, les oxydes de magnésium, sont utilisés pour effectuer cette réaction. Récemment, la réaction de cyclo-carbonatation a également pu être réalisée par une méthode électrochimique nécessitant une cathode en cuivre et une anode en magnésium en présence de CO₂ (1atm.)³⁹

Notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un sel d'ammonium, dans des conditions relativement douces : à 80°C, en milieu hydrocarboné, avec une pression en CO₂ de 1 bar, (Schéma III.11).



TBABr : bromure de tétrabutylammonium

Schéma III.11 : Synthèse de polyéthers portant des fonctions cyclo-carbonatées par modification de fonctions époxyde

La formation des carbonates cycliques pendants a été confirmée par RMN ¹H, Figure III.11. On observe sur les spectres, avant et après réaction avec le CO₂, une disparition des pics correspondant aux protons de l'oxirane et l'apparition des signaux attribuables aux groupements cyclo-carbonate à 4,4, 4,5 et 4,8 ppm en accord avec la réaction attendue.

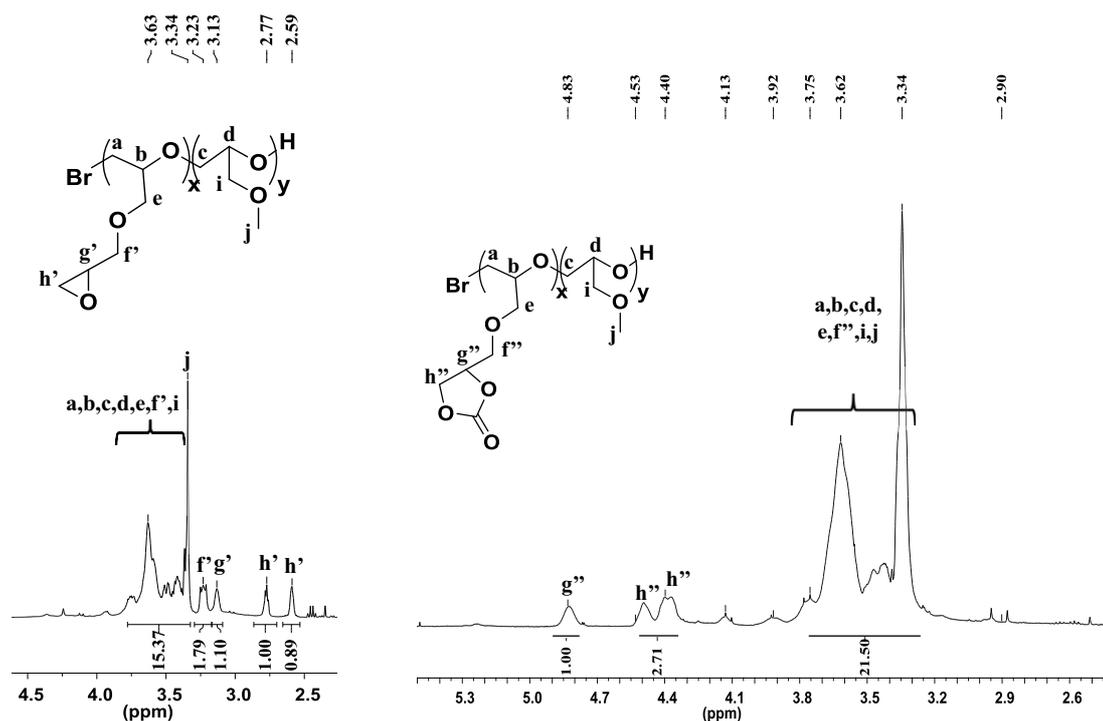


Figure III.11 : Spectres RMN ¹H d'un copolymère P(AGE-GME) époxydé (a) et cyclo-carbonaté (b) (\overline{M}_n P(AGE-GME) = 2 100 g.mol⁻¹, 45% mol. d'AGE), dans du CDCl₃ à 20°C.

En comparant les intégrations des signaux des époxyde et des cyclo-carbonate, on peut estimer la composition finale du copolyéther : 44% de motifs AGE époxydés (Figure III.11.a) et 40 % d'AGE carbonaté (Figure III.11.b). Le léger défaut concernant les signaux entre les deux intégrales des massifs entre 3,3 et 3,8 ppm peut être dû à l'ouverture de quelques unités cyclo-carbonate durant la réaction et/ou à la limite de ce type d'analyse.

La formation de cyclo-carbonate a été également mise en évidence par RMN ¹³C notamment par la présence d'un carbone quaternaire (R₂C=O) à 157 ppm, Figure III.12.

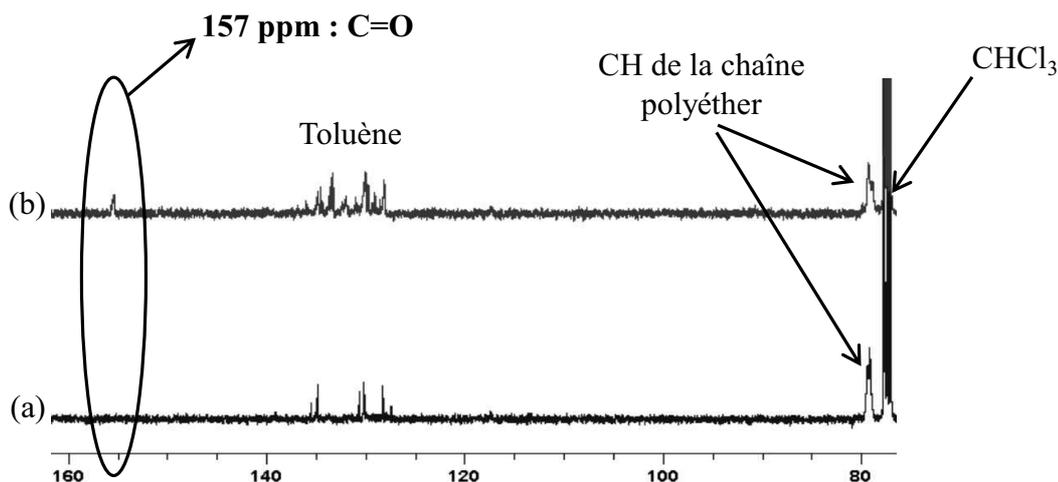


Figure III.12 : Spectres RMN ^{13}C d'un copolymère P(AGE-GME) époxydé (a) et carbonaté (b) (\overline{M}_n P(AGE-GME) = 2 100 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 45% mol. d'AGE), dans du CDCl_3 à 20°C.

La synthèse de copolyéthers portant des fonctions éthyléniques pendantes de compositions et de masses molaires variées, a été réalisée avec succès à l'aide du système $\text{NOct}_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$. Ces composés ont ensuite été fonctionnalisés par des groupements époxyde puis cyclo-carbonate. La présence de groupements époxyde pendants a permis l'élaboration de résines époxyde dont les T_g varient de +1 à +40°C selon le nombre de fonctions époxyde par chaîne. Enfin, les fonctions époxyde ont été transformées en cyclo-carbonate dans le but de préparer des matériaux de type polyuréthane sans isocyanate.

2. Elaboration de matériaux de type polyuréthane sans isocyanate

Un intérêt tout particulier est porté aujourd'hui à l'élaboration de polyuréthanes sans isocyanate comme le montre les nombreux travaux effectués dans ce domaine. Endo¹⁴ et Rokicki¹⁰ ont synthétisé des poly(hydroxyuréthane)s linéaires à partir de diamines et de molécules bi-cyclocarbonatées (Schéma III.12).

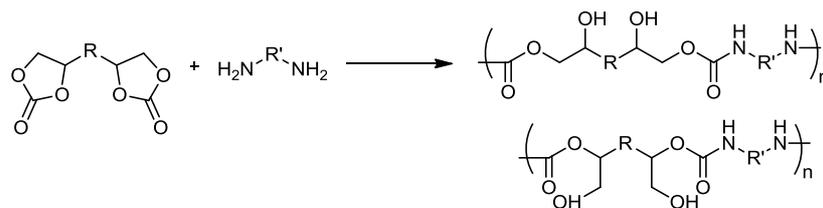


Schéma III.12 : Formation de poly(hydroxyuréthane)

Cramail et ses collaborateurs⁴⁰ ont utilisé des biscarbonates provenant d'esters méthyliques d'acide oléique pour préparer des polyuréthanes linéaires, les cyclo-carbonates étaient situés aux extrémités de chaînes ou à l'intérieur de la chaîne. Les Tg des polyuréthanes obtenus se situent entre -25 et -13°C suivant la masse molaire du composé, la Tg la plus haute étant obtenue pour un polymère de 13 500 g.mol⁻¹ possédant deux fonctions cyclo-carbonate internes dans la chaîne. Wilkes⁴¹ et Petrovic⁴² ont utilisé la même chimie pour synthétiser des polyuréthanes à partir d'huile de soja époxydée qui ont d'abord réagi avec du CO₂ puis des amines.

Plus récemment, Guillaume⁴³ a également obtenu des poly(triméthylène carbonate hydroxy-uréthane)s à partir de di(cyclo-carbonate)s préparés à partir de triméthylène carbonate et d'une diamine (Schéma III.13).

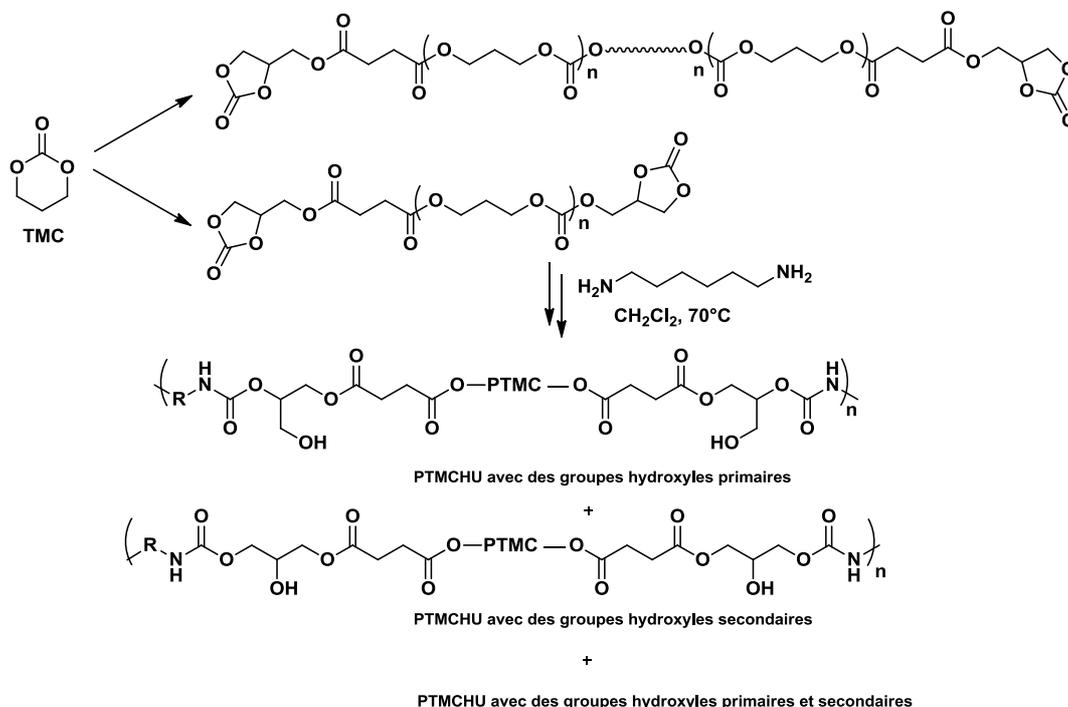


Schéma III.13 : Synthèse de poly(carbonate-uréthane) à partir de poly(triméthylène carbonate) α,ω-di(cyclo-carbonate) et d'une diamine

Keul et Höcker^{9, 44} ont utilisé une autre méthode pour former des polyuréthanes sans isocyanate. Ces derniers ont été préparés par ouverture cationique du triméthylène uréthane (Schéma III.14).

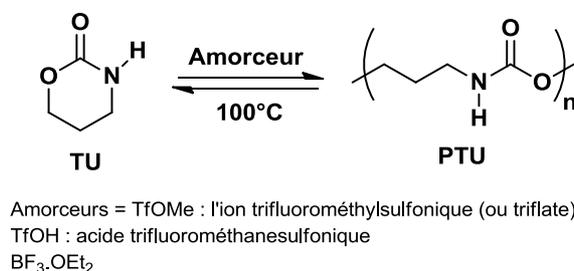


Schéma III.14 : Synthèse du poly(triméthylène uréthane) (PTU) par polymérisation cationique du triméthylène uréthane (TU)

Des poly(triméthylène uréthane)s (PTU) sont obtenus, par cette voie, avec des masses molaires jusqu'à 35 000 g.mol⁻¹ en plusieurs jours. Pour un PTU de 27 600 g.mol⁻¹, la Tg est de 26°C.

La stratégie utilisée dans notre étude a consisté à faire réagir les fonctions cyclo-carbonate pendantes des polyéthers synthétisés précédemment avec un composé possédant deux groupements amine primaires (fonctionnalité = 2). Le Schéma III.15 présente la réaction.

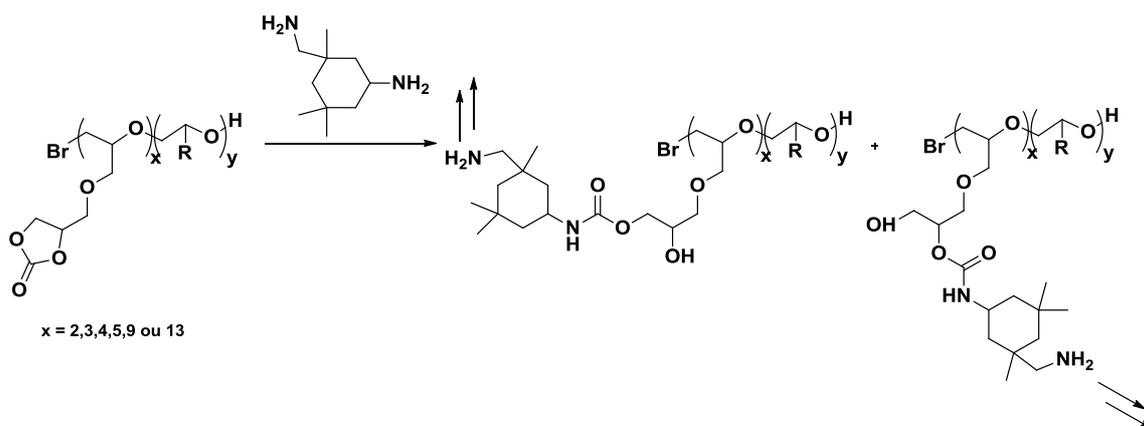


Schéma III.15 : Formation de poly(hydroxyuréthane) par réaction entre un polyéther cyclo-carbonaté et une diamine

La réaction est réalisée en masse, à 80°C et ne nécessite pas de catalyseur. Le réseau obtenu a été caractérisé par Infra-Rouge et DSC. Le spectre infra-rouge, présenté Figure III.13, montre le pic caractéristique d'une fonction carbonate à 1795 cm⁻¹. Après réaction avec l'isophorone diamine, ce pic disparaît et de nouveaux pics apparaissent à 1710 cm⁻¹ et 1610 cm⁻¹ attribuables respectivement aux vibrations des fonctions C=O et N-H de la fonction uréthane.

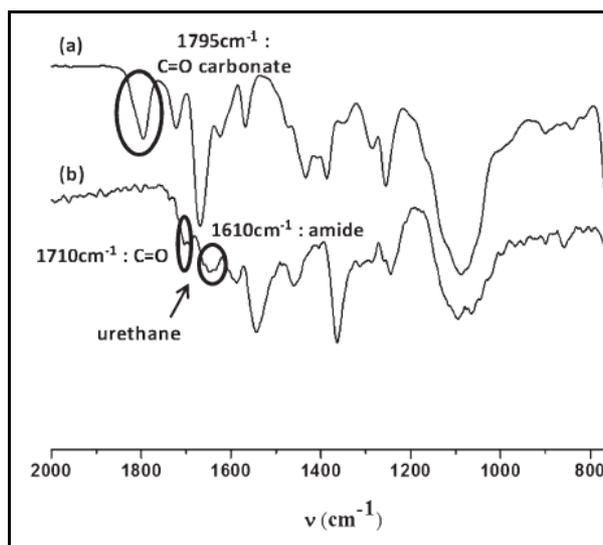


Figure III.13 : Spectres Infra-rouge d'un copolymère P(AGE-ECH) cyclo-carbonaté (a) et du poly(hydroxyuréthane) correspondant (b)

Les caractéristiques thermiques de ces matériaux ont été déterminées par DSC (Figure III.14). La réticulation a été effectuée dans la capsule de DSC. Lors du premier passage (1), la Tg du copolymère (-43°C) suivie de la réaction de réticulation entre les fonctions cyclo-carbonate et amine sont observées. Le second passage (2) montre la Tg du réseau formé (38°C). Le dernier passage (3) indique que la réaction de réticulation entre les fonctions cyclo-carbonate et amine est terminée et confirme la Tg du réseau obtenu.

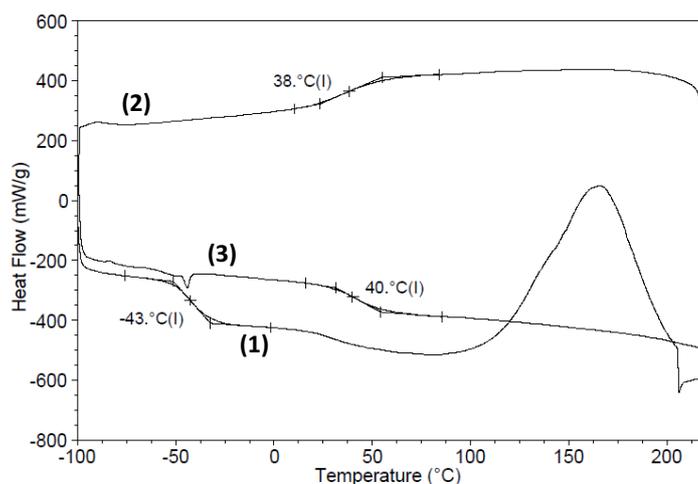


Figure III.14 : Suivi de la formation d'un poly(hydroxyuréthane) par analyse DSC à partir d'un P(AGE-ECH) cyclo-carbonaté ($\overline{M}_n = 2\ 100\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 13 cyclo-carbonates/chaîne) et de l'isophorone diamine

Les résultats obtenus avec d'autres polyéthers portant des fonctions cyclo-carbonate sont rassemblés dans le Tableau III.5. L'influence du nombre de fonctions cyclo-carbonate par chaîne de polyéthers sur la Tg est clairement mise en évidence.

Tableau III.5 : Caractéristiques thermiques des réseaux poly(hydroxyuréthane)s à partir de polyéthers cyclo-carbonatés et d'isophorone diamine (T=80°C, t=3h)

Copolyéthers carbonatés	Nombre de cyclo-carbonates par chaîne	\overline{M}_n exp. (g.mol ⁻¹)	Tg du copolyéther (°C)	Tg après réticulation (°C)
AGE/ECH	2	3 300	-40	-24
AGE/ECH	4	3 000	-43	40
AGE/ECH	9	3 000	-45	66
AGE/ECH	13	2 800	-28	90
AGE/GME	3	3 200	-40	0
AGE/GME	5	2 100	-30	20

Comme précédemment, les réseaux obtenus après réaction entre des polyéthers cyclo-carbonatés et l'isophorone diamine ont des T_g plus élevées que les polymères-précurseurs, en accord avec la formation de nœud et à la diminution de la mobilité des chaînes polyéthers. Les T_g obtenues varient de -24 °C pour un P(AGE-ECH) cyclo-carbonaté de $3\ 300\text{ g.mol}^{-1}$ possédant deux fonctions réactives, à $+90\text{ °C}$ pour un P(AGE-ECH) cyclo-carbonaté de $2\ 800\text{ g.mol}^{-1}$ possédant une fonctionnalité moyenne en cyclo-carbonate de 13.

CONCLUSION :

La stratégie suivie au cours de ce travail visait à développer de nouveaux matériaux type polyuréthane à base de polyéthers issus du glycérol et par une voie sans isocyanate. La température de transition vitreuse peut être ajustée grâce au bon contrôle du nombre de fonctions réactives pendantes.

Des copolymères à gradient à base d'éther allylglycidique et d'épichlorohydrine ou d'éther méthyl glycidique, possédant des masses molaires et des compositions variées, ont été synthétisés de manière rapide et contrôlée. Ces copolyéthers peuvent être produits à partir d'une ressource naturelle abondante, le glycérol.

L'utilisation de l'éther allylglycidique, comme l'un des comonomères, permet d'introduire des fonctions éthyléniques réactives au sein de la chaîne polyéther. Ces fonctions peuvent être ensuite transformées en groupements époxyde puis cyclo-carbonate. Ces groupes fonctionnels sont utilisables en tant que précurseurs fonctionnels et permettent l'élaboration de résines époxyde à basse Tg et de matériaux à fonctions hydroxyuréthane possédant des Tg modulables. La préparation de ces derniers composés est réalisée sans solvant, à 80°C, sans isocyanate et sans catalyseur. Ces nouveaux matériaux, plus respectueux de l'environnement, nécessitent maintenant d'être testés dans diverses applications.

REFERENCES :

- (1) Labbé, A.; Carlotti, S.; Billouard, C.; Desbois, P.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2007**, 40, (22), 7842-7847.
- (2) Labbé, A.; Carlotti, S.; Deffieux, A.; Hirao, A. *Macromolecular Symposia* **2007**, 249-250, 392-397.
- (3) Carlotti, S.; Labbé, A.; Rejsek, V.; Doutaz, S.; Gervais, M.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2008**, 41, (19), 7058-7062.
- (4) Gervais, M.; Brocas, A. L.; Cendejas, G.; Deffieux, A.; Carlotti, S. *Macromolecules* **2010**, 43, (4), 1778-1784.
- (5) Erberich, M.; Keul, H.; Moller, M. *Macromolecules* **2007**, 40, (9), 3070-3079.
- (6) Koyama, Y.; Umehara, M.; Mizuno, A.; Itaba, M.; Yasukouchi, T.; Natsume, K.; Suginaka, A.; Watanabe, K. *Bioconjugate Chemistry* **1996**, 7, (3), 298-301.
- (7) Wurm, F.; Schüle, H.; Frey, H. *Macromolecules* **2008**, 41, (24), 9602-9611.
- (8) He, Y.; Keul, H.; Möller, M. *Reactive and Functional Polymers* **2011**, 71, (2), 175-186.
- (9) Neffgen, S.; Keul, H.; Höcker, H. *Macromolecules* **1997**, 30, (5), 1289-1297.
- (10) Rokicki, G.; Piotrowska, A. *Polymer* **2002**, 43, (10), 2927-2935.
- (11) Steblyanko, A.; Choi, W.; Sanda, F.; Endo, T. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38, (13), 2375-2380.
- (12) Kihara, N.; Kushida, Y.; Endo, T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1996**, 34, (11), 2173-2179.
- (13) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, 39, (6), 851-859.
- (14) Tomita, H.; Sanda, F.; Endo, T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, 39, (21), 3678-3685.
- (15) Xie, H.-Q.; Guo, J.-S.; Yu, G.-Q.; Zu, J. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 80, (13), 2446-2454.
- (16) Santacesaria, E.; Tesser, R.; Di Serio, M.; Casale, L.; Verde, D. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 49, (3), 964-970.
- (17) Krafft P.; Gilbeau P.; Gosselin B.; Claessens S., WO 054167. **2005**.
- (18) Krafft P.; Gilbeau P.; Gosselin B.; Claessens S., US 2009275726 **2009**.
- (19) Krafft P.; Gilbeau P.; Gosselin B.; Claessens S., EP1752435 **2007**.
- (20) Billouard, C.; Carlotti, S.; Desbois, P.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2004**, 37, (11), 4038-4043.
- (21) Frankel, M. B. G., L.R.; Flanagan, J.E. *Journal of Propulsion and Power* **1992**, 8, (3), 560-563.
- (22) Callau, L.; Reina, J. A.; Mantecón, A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2002**, 40, 3893-3908.
- (23) Labbé, A. I.; Brocas, A.-L.; Ibarboure, E.; Ishizone, T.; Hirao, A.; Deffieux, A.; Carlotti, S. p. *Macromolecules* **2011**, 44, (16), 6356-6364.
- (24) Labbé, A. Polymérisation anionique des époxydes et des éthers glycidiques par activation du monomère : régulation de la réactivité et application à la synthèse de polymères fonctionnels. Université Bordeaux 1, Bordeaux, **2007**.
- (25) Kelen T.; Tüdos F. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1975**, A9, 1-27.
- (26) Chattopadhyay, D. K.; Raju, K. V. S. N. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, (3), 352-418.
- (27) McBane, J. E.; Sharifpoor, S.; Cai, K.; Labow, R. S.; Santerre, J. P. *Biomaterials* **2011**, 32, (26), 6034-6044.
- (28) Wang, F.; Li, Z.; Lannutti, J. L.; Wagner, W. R.; Guan, J. *Acta Biomaterialia* **2009**, 5, (8), 2901-2912.
- (29) Lu, J.; Khot, S.; Wool, R. P. *Polymer* **2005**, 46, (1), 71-80.
- (30) He, F.; Wang, Y. P.; Liu, G.; Jia, H. L.; Feng, J.; Zhuo, R. X. *Polymer* **2008**, 49, (5), 1185-1190.
- (31) Samuelsson, J.; Sundell, P.-E.; Johansson, M. *Progress in Organic Coatings* **2004**, 50, (3), 193-198.

- (32) Haiying, L.; Wong, C. P. *Advanced Packaging, IEEE Transactions on* **2004**, 27, (1), 165-172.
- (33) Yamaguchi, K.; Ebitani, K.; Yoshida, T.; Yoshida, H.; Kaneda, K. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, (18), 4526-4527.
- (34) Sakai, T.; Kihara, N.; Endo, T. *Macromolecules* **1995**, 28, (13), 4701-4706.
- (35) Ochiai, B.; Hatano, Y.; Endo, T. *Macromolecules* **2008**, 41, (24), 9937-9939.
- (36) Shim, H. L.; Udayakumar, S.; Yu, J. I.; Kim, I.; Park, D. W. *Catalysis Today* **2009**, 148, (3-4), 350-354.
- (37) Darensbourg, D. J.; Holtcamp, M. W. *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, 153, 155-174.
- (38) Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Fanizzi, A. *Organic Letters* **2002**, 4, (15), 2561-2563.
- (39) Buckley B. R.; Patel A. P.; Wijayantha K. G. U. *ChemComm* **2011**, in press.
- (40) Boyer, A.; Cloutet, E.; Tassaing, T.; Gadenne, B.; Alfos, C.; Cramail, H. *Green Chemistry* **2010**, 12, (12), 2205-2213.
- (41) Tamami, B.; Sohn, S.; Wilkes, G. L. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92, (2), 883-891.
- (42) Javni, I.; Doo, P. H.; Petrovic, Z. S. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 108, (6), 3867-3875.
- (43) Helou, M.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, S. M. *Green Chemistry* **2011**, 13, (2), 266-271.
- (44) Neffgen, S.; Keul, H.; Höcker, H. *Macromolecular Rapid Communications* **1996**, 17, (6), 373-382.

CHAPITRE IV :

Fonctionnalisation et (co)polymérisation de l'acide abiétique et ses dérivés

CHAPITRE IV : FONCTIONNALISATION ET (CO)POLYMERISATION DE L'ACIDE ABIETIQUE ET SES DERIVES :

I. MODIFICATIONS CHIMIQUES DE LA COLOPHANE	179
1. Epoxydation de l'acide abiétique	180
a. Epoxydation des doubles liaisons de l'acide abiétique.....	180
b. Epoxydes pendants	186
2. Formations de réseaux époxyde tridimensionnels	190
a. Rappels sur les résines époxyde	190
b. Elaboration et caractérisations des réseaux	192
II. MODIFICATION CHIMIQUE DU POLYGRAL.....	199
1. Epoxydation des insaturations du Polygral	199
2. Formation de réseaux époxyde à partir du Polygral.....	202
3. Epoxydation via estérification du Polygral	204
4. Elaboration de réseaux époxyde à partir du Polygral époxydé par estérification	207
5. Synthèse de Polygral cyclo-carbonaté et réactivité avec des amines : formation de fonctions hydroxyuréthane	209
III. SYNTHÈSE DE POLY(ESTER ABIÉTYL GLYCIDIQUE).....	211
1. Synthèse et homopolymérisation de l'ester abiétyl glycidique	213
a. Epoxydation de l'acide abiétique par estérification	213
b. Synthèse d'homopolymères à base d'ester abiétyl glycidique	216
2. Copolymérisation de l'ester abiétyl glycidique et de l'oxyde de propylène	220

L'utilisation de ressources renouvelables, non comestibles, en tant que précurseurs de matériaux représente actuellement un intérêt certain. Les dérivés du bois se trouvent être de très bons composés par leur structure, leur abondance et leur faible coût. Les principaux composés extraits du bois, et plus particulièrement du pin, utilisés dans le secteur de la chimie ont été présentés dans la partie bibliographique.

Nous avons choisi de nous intéresser à la colophane, dérivé obtenu à partir des arbres résineux après distillation de la térébenthine. En 2009, sa production mondiale dépassait le million de tonnes. La Chine fournit quasiment 75% de la production mondiale, avec plus de 750 000 tonnes en 2009¹. La colophane se présente sous forme de cristaux orangés friables. Comme décrit dans le chapitre bibliographique, la colophane regroupe plusieurs composés, le plus abondant étant l'acide abiétique (Schéma IV.1). La structure cyclique pouvant apporter de la rigidité ainsi que la présence de fonctions réactives rendent l'acide abiétique particulièrement attrayant. Le mélange d'acide abiétique avec ses di- et/ou trimères, qui porte aussi le nom commercial de « Polygral », présente un nombre de fonctions réactives supérieures et semble également un bon précurseur modifiable chimiquement. Pour des raisons de simplification d'écriture, seulement le dimère est représenté Schéma IV.1.

L'objectif principal de notre travail a été l'introduction de fonctions époxyde sur ces précurseurs pour la synthèse de matériaux possédant des propriétés thermomécaniques proches de celles des résines époxyde commercialisées.

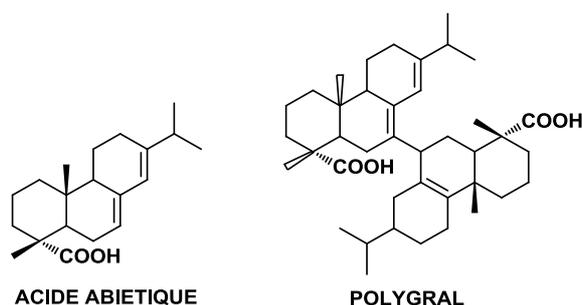
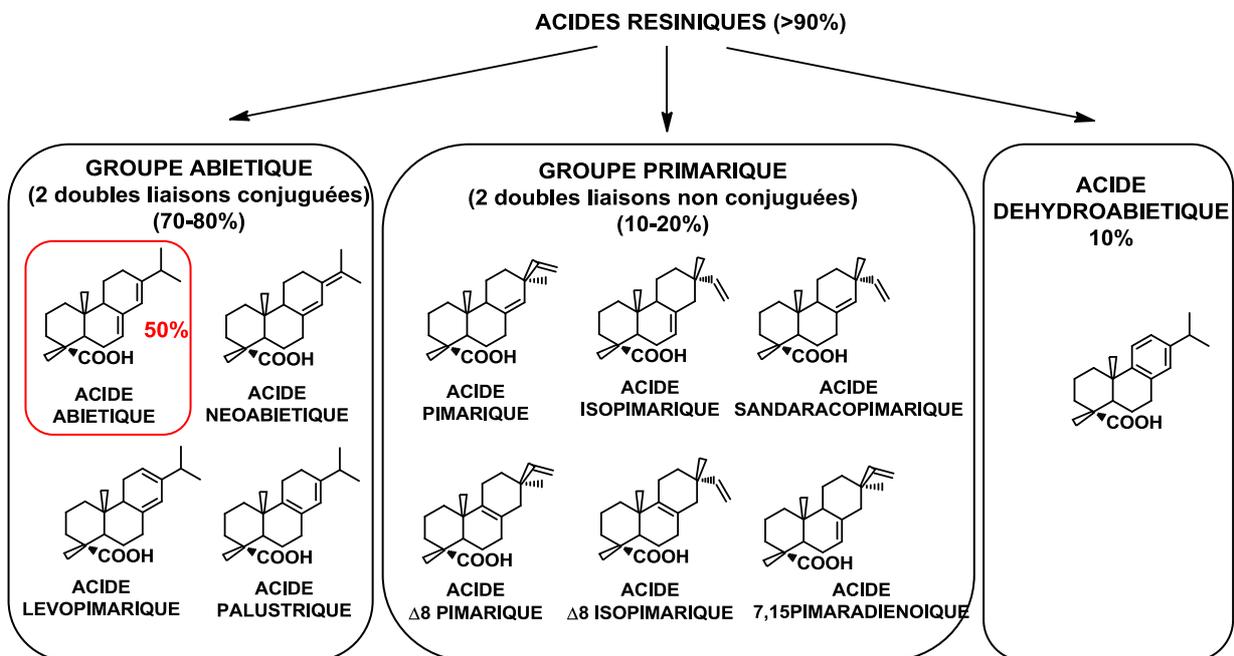


Schéma IV.1 : Structures chimiques de l'acide abiétique et du Polygral (dimère)

Dans une première partie, seront développées les modifications chimiques réalisées sur les différentes fonctions réactives, à savoir les doubles liaisons et la fonction acide carboxylique de la colophane ainsi que la préparation de résines époxyde à partir de ces précurseurs. L'utilisation du Polygral en tant que précurseur fonctionnel pour des matériaux de type époxyde sera exposée dans une deuxième partie. Enfin, la modification chimique de la colophane pour obtenir un monomère de type ester glycidique ainsi que sa polymérisation avec le système $\text{NOct}_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ feront l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

I. MODIFICATIONS CHIMIQUES DE LA COLOPHANE

Tout d'abord, rappelons que la colophane est composée de plusieurs groupes, à savoir les acides résiniques (>90%) et les composés non acides (Chapitre I, Schéma 59, p 77). Parmi les acides résiniques, se trouve l'acide abiétique dans une proportion d'environ 50% suivant la provenance de la colophane, puis les isomères de cet acide (Schéma IV.2).



La colophane se présente sous la forme de cristaux orangés translucides très friables (Schéma IV.3).



Schéma IV.3 : Colophane de gemme

Du fait de la proportion majoritaire de l'acide abiétique dans la colophane, nous utiliserons le terme « acide abiétique » par la suite. Cela inclut bien évidemment les isomères.

1. Epoxydation de l'acide abiétique

a. Epoxydation des doubles liaisons de l'acide abiétique

De la même façon que décrit dans le chapitre précédent pour l'époxydation des groupements allyliques de l'éther allylglycidique, les doubles liaisons peuvent être modifiées en groupement époxyde avec l'acide méta-chloroperbenzoïque, *m*-CPBA² (Schéma IV.4).

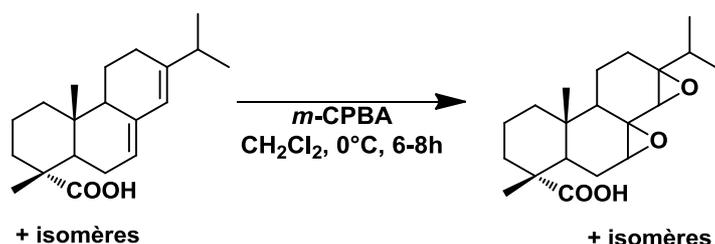


Schéma IV.4 : Synthèse de l'acide abiétique époxydé

La colophane est utilisée sans purification préalable. En raison de la diversité des structures isomères, les doubles liaisons ne possèdent pas la même réactivité. Les doubles liaisons du

groupe déhydroabiétique, visibles par RMN ^1H entre 6,8 et 7,2 ppm, sont stables et ne sont donc pas époxydés.

L'utilisation de méthodes conventionnelles, plus douces, sollicitant le peroxyde d'hydrogène, (H_2O_2) et l'acide formique n'ont pas donné de résultat satisfaisant pour la réaction d'époxydation. Ceci peut être dû à l'encombrement stérique ou à une réaction secondaire entre l'eau oxygénée et la fonction acide carboxylique de l'acide abiétique³, qui a lieu en milieu acide, conduisant à la formation d'un acide peroxylique (Schéma IV.5):

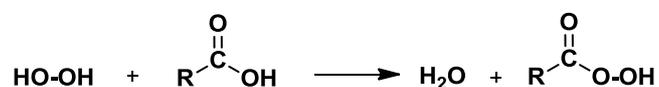


Schéma IV.5 : Réaction entre H_2O_2 et un acide carboxylique

La colophane étant utilisée sans aucune purification, les analyses RMN donnent des spectres relativement complexes où tous les pics ne peuvent être attribués. En RMN ^1H , l'acide abiétique peut toutefois être identifié, en particuliers les pics a et b des doubles liaisons ainsi que les pics entre 6,8 et 7,2 ppm correspondant aux protons du cycle de l'acide déhydroabiétique. Le spectre RMN ^1H du produit brut est donné ci-dessous (Figure IV.1) :

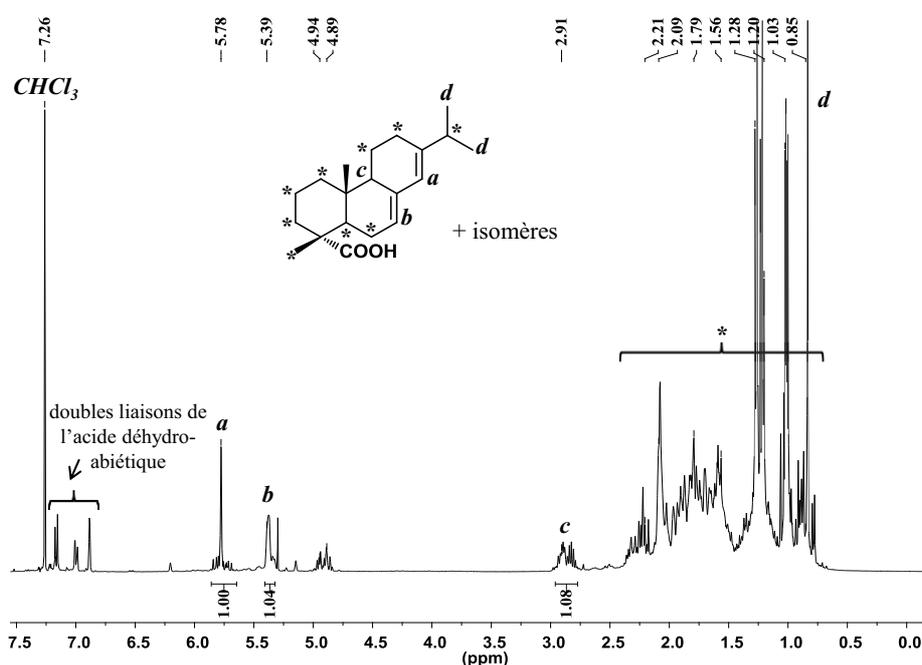


Figure IV.1 : Spectre RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) de l'acide abiétique et ses isomères

L'acide *mé*ta-chlorobenzoïque, sous-produit provenant de la réaction d'époxydation, est éliminé par lavage à l'eau. L'analyse simultanée des deux spectres RMN ^{13}C et ^1H confirment la formation de l'acide abiétique époxydé. La disparition des pics correspondant aux protons allyliques à 5,4 et 5,8 ppm est visible par RMN ^1H (Figure IV.2). Les pics situés à 3,2 et 3,3 ppm correspondent à des protons de l'oxirane nouvellement formé. La disparition totale des pics montre que la réaction d'époxydation est totale. Nous devons tout de même envisager l'ouverture des fonctions époxyde conduisant à la formation de groupements alcool⁴. Cette réaction d'ouverture ne peut pas être négligée en milieu acide.

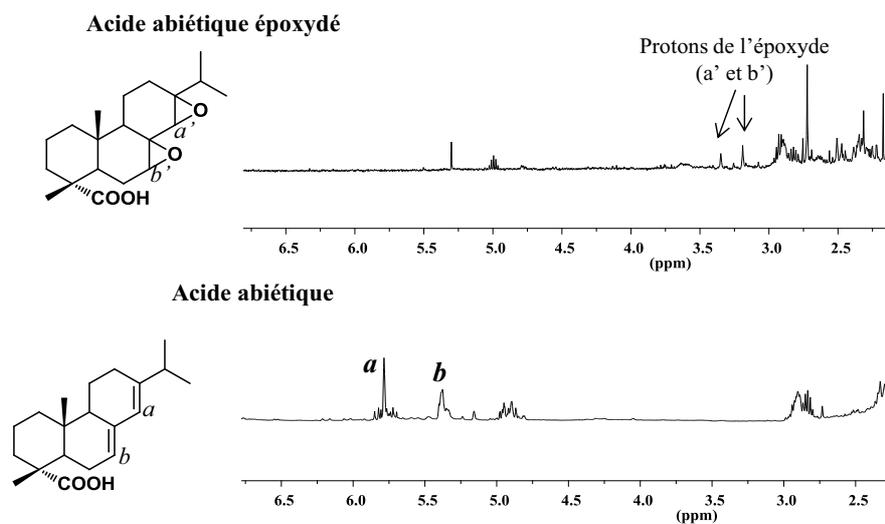


Figure IV.2 : Spectres RMN ¹H de l'acide abiétique et de l'acide abiétique époxydé dans du CDCl₃

La disparition en RMN ¹³C des pics à 145,8 ; 136,3 ; 122,7 et 120,7 attribuables aux carbones des doubles liaisons et l'apparition des pics à 55,6 ; 58,8 ; 62,4 et 63,4 ppm correspondant aux carbones des cycles de l'époxyde confirment également l'époxydation de l'acide abiétique² (Figure IV.3).

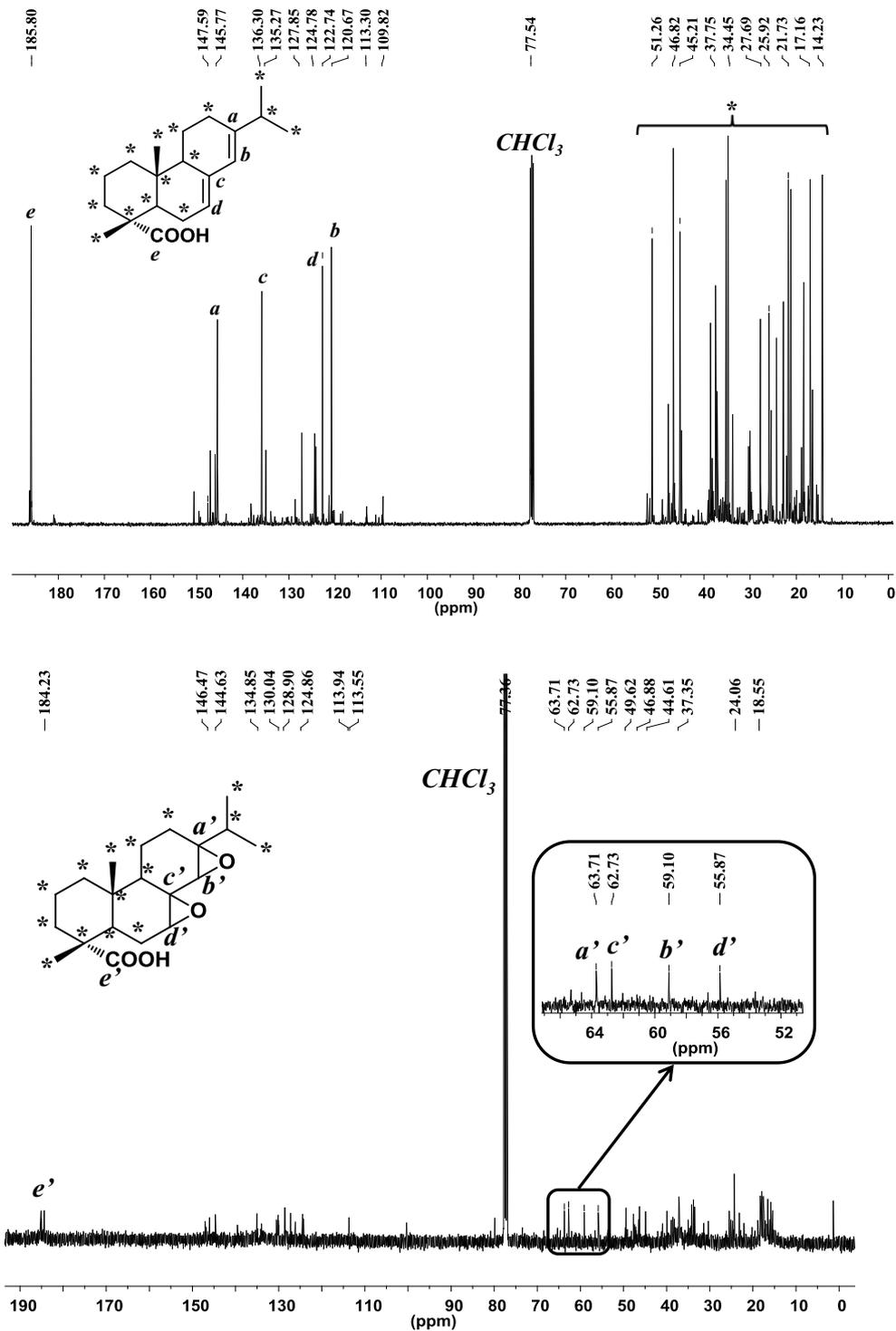


Figure IV.3 : Spectres RMN ^{13}C (400MHz, $CDCl_3$) du mélange de l'acide abiétique et de ses isomères

La présence des fonctions époxyde est également confirmée par analyse infra-rouge (Figure IV.4). Le spectre fait apparaître une bande relative à 745 cm^{-1} attribuée aux vibrations du groupement époxyde⁵. La bande intense à 1690 cm^{-1} correspond aux vibrations du groupe C=O de l'acide carboxylique.

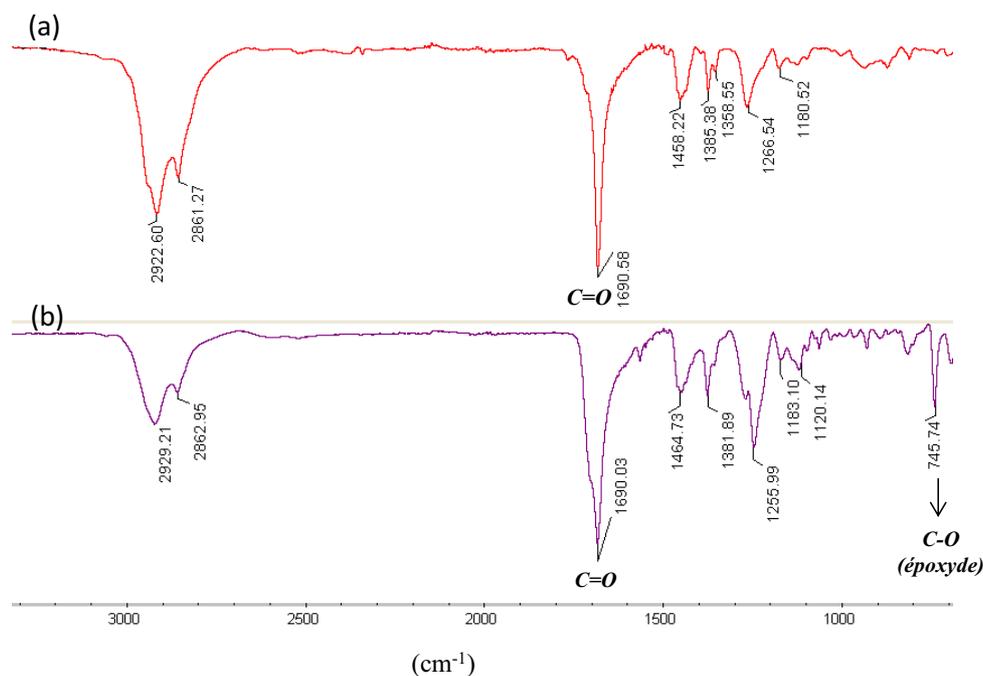


Figure IV.4 : Spectres infrarouge de l'acide abiétique (a) et de l'acide abiétique époxydé (b)

Les analyses faites par RMN et infra-rouge permettent de vérifier que la réaction d'époxydation a bien eu lieu mais il est difficile de quantifier le nombre de fonctions époxyde formées.

Les fonctions époxyde de l'acide abiétique époxydé ont été dosées par l'acide bromhydrique dans l'acide acétique en présence d'un indicateur coloré. L'indice d'époxyde (IE) de l'acide abiétique époxydé est $IE = 4 \times 10^{-3}$ mol d'époxyde/g de produit époxydé.

Si nous considérons la masse molaire du produit époxydé égale à la masse de l'acide abiétique époxydé ($M=334 \text{ g.mol}^{-1}$), nous trouvons une valeur de 1,3 fonctions époxyde par molécule d'acide abiétique époxydé. Cette valeur est plus faible que la valeur théorique de 2, mais cet écart peut provenir du fait que les doubles liaisons ne sont pas toutes réactives vis-à-vis de la réaction d'époxydation, que la réaction de dosage ne soit pas complète (ou adéquate à ce type de composés) ou encore que quelques fonctions époxyde aient été ouvertes. Cette valeur sera tout de même gardée pour la suite lors des mélanges stœchiométriques.

L'acide abiétique époxydé est sous forme de poudre. Il est donc difficile d'obtenir un mélange homogène à partir de ce précurseur lorsqu'il est additionné à des amines pour élaborer des résines époxyde tridimensionnelles. Ceci présente un inconvénient majeur pour la mise en œuvre de matériaux au plan industriel. Néanmoins, certaines applications, telle que des peintures ou colles, nécessitent des systèmes époxyde sous forme de poudre. Nous avons décidé d'introduire des groupements époxyde pendants sur l'acide abiétique dans le but d'obtenir un précurseur à l'état liquide visqueux. L'acide abiétique possède une température de fusion autour de $135\text{-}140^\circ\text{C}$. L'insertion de groupements pendants doit permettre de diminuer la cristallinité du composé le rendant probablement plus amorphe.

b. Epoxydes pendants

Les fonctions époxyde pendants ont été introduites à partir de l'acide abiétique époxydé. Pour cela, deux étapes sont nécessaires : l'ouverture des cycles époxyde puis l'addition de l'épichlorohydrine sur les fonctions alcool (Schéma IV.6). En milieu basique, la fonction carboxylique réagit également pour former un carboxylate qui réagit également avec l'épichlorohydrine.

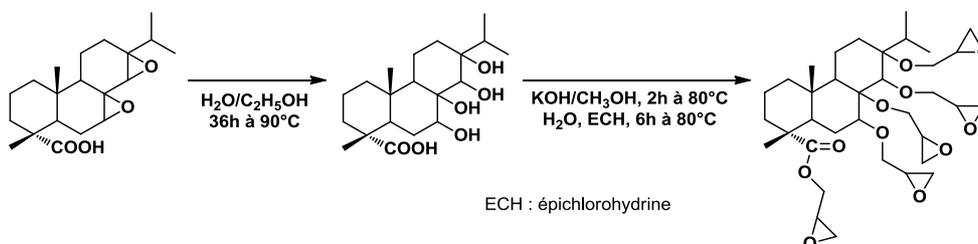


Schéma IV.6 : Synthèse de l'acide abiétique portant des fonctions époxyde pendants à partir de l'acide abiétique époxydé

La première étape se fait dans l'éthanol aqueux qui permet de solubiliser l'acide abiétique époxydé. Le mélange est ensuite chauffé à 90°C pendant 36 heures pour permettre la réaction d'ouverture des fonctions époxyde avec l'eau. Après évaporation des solvants, un produit sous forme de poudre est obtenu et analysé par RMN ^{13}C (Figure IV.5).

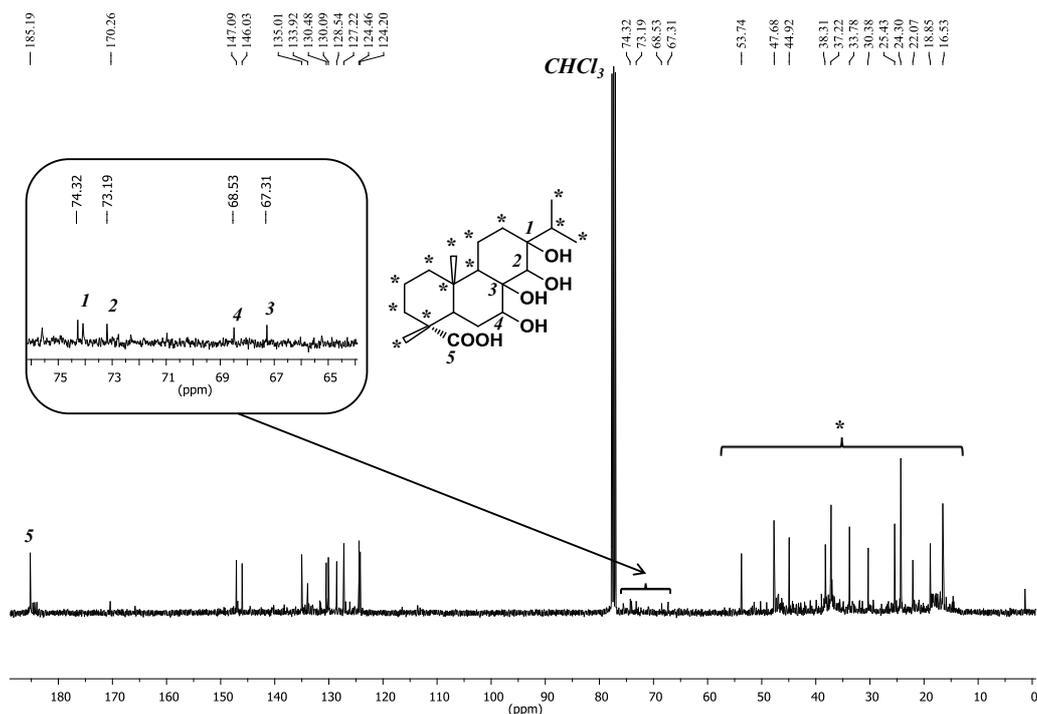


Figure IV.5 : Spectre RMN ^{13}C (400MHz, CDCl_3) de l'acide abiétique hydroxylé

L'analyse RMN ^{13}C montre la disparition des signaux caractéristiques des cycles époxyde entre 55 et 63 ppm ainsi que l'apparition de pics à 67,3 ; 68,5 ; 73,2 et 74,3 ppm attribuables aux carbones porteurs de fonctions hydroxyle². L'absence de signaux caractéristique de l'oxirane permet de supposer que la réaction d'ouverture est quantitative et que l'acide abiétique ne comporte que des groupements hydroxylés latéraux.

La seconde étape consiste en l'addition d'épichlorohydrine afin d'obtenir des fonctions époxyde pendantes. Pour cela, le sel d'acide abiétique hydroxylé est préparé dans le méthanol à chaud par réaction avec l'hydroxyde de potassium. Le sel ainsi formé, soluble dans l'eau, réagit avec l'épichlorohydrine.

Après réaction, le produit obtenu sous forme d'un liquide visqueux et analysé par RMN ^{13}C . Le spectre correspondant est présenté Figure IV.6. Le massif entre 44 et 49 ppm correspond aux groupements époxyde pendants⁶. Le groupe méthylène situé entre l'oxygène et le groupe époxyde apparaît également à 70 ppm. Enfin, la disparition du pic du carbone quaternaire de la fonction acide carboxylique à 185 ppm et l'apparition du pic à 178 ppm correspondant à la formation de l'ester époxydé confirme la réaction.

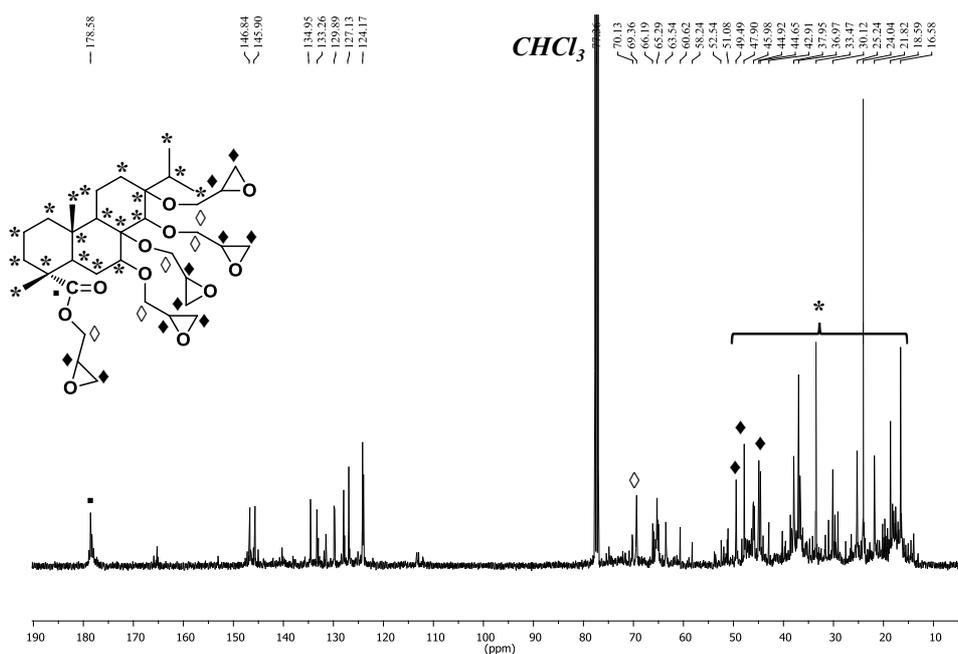


Figure IV.6 : Spectre RMN ^{13}C (400MHz, CDCl_3) de l'acide abiétique possédant des groupements époxyde pendants

L'insertion des fonctions époxyde pendantes est également observée par analyse infra-rouge (Figure IV.7). Le spectre fait apparaître les bandes à 727 et 901 cm^{-1} relatives aux groupements époxyde⁷ ainsi que la bande relative au groupe C=O de l'ester à 1723 cm^{-1} . La bande relative au groupe C=O de l'acide carboxylique à 1690 cm^{-1} disparaît. Ceci confirme bien la réaction d'insertion de fonctions époxyde pendantes.

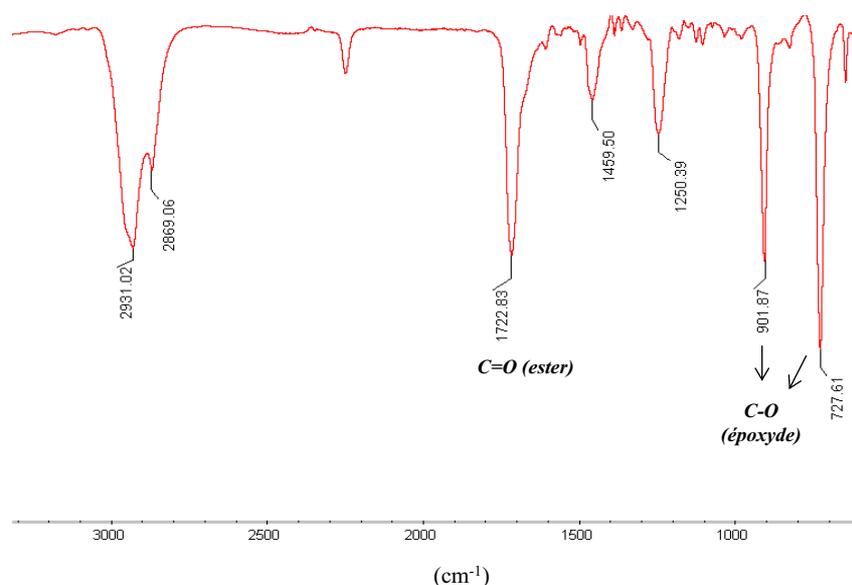


Figure IV.7 : Spectre infrarouge de l'acide abiétique portant des fonctions époxyde pendantes

De la même manière que précédemment, le dosage des fonctions époxyde a été réalisé et l'indice d'époxyde calculé est $\text{IE} = 1,3 \times 10^{-3}$ mol d'époxyde/g de produit époxydé. Cette valeur est plus faible que la valeur précédente (pour une masse molaire légèrement supérieure), ce qui est surprenant. De plus, il se peut que lors de la dernière étape de la synthèse, c'est-à-dire l'ajout en excès d'épichlorohydrine, il y ait une addition de plusieurs molécules d'épichlorohydrine à la suite ou encore que les fonctions époxyde réagissent entre elles si elles sont proches⁸. Bien que la formation de ces produits soit minoritaire, celle-ci peut entraîner une modification de la masse molaire du composé et également de la fonctionnalité. Néanmoins, il se peut aussi que cette méthode de dosage ne soit pas adaptée à ce matériau compte tenu du fait que les analyses RMN et infra-rouge montre bien la présence des groupements époxyde.

En résumé, deux types de composés dérivés de l'acide abiétique et possédant des fonctions époxyde ont été synthétisés dans cette partie :

- Le premier, qui est une poudre, comporte des fonctions époxyde directement greffées sur les cycles aliphatiques de l'acide abiétique ($IE = 4 \times 10^{-3}$ mol d'époxyde/g de produit époxydé). Il sera nommé par la suite acide abiétique époxydé.
- Le second, un liquide visqueux, possède théoriquement cinq fonctions époxyde pendantes ($IE = 1,3 \times 10^{-3}$ mol d'époxyde/g de produit époxydé).

Bien que les signaux RMN de ces composés soient nombreux en raison de la présence d'isomères, cette technique nous a permis de suivre chaque étape de la synthèse. Cependant, ces analyses n'ont pas permis de quantifier le nombre de fonctions réactives introduites. Elles ont tout de même permis de vérifier la réactivité des fonctions époxyde introduites. La connaissance exacte de l'indice d'époxyde, IE, est primordiale pour connaître la quantité d'agent réticulant à introduire et ainsi former des réseaux tridimensionnels possédant les températures de transition vitreuse les plus hautes.

2. Formations de réseaux époxyde tridimensionnels

Les dérivés époxydés précédents ont été synthétisés dans le but d'être utilisés en tant que précurseurs réactifs pour être formulés avec des amines et ainsi préparer des matériaux réticulés.

a. Rappels sur les résines époxyde

Les résines époxyde font parties des matières plastiques les plus courantes du fait de leur polyvalence et leur facilité d'utilisation. Elles sont employées dans de multiples domaines tels que l'industrie aéronautique et spatiale (pièces d'avion, fusées, satellites, automobiles,...), la construction et les bâtiments ainsi que les applications structurelles (les peintures, les colles, les adhésifs, les enduits, les vernis,...), les pièces électroniques et électriques (encapsulation, recouvrement de pièces) et également les loisirs (skis, raquette, vélo,..).

La réaction époxyde-amine a été abondamment étudiée. La mise en présence d'époxyde et d'une amine entraîne un « durcissement » de la résine suite à la réaction de polymérisation entre fonctions époxyde et amine. Il s'agit d'une réaction de polyaddition : le doublet de l'azote de l'amine attaque le carbone de l'oxirane le moins encombré pour former un amino-alcool (Schéma IV.7, voie (1)). L'amine secondaire peut également réagir sur un autre époxyde pour former une amine tertiaire (Schéma IV.7, voie (2)). Dans le cas des amines primaires aliphatiques, la réactivité des deux hydrogènes portés par l'azote est équivalente. La vitesse de réaction époxyde-amine est accélérée par la présence des groupements porteurs d'hydrogènes labiles : fonctions hydroxyles générées lors de la réaction (1), impuretés, etc⁹. Ce processus est dit auto-catalytique. La réaction (3) (Schéma IV.7), entre un époxyde et une fonction alcool, se produit notamment en présence d'amines tertiaires (générées par la réaction (2)). L'encombrement stérique de ces amines ne permet pas de catalyser la réaction. Les vitesses de réaction (1) et (2) sont donc nettement supérieures à celle de la réaction (3). L'amine étant utilisée en proportions stœchiométriques, il ne reste plus d'époxyde pour réagir avec les fonctions alcool.

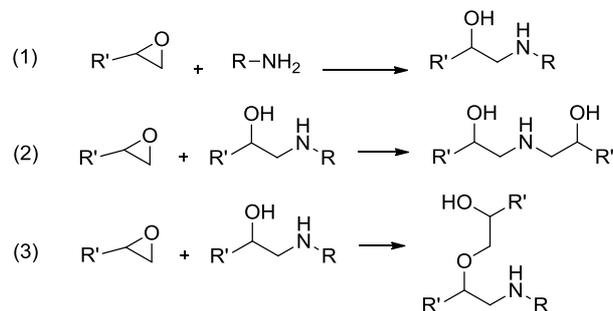


Schéma IV.7 : Mécanismes réactionnels lors de la réaction époxyde-amine

Il est important de se placer en proportion stœchiométrique lors de la réaction époxyde-amine¹⁰. Cela correspond à un rapport amine/époxy = 1. Ce rapport est défini par :

$$r = \frac{a_{\text{amine}}}{f_{\text{époxyde}}} = \frac{f_{\text{amine}} \times n_{\text{amine}}}{f_{\text{époxyde}} \times n_{\text{époxyde}}}$$

f_{amine} : fonctionnalité de l'amine

n_{amine} : nombres de moles de l'amine

$f_{\text{époxyde}}$: fonctionnalité de la molécule époxydée

$n_{\text{époxyde}}$: nombres de moles de la molécule époxydée

b. Elaboration et caractérisations des réseaux

Les dérivés époxydés de l'acide abiétique préparés précédemment ont été utilisés en tant que précurseurs polyépoxydés pour former des matériaux réticulés.

L'agent réticulant choisi est l'isophorone diamine (Schéma IV.8).

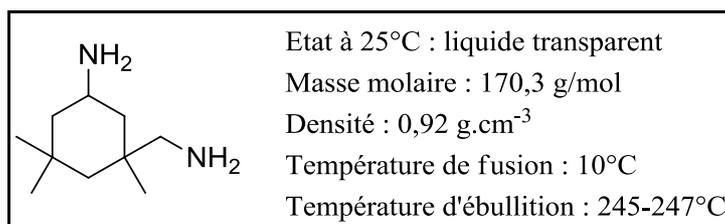


Schéma IV.8 : Structure et caractéristiques de l'isophorone diamine (IPDA)

Le choix s'est tout d'abord porté sur ce durcisseur du fait qu'il soit très réactif vis-à-vis des époxydes, qu'il possède une bonne résistance chimique et qu'il n'entraîne qu'une faible coloration des matériaux. De plus, dans le cas des amines cycloaliphatiques, la réaction de réticulation peut se faire à température ambiante alors qu'il est nécessaire d'avoir une température supérieure à 100°C dans le cas des amines aromatiques. Dans le cas d'une réaction avec un époxyde, l'IPDA a une fonctionnalité de quatre ce qui signifie que les deux fonctions amines réagissent théoriquement avec quatre fonctions époxyde lorsqu'elles sont introduites en proportion stœchiométrique. Dans ce cas, le produit final obtenu est un réseau chimique tridimensionnel¹¹.

Actuellement, l'éther diglycidique du bisphénol A (DGEBA) est le réactif époxydé commercial le plus répandu et entre dans 95% des résines synthétisées. La résine époxyde DGEBA est préparée par réaction d'addition entre le bisphénol A, l'épichlorohydrine et la soude (Schéma IV.9), le bisphénol A provenant de la réaction entre le phénol et l'acétone.

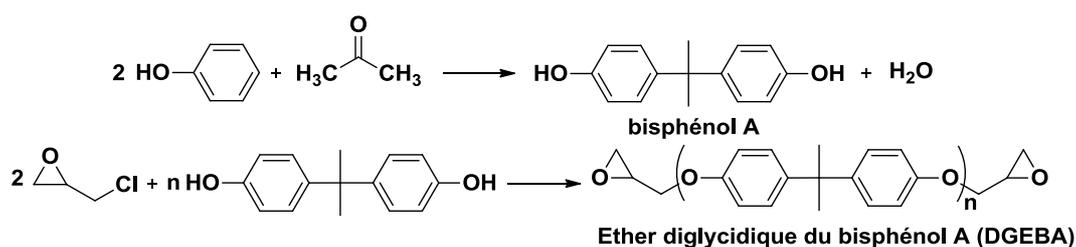


Schéma IV.9 : Mécanisme de formation de l'éther glycidique du bisphénol A (DGEBA)

La résine époxyde DGEBA utilisée (n=1) possède une température de transition vitreuse très basse puisqu'elle est un liquide visqueux à température ambiante mais sa réaction avec des amines permet la synthèse de matériaux réticulés très rigides suivant les conditions de formulation. La résine époxyde DGEBA rencontre actuellement un problème environnemental majeur dû à l'utilisation de bisphénol A lors de sa synthèse ; en effet, de nombreuses études ont montré la présence de trace de bisphénol A lors de formulations utilisant la résine époxyde à base de DGEBA.

Le bisphénol A est une hormone de synthèse qui affecte le fonctionnement et la réponse hormonale du corps humain¹², il est donc considéré comme toxique pour le corps humain et a été classé Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique (CMR). Son utilisation est très controversée, en particulier dans le domaine alimentaire, et le Canada a même interdit son utilisation pour la fabrication de biberons depuis 2008.

Son remplacement (partiel ou total) représente donc un enjeu majeur. Dans cette étude, nous avons cherché à remplacer partiellement la résine époxyde DGEBA et à étudier quelques caractéristiques des nouveaux matériaux préparés.

- *Formulation avec l'acide abiétique époxydé*

Des formulations à base d'acide abiétique époxydé, de résine époxyde DGEBA et d'isophorone diamine ont été élaborées. L'acide abiétique étant sous forme de poudre, la quantité de DGEBA à incorporer pour obtenir un mélange homogène est très importante. La formulation a été réalisée à 30°C, l'acide abiétique est ajouté à la résine époxyde DGEBA afin d'obtenir un mélange liquide et homogène suivi de l'IPDA en condition stœchiométrique. Nous avons retenu la valeur obtenue par dosage pour la fonctionnalité de l'acide abiétique.

Le rapport précédent s'écrit alors :

$$r = \frac{a_{\min e}}{\text{époxyde}} = \frac{f_{a_{\min e}} \times n_{a_{\min e}}}{f_{\text{époxyde}} \times n_{\text{époxyde}}} = \frac{f_{a_{\min e}} \times n_{a_{\min e}}}{f_{DGEBA} \times n_{DGEBA} + f_{ac.ab.ep.} + n_{ac.ab.ep.}}$$

La réaction entre la fonction acide carboxylique et amine conduisant à la formation d'amide⁴ n'a pas été envisagée car, dans les conditions expérimentales choisies, elle est négligeable. En effet, la formation d'amide nécessite de se placer à haute température étant donné que l'amine transforme d'abord les groupes acide carboxylique en leurs anions carboxylates qui ne peuvent plus être attaqués par des nucléophiles, sauf à haute température.

Expérimentalement, une partie du mélange est placée dans un moule en silicone puis dans une étuve à 100°C pour préparer des barreaux pouvant être analysés par analyse mécanique dynamique (DMA) et étudier les propriétés viscoélastiques du matériau.

Une autre partie constituée par le mélange initial est analysée par DSC dans une capsule en aluminium afin de suivre la réaction de réticulation et déterminer la Tg du système réticulé.

Les caractéristiques thermomécaniques des mélanges sont rassemblées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Températures de transition vitreuse et module élastique de mélange de polyépoxydes (Acide abiétique époxydé/DGEBA) et d'isophorone diamine (r=amine/époxyde=1, T=100°C, t=4h)

Polyépoxydes		Tg (°C)	E' (Pa)
Acide abiétique époxydé % (masse)	DGEBA % (masse)		
0	100	140	1,0.10 ⁹
10	90	135	5,0.10 ⁸
20	80	130	4,0.10 ⁸

Un échantillon préparé avec 100% de DGEBA a été réalisé dans le but de servir de référence et de pouvoir comparer les propriétés déterminées. Il n'a pas été possible de réaliser des échantillons avec des quantités d'acide abiétique époxydé plus importantes sous peine d'obtenir des mélanges non homogènes.

D'après les valeurs du Tableau IV.1, lorsque la quantité d'acide abiétique époxydé augmente dans la formulation, la température de transition vitreuse diminue comparé au système composé à 100% de DGEBA. Cependant, la diminution est faible et les valeurs restent du même ordre de grandeur. Comme espéré, la structure cyclique, non aromatique de l'acide abiétique ne semble pas diminuer, de manière significative, le comportement thermique d'un système standard 100% DGEBA.

Un exemple de suivi de réticulation est présenté sur la Figure IV.9. Le thermogramme montre que lors de la montée en température (1^{er} passage), la Tg du système non réticulé est visible à -33°C. Le pic exothermique traduit la réaction de réticulation. Lors du second passage (diminution de la température), la Tg du système réticulé est observée. La seconde montée (troisième passage) met en évidence que la réaction de réticulation est terminée (pas de pic exothermique) et confirme la Tg du système.

Concernant les propriétés mécaniques, les échantillons sous forme de barreaux ont été analysés par DMA en trois points flexion (Figure IV.8). La composante élastique, E', est

inférieure pour les échantillons contenant l'acide abiétique époxydé. Elle est de l'ordre du GigaPascal pour la résine 100% DGEBA et moitié, de l'ordre de 5.10^8 Pa, pour les résines contenant de l'acide abiétique époxydé. La présence du composé naturel époxydé diminue donc légèrement la rigidité du matériau.

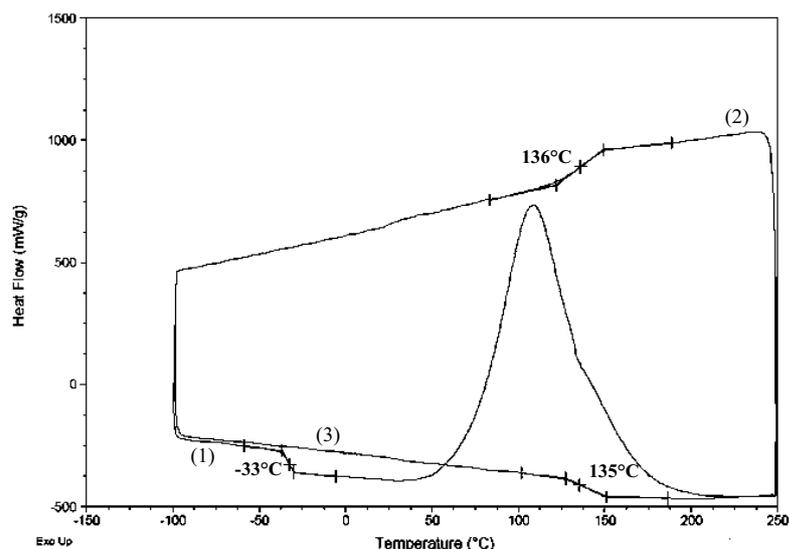


Figure IV.8 : Thermogramme de DSC pour un mélange acide abiétique époxydé/DGEBA (10/90 en masse) et IPDA (r=1)

Ainsi, l'acide abiétique époxydé peut être ajouté à un diépoxyde commercial de type DGEBA pour être formulé avec des amines dans le but d'obtenir des matériaux tridimensionnels. La présence de ce composé naturel époxydé diminue légèrement les valeurs de Tg et de module élastique E' comparés aux résines constituées uniquement de DGEBA. Une limite concerne la quantité d'acide abiétique époxydé qui doit être ajoutée. En effet, celle-ci reste faible compte tenu du fait que le dérivé synthétisé se trouve sous forme de poudre. Des tests similaires ont donc été réalisés sur l'acide abiétique portant des groupements époxyde pendants qui lui est un liquide.

- *Formulation avec l'acide abiétique possédant des époxydes pendants*

Le protocole expérimental est le même que précédemment : la réaction de réticulation est réalisée entre un mélange de polyépoxydes (acide abiétique comportant des fonctions époxyde pendants et un composé époxydé commercial, DGEBA) et l'isophorone diamine (l'agent réticulant) sans solvant et dans un four à 100°C. Dans ce cas là, nous avons considéré une fonctionnalité de 5 pour réaliser les mélanges car la valeur obtenue par dosage des fonctions acide nous paraissait sous-estimée.

Quelques résultats thermiques et mécaniques sont rassemblés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Températures de transition vitreuse et module élastique de mélange de polyépoxydes (Acide abiétique possédant des fonctions époxyde pendants/DGEBA) et d'isophorone diamine (r=1, T=100°C, t=4h)

Polyépoxydes		Tg (°C)	E' (Pa)
acide abiétique possédant des époxydes pendants % (masse)	DGEBA % (masse)		
0	100	150	1,0.10 ⁹
10	90	124	3,5.10 ⁸
20	80	121	2,0.10 ⁸
30	70	115	1,0.10 ⁸
40	60	110	2,0.10 ⁸

La présence d'époxydes pendants rend le dérivé de l'acide abiétique plus facile à homogénéiser avec la résine époxyde DGEBA. Ainsi, des échantillons possédant jusqu'à 40% d'acide abiétique possédant des époxydes pendants ont pu être réalisés à 40°C.

Concernant les propriétés mécaniques, elles restent toujours inférieures au GigaPascal et sont de l'ordre de 10⁸ Pa. Malgré l'éloignement des époxydes des cycles de la molécule, la structure de l'acide abiétique permet de conserver une bonne rigidité des matériaux formés.

L'utilisation du composé époxydé entraîne une diminution de la Tg mais permet de garder des Tg supérieures à 110°C même lorsque 40% d'acide abiétique possédant des époxydes pendants sont incorporés. Cependant, il faut tenir compte du fait que la fonctionnalisation moyenne du système a été supposée de 5. Il se peut que cette valeur soit inférieure et donc que l'amine, ajoutée en excès, joue le rôle de plastifiant ce qui a pour conséquence directe d'abaisser la Tg.

Le premier objectif de cette étude était de voir si l'acide abiétique était un composé réactif où l'on pouvait insérer des fonctions époxyde. A partir de ce composé utilisé sans aucune purification, il a été possible de synthétiser deux types de composés époxydés : l'un possédant deux époxydes directement greffés sur le squelette de la molécule, l'autre possédant cinq fonctions époxyde pendants. Les analyses RMN et infra-rouge ont permis de mettre en évidence la fonctionnalisation de l'acide abiétique.

Ces précurseurs ont ensuite été mélangés avec la DGEBA dans le but de réaliser des matériaux à haute température de transition vitreuse et possédant des modules élastiques similaires aux résines actuellement employées à base de DGEBA uniquement. Le dérivé époxydé de fonctionnalité 5, en théorie, a permis de réaliser des résines possédant 40% de produit d'origine partiellement naturelle, de module élastique supérieurs à 10^8 Pa et de température de transition vitreuse égale à 110°C.

Nous avons par la suite utilisé un second dérivé du pin, le Polygral, dans le but d'améliorer les propriétés thermomécaniques des résines époxydées.

II. MODIFICATION CHIMIQUE DU POLYGRAL

Le Polygal est composé d'acide abiétique (20-30%), de dimères de l'acide abiétique (25-30%) puis de trimères et d'isomères. Le Polygal est un mélange de composés extrait des pins.

Compte tenu de la structure quasiment identique à celle de l'acide abiétique, une chimie similaire a tout d'abord été appliquée au Polygal pour introduire des fonctions époxyde sur les cycles de la molécule. Une deuxième voie a consisté à époxyder le Polygal par estérification des fonctions acide par le glycidol générant des fonctions époxyde pendantes. Dans les deux cas, les précurseurs ont été formulés pour élaborer des résines époxyde. La dernière partie concerne l'estérification de la fonction acide pour introduire des groupements cyclo-carbonate. En adoptant la chimie sans isocyanate développée dans le chapitre III, des matériaux possédant des fonctions hydroxyuréthane ont ainsi été élaborés puis caractérisés.

1. Epoxydation des insaturations du Polygal

Les doubles liaisons du Polygal ont été époxydées avec l'acide *m*-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA) (Schéma IV.10).

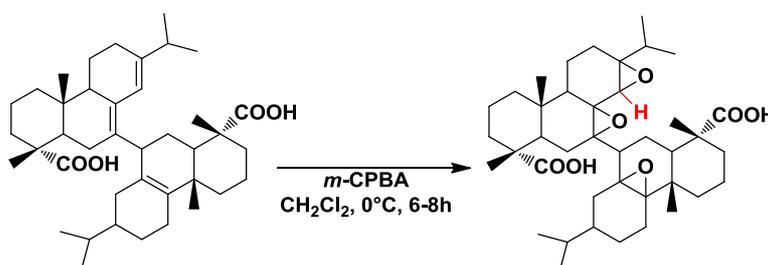


Schéma IV.10 : Réaction d'époxydation du Polygal

La réaction d'époxydation a été contrôlée par RMN. Les signaux caractéristiques des doubles liaisons situés à 5,4 et 5,8 ppm (Figure IV.9 (a)) disparaissent après la réaction d'époxydation. Le proton de l'époxyde n'est pas visible sur le spectre car il se trouve dans le massif entre 0,8 et 2,8 ppm.

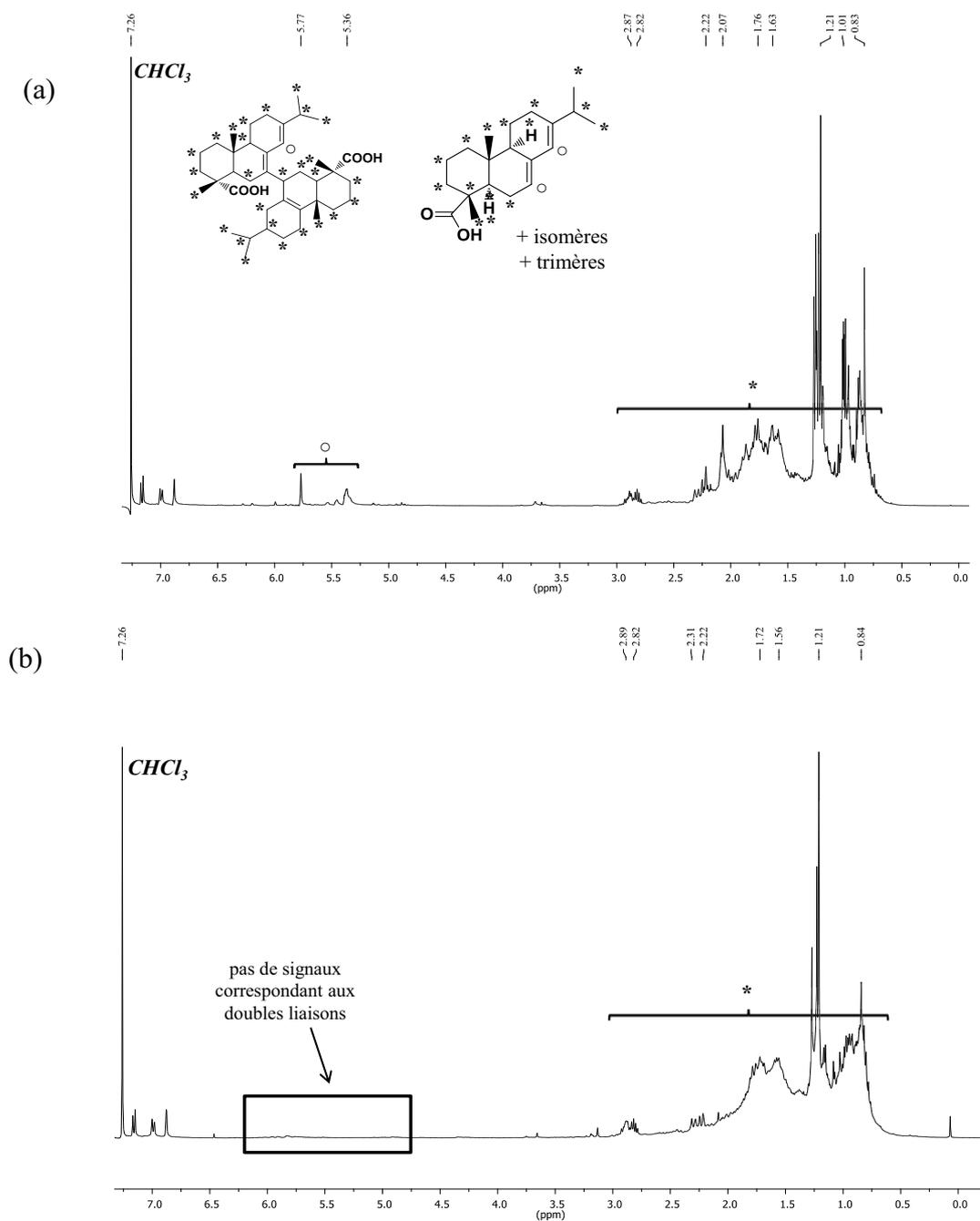


Figure IV.9 : Spectres RMN ^1H du Polygal (a) et du Polygal époxydé (b)

Pour confirmer la présence des fonctions époxyde, une analyse RMN ^{13}C a été effectuée (Figure IV.10). Les pics caractéristiques des groupements époxyde apparaissent entre 53 et 64 ppm. Il s'agit des mêmes valeurs que dans le cas de l'acide abiétique époxydé ce qui confirme bien l'époxydation des doubles liaisons.

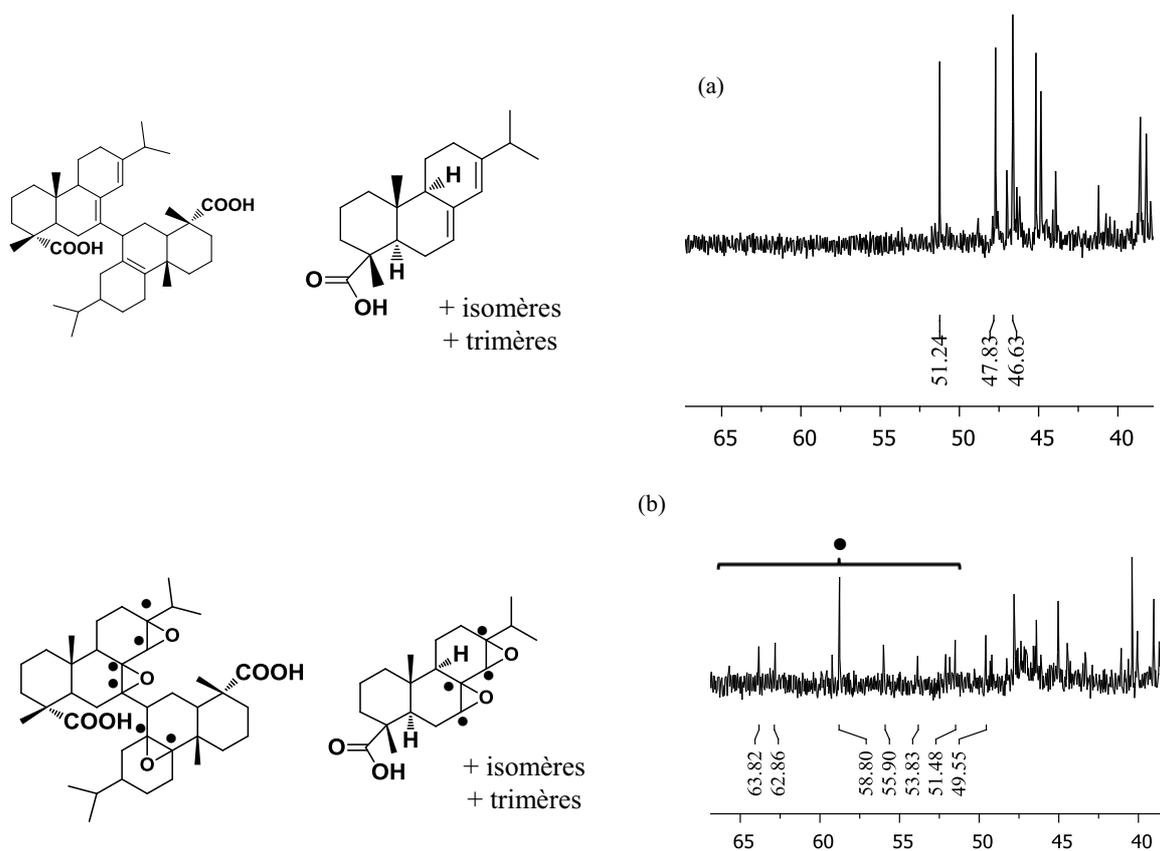


Figure IV.10 : Spectres RMN ^{13}C du Polygal (a) et du Polygal époxydé (b)

2. Formation de réseaux époxyde à partir du Polygral

Sous forme de poudre, le Polygral époxydé a été mélangé à la résine époxyde DGEBA à une température de 30°C pour obtenir un mélange homogène. Nous avons considéré une fonctionnalité moyenne de 3 en fonctions époxyde en raison de la présence d'acide abiétique et de di- et trimères.

Le pré-mélange a été incorporé à l'IPDA, puis le tout a été placé dans un four à 80°C pendant 10 heures. Le matériau résultant a été caractérisé thermo-mécaniquement par DMA.

La réaction de réticulation entre les fonctions amine et époxyde a été également suivie par DSC ce qui permet de déterminer la Tg du système.

Le Tableau IV.3 rassemble les différentes caractéristiques des échantillons réalisés.

Tableau IV.3 : Températures de transition vitreuse et module élastique de mélange de Polygral/DGEBA et d'isophorone diamine (r =époxyde/amine=1, T=80°C, t=10h)

Polyépoxydes		Tg (°C)	E' (Pa)
Polygral % (masse)	DGEBA % (masse)		
0	100	150	1,0.10 ⁹
20	80	119	5,0.10 ⁸
40	60	127	4,0.10 ⁸
60	40	114	4,0.10 ⁸

Dans ce cas, la quantité de Polygral qui peut être incorporée à la résine époxyde est plus importante. Elle atteint jusqu'à 60% en masse de la partie époxyde. Les températures de transition vitreuse des matériaux diminuent lorsque le Polygral est partiellement substitué à la résine époxyde DGEBA dans les matériaux. Cependant, elles restent dans une gamme de température élevée (>100°C), la plus basse étant de 114°C pour la résine la plus riche en Polygral (60%). Il faut également tenir compte du fait que la fonctionnalité a été supposée et donc que l'amine puisse jouer le rôle de plastifiant.

Des caractéristiques mécaniques, telles que le module élastique et la composante visqueuse, ont ensuite été déterminées par analyse DMA. La température de transition vitreuse est également visible sur le thermogramme. Un exemple concernant l'échantillon 40% Polygal/60% DGEBA réticulé thermiquement avec l'IPDA est présenté sur la Figure IV.11.

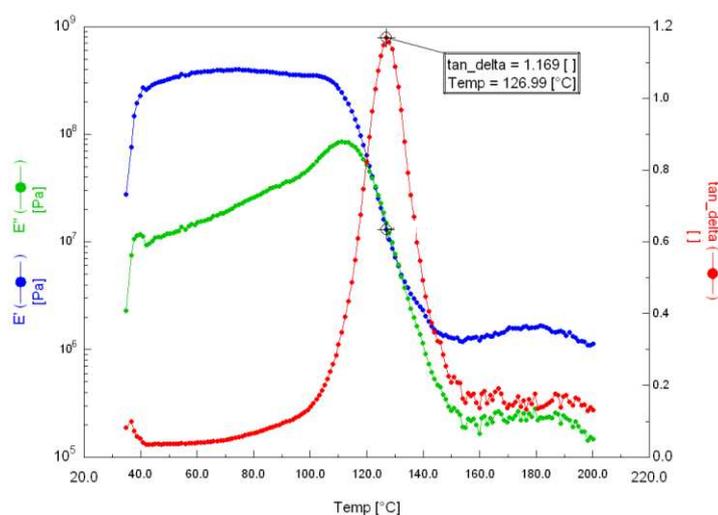


Figure IV.11 : Thermogramme obtenu en DMA d'un mélange Polygal/DGEBA=40/60 et d'IPDA ($r=1$)

Le module élastique E' traduisant la rigidité du matériau est représenté par la courbe bleue. Initialement (zone vitreuse du matériau), celui-ci est de $4,0 \cdot 10^8$ Pa pour un mélange contenant 40% de Polygal. Les résines réalisées uniquement à partir de DGEBA ont un module élastique initial de l'ordre de 10^9 Pa.

E'' (courbe verte) traduit la composante visqueuse du matériau. La courbe rouge $\tan \delta$ ($=E''/E'$) mesure l'amortissement pendant la déformation dynamique appliquée au matériau. Dans la zone de transition vitreuse, le module élastique E' chute, traduisant le fait que les chaînes deviennent mobiles. Le matériau passe dans la zone caoutchoutique. La transition a lieu lorsque la T_g du polymère est atteinte, c'est-à-dire pour la valeur maximale de $\tan \delta$ et'' supérieur à E' .

Dans l'exemple précédent, $\tan \delta$ est maximale pour une température de 127°C ce qui confirme la T_g déterminée par DSC.

Le Polygral peut substituer en partie la résine époxyde DGEBA et conduire à des matériaux basés sur une chimie époxyde/amine. Une valeur de Tg élevée ainsi qu'un module élastique relativement proche des systèmes époxyde classiques ont été obtenus.

Dans l'objectif de préparer un précurseur époxydé réactif sans DGEBA, l'introduction de fonction époxyde pendantes a été envisagée par modifications des fonctions acide.

3. Epoxydation via estérification du Polygral

Les fonctions époxyde ont été introduites par réaction d'estérification. Dans le cas de l'acide abiétique, les fonctions époxyde pendantes avaient été introduites par plusieurs réactions successives (époxydation, ouverture des cycles, addition d'épichlorohydrine). Pour le Polygral, les deux fonctions carboxyliques permettent d'effectuer une réaction d'estérification avec le glycidol. L'estérification est habituellement réalisée en milieu acide, dans ce cas, elle est effectuée en conditions douces¹³ pour éviter l'ouverture de l'époxyde (Schéma IV.11).

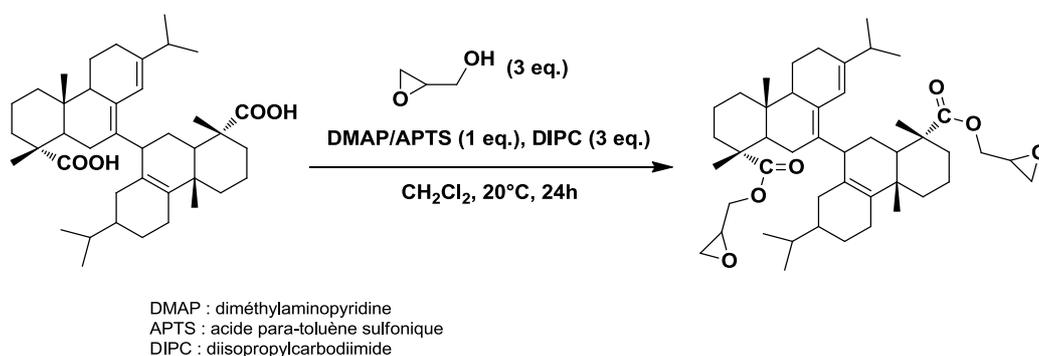


Schéma IV.11 : Réaction d'estérification du Polygral par le glycidol en conditions douces

Après lavage à l'eau, le produit est analysé par RMN ^1H (Figure IV.12).

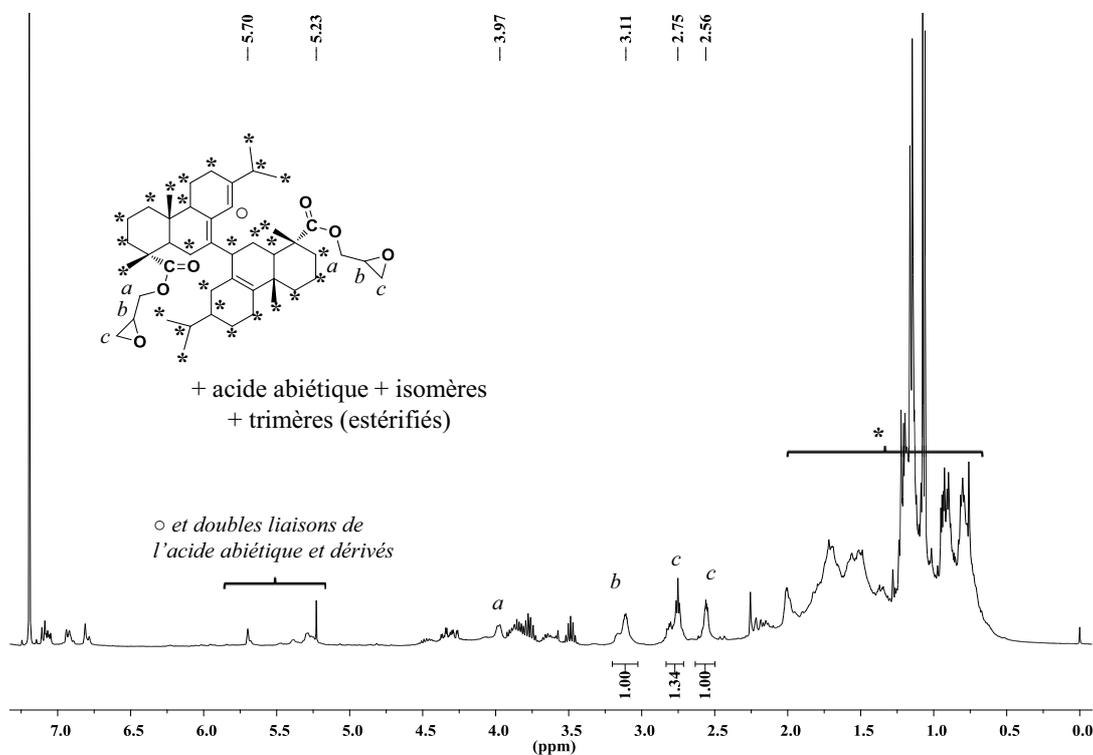


Figure IV.12 : Spectre RMN ^1H du Polygal possédant des groupements époxyde pendants

A nouveau, la quantification n'est pas possible par RMN ^1H puisque la composition du Polygal n'est pas connue exactement. Cependant, l'analyse RMN ^1H permet de voir l'insertion des groupements époxyde pendants grâce à la présence des signaux à 2,6 ; 2,8 et 3,1 ppm (pics b et c). Les pics autour de 4 ppm (a) correspondent aux protons portés par le carbone en α de la fonction ester.

L'analyse RMN du carbone a également été effectuée pour confirmer la réaction (Figure IV.13). La comparaison entre les deux spectres montrent bien la disparition du pic caractéristique de la fonction carboxylique à 186 ppm et l'apparition du pic attribuable à la nouvelle fonction ester, moins déblindé, à 178 ppm. De plus, il y a l'apparition du signal caractéristique du carbone en α de la fonction ester à 64,9 ppm ainsi que les signaux du cycle entre 44 et 49 ppm.

Le fait d'avoir un seul pic correspondant au carbone quaternaire met en évidence que la réaction d'estérification est totale.

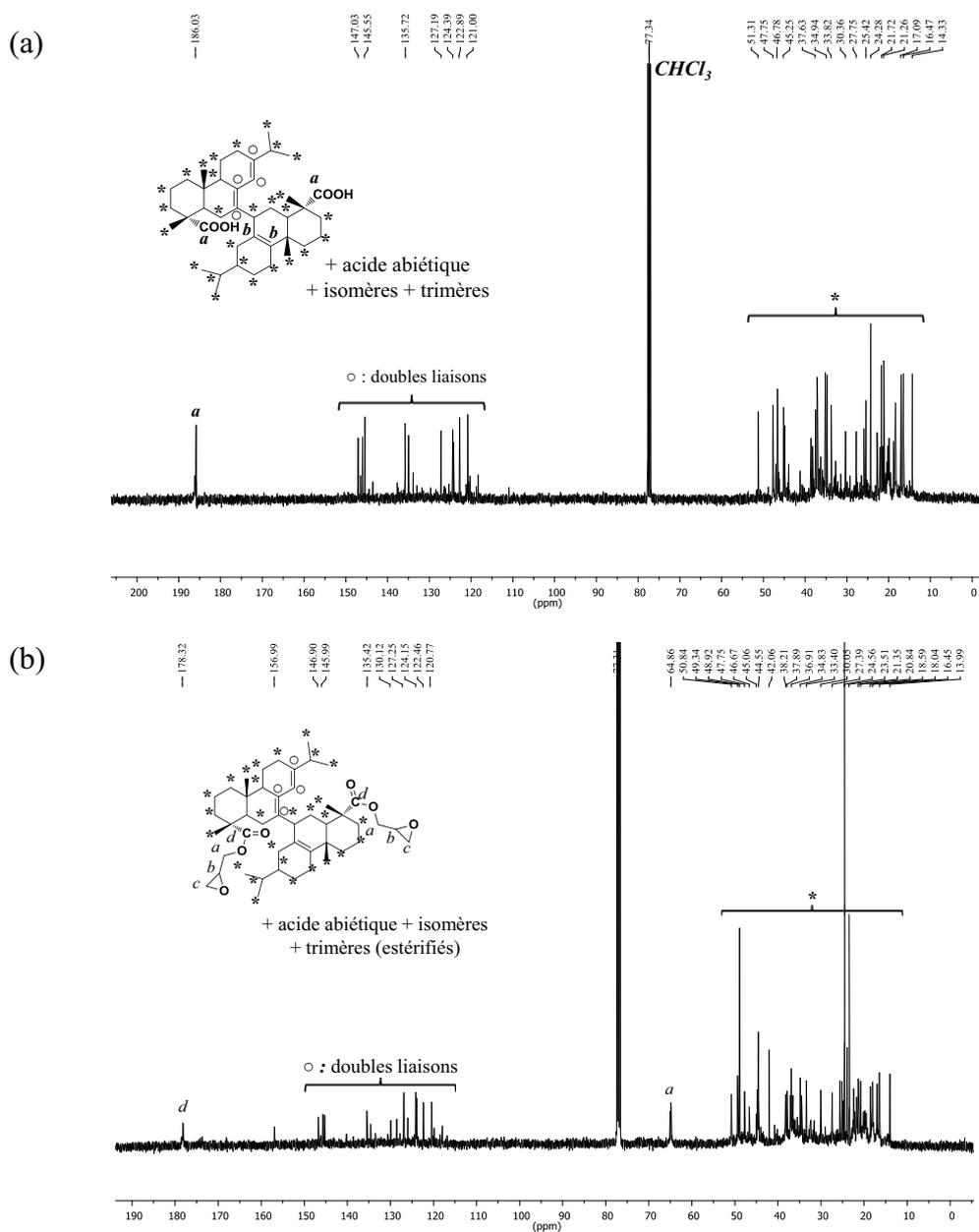


Figure IV.13 : Spectres RMN ¹³C du Polygal (a) et du Polygal possédant des groupements époxyde pendants (b)

Les fonctions époxyde pendantes ont été quantifiées par un dosage acide. La valeur de l'indice d'époxyde déterminée est : $IE=2,7 \times 10^{-3}$ mol d'époxyde/g de produit époxydé. Dans ce cas-là, il est difficile de remonter à un nombre de moles d'époxyde par molécule puisque la composition du Polygral n'est pas connue de manière exacte (présence d'acide abiétique, de dimères et trimères). Si nous faisons l'approximation d'une masse molaire de 718 g.mol^{-1} (dimère), nous trouvons 2 fonctions époxyde par molécule.

4. Elaboration de réseaux époxyde à partir du Polygral époxydé par estérification

Le Polygral possédant des groupements époxyde pendants présente l'avantage d'être une huile peu visqueuse.



Il est possible de formuler un matériau contenant 100% de ce composé naturel modifié avec une diamine.

La température de transition vitreuse du réseau obtenu après réaction avec l'isophorone diamine est de 60°C . Cette valeur est inférieure aux valeurs obtenues précédemment pour les matériaux à base de DGEBA ($T_g > 100^\circ\text{C}$). Ceci peut être dû au fait que la fonctionnalité moyenne de 2 en époxyde peut être à l'origine de cette T_g . En réalité, cette valeur est probablement inférieure ce qui signifie que l'IPDA a été ajoutée en excès et a donc pu jouer le rôle de plastifiant ce qui a eu pour conséquence de diminuer la T_g du matériau. Il est donc nécessaire de réaliser d'autres matériaux en faisant varier la quantité d'amine afin de mettre en évidence une valeur maximale de T_g caractéristique de la stoechiométrie.

Ce précurseur a ensuite été utilisé à la place de la DGEBA pour réaliser un mélange homogène avec l'acide abiétique époxydé (cf. I.1.a p) qui est sous forme de poudre (Schéma 12).

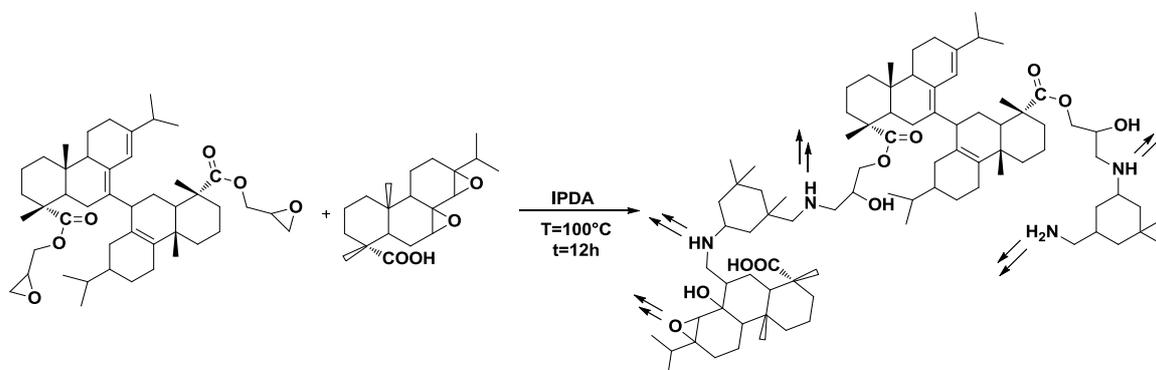


Schéma IV.12 : Formation de résine à partir de Polygral possédant des fonctions époxyde pendantes, d'acide abiétique époxydé et d'IPDA

Comme indiqué précédemment, la réaction acide carboxylique/amine est négligée car elle n'a lieu qu'à haute température.

Le Tableau IV.4 rassemble les résultats obtenus :

Tableau IV.4 : Températures de transition vitreuse des mélanges Polygral/DGEBA et d'isophorone diamine ($r=1$, $T=80^{\circ}\text{C}$, $t=10\text{h}$)

Polyépoxydes		Tg ($^{\circ}\text{C}$)
% (masse) Polygral possédant des groupements époxyde pendants	% (masse) acide abiétique époxydé	
100	0	60
80	20	70
70	30	80

Le Polygral possédant des groupements époxyde pendants permet d'homogénéiser l'acide abiétique époxydé et d'élaborer des résines dont les composés initiaux sont d'origine naturelle uniquement. Les valeurs des Tg des matériaux à base de ressources renouvelables

sont plus basses que les résines réalisées avec la résine époxyde DGEBA. Elles se situent entre 60 et 80°C suivant la proportion d'acide abiétique époxydé.

L'acide abiétique époxydé entraîne une légère augmentation de la Tg ce qui peut s'expliquer par la structure plus rigide de l'acide abiétique époxydé à partir des doubles liaisons.

Le Polygral ayant des groupements époxyde pendants peut être utilisé comme précurseur époxydé pour la préparation de matériaux époxyde/amine nécessitant une Tg de l'ordre de 60-80°C.

5. Synthèse de Polygral cyclo-carbonaté et réactivité avec des amines : formation de fonctions hydroxyuréthane

Une réaction d'estérification a ensuite été utilisée pour introduire des groupements cyclo-carbonate sur la molécule de Polygral avec le cyclo-carbonate de glycérol. Les mêmes conditions que précédemment ont été utilisées pour préserver la fonction cyclo-carbonate (Schéma IV.13).

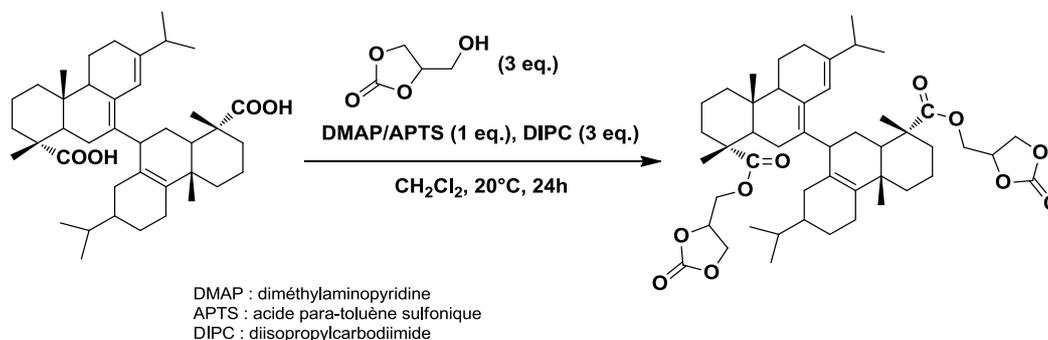


Schéma IV.13 : Réaction d'estérification entre le Polygral et le carbonate de glycérol en conditions douces

Le produit final est un liquide visqueux qui a été caractérisé par RMN du proton (Figure IV.14).

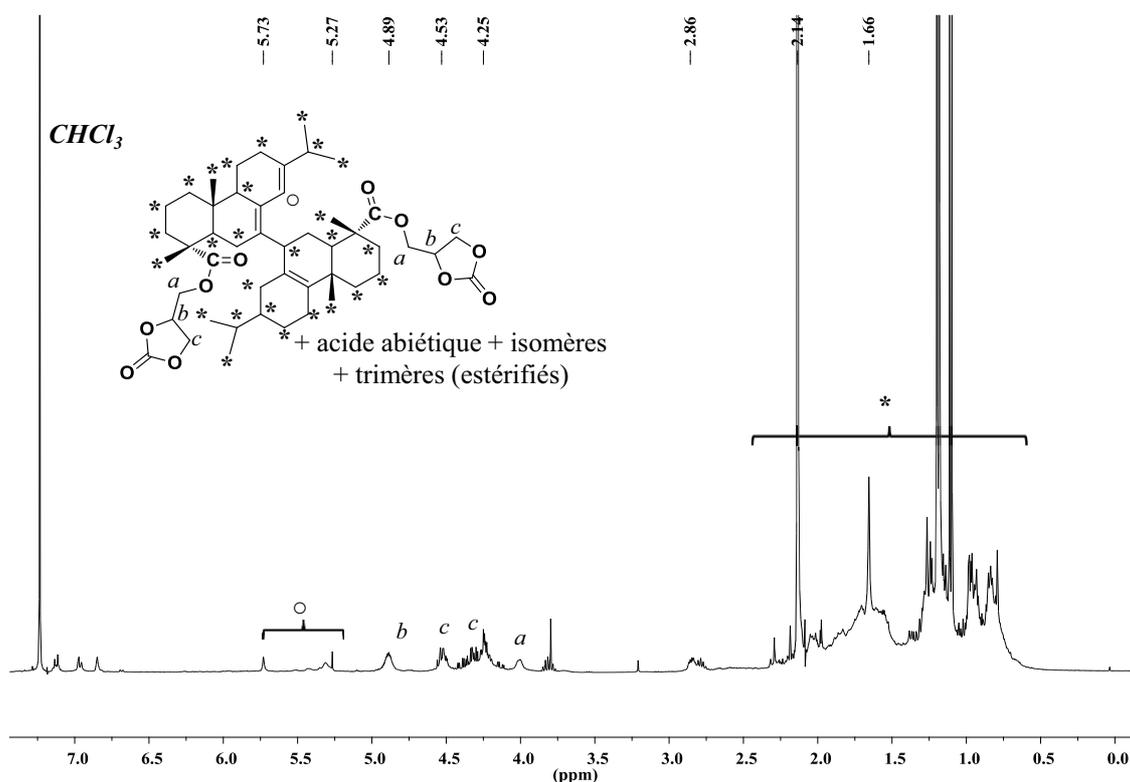


Figure IV.14 : Spectre RMN ^1H du Polygral portant des groupements cyclo-carbonate pendants

Les signaux correspondant aux protons du cyclo-carbonate à 4,3, 4,6 et 4,9 ppm apparaissent sur le spectre du Polygral estérifié par le carbonate de glycérol. De même, le signal correspondant aux 2 protons situés entre la fonction carbonate et la fonction ester apparaît à 4 ppm.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, les fonctions cyclo-carbonate réagissent avec les amines pour former des fonctions hydroxyuréthane. La même chimie a été appliquée à ces précurseurs synthétisés à partir du Polygral et du carbonate de glycérol.

En supposant une fonctionnalité moyenne de 2 pour le précurseur cyclo-carbonaté, ce dernier a ensuite été mélangé à l'IPDA, sans catalyseur, ni solvant.

La réaction entre les fonctions cyclo-carbonate et les groupements amine a été suivie par DSC. La formation de fonctions hydroxyuréthane est uniquement catalysée par la

température. Un réseau polymère, insoluble dans les solvants organiques et possédant une Tg de 76°C a été obtenu.

Une série de précurseurs réactifs a été synthétisée afin d'élaborer de nouveaux matériaux par une chimie époxyde/amine ou cyclo-carbonate/amine à partir de ressources renouvelables provenant du pin. Il est maintenant nécessaire de quantifier précisément les fonctions réactives afin d'ajuster les conditions expérimentales et d'obtenir les propriétés strictement dépendantes de la structure du matériau.

III. SYNTHESE DE POLY(ESTER ABIETYL GLYCIDIQUE)

Précédemment, une chimie douce a été appliquée à la colophane et ses dérivés avec succès. Nous nous sommes donc intéressés à examiner l'utilisation de ces composés d'origine naturelle en tant que monomère et en particulier à la synthèse d'un polyéther porteur de groupements abiétyl par polymérisation anionique de l'éther abiétyl glycidique.

Comme nous l'avons indiqué dans la partie bibliographique, il n'y a que très peu d'exemples où la colophane est utilisée en tant que monomère. Le plus généralement, la colophane est utilisée en tant qu'additif ou est modifiée chimiquement pour insérer de nouvelles fonctions réactives^{14, 15}.

Les essais de polymérisation réalisés par Tang et ses collaborateurs ont été effectués sur un dérivé de l'acide abiétique, l'acide déhydroabiétique. Ce dérivé a d'abord été modifié pour insérer une double liaison réactive par l'intermédiaire du groupement carboxylique puis le dérivé a été polymérisé par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP), Schéma IV.14¹⁶.

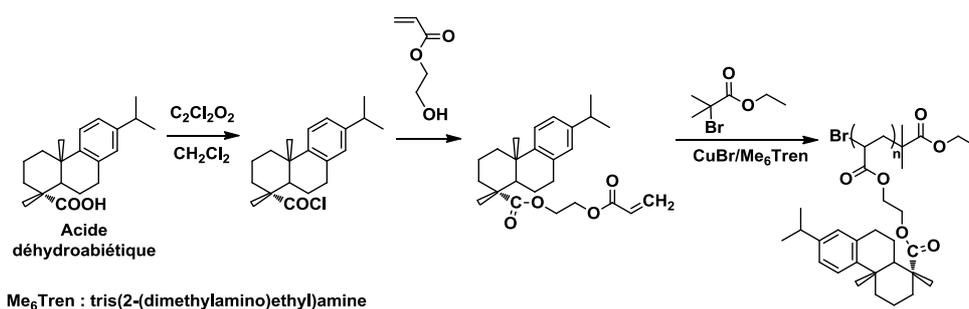


Schéma IV.14 : Synthèse et polymérisation par ATRP de l'acrylate d'éthyle déhydroabiétique

L'estérification du dérivé chloré a été effectuée avec l'acrylate d'éthyle afin de préparer l'acrylate d'éthyle déhydroabiétique (DAEA). L'acrylate de butyle et le méthacrylate d'éthyle ont également été testés pour obtenir de nouveaux monomères et faire varier la distance entre le groupe déhydroabiétique et la double liaison¹⁶. La polymérisation est mieux contrôlée lorsque la distance entre la fonction réactive et le noyau abiétique augmente. Elle est également plus rapide dans le cas des dérivés méthacrylate permettant d'obtenir des polymères de masse de $36\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ en 24 heures ($\bar{D} = 1,6$).

Ces dérivés ont également été copolymérisés avec l' ϵ -caprolactone de façon à préparer des copolymères à blocs¹⁷. Deux voies de synthèse différentes ont été testées. La première consiste à former un macroamorceur à partir de l' ϵ -caprolactone par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) puis l'extension de la chaîne se fait avec l'acrylate d'éthyle déhydroabiétique par ATRP. La seconde voie repose sur la formation d'un macroamorceur à partir de l'acrylate d'éthyle déhydroabiétique par ATRP puis l'incorporation de l' ϵ -caprolactone se fait par ROP. Les deux méthodes conduisent à la formation de copolymères à blocs à base de dérivés acrylates d'acide déhydroabiétique et de l' ϵ -caprolactone).

Un dérivé de l'acide abiétique comportant une fonction époxyde a également été synthétisé¹⁸ (Schéma IV.15). Ce précurseur éther/époxyde a été utilisé comme modèle pour des réactions avec l'aniline.

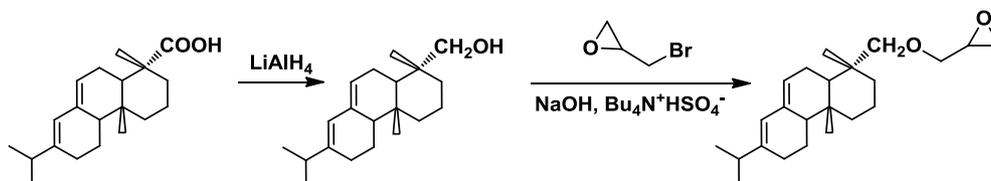


Schéma IV.15 : Voie de synthèse de l'éther abiétyl glycidique

Dans cette partie, nous avons introduit un cycle époxyde sur la molécule d'acide abiétique par estérification (et non étherification) pour voir s'il était possible de polymériser ce nouveau monomère par polymérisation anionique par ouverture de cycle. L'enjeu réside dans la synthèse d'un monomère issu d'un composé mal défini et de lui appliquer une chimie très sensible d'impuretés.

1. Synthèse et homopolymérisation de l'ester abiétyl glycidique

a. Epoxydation de l'acide abiétique par estérification

L'acide abiétique a été estérifié, de la même manière que le Polygral, en conditions douces avec le glycérol (Schéma IV.16).

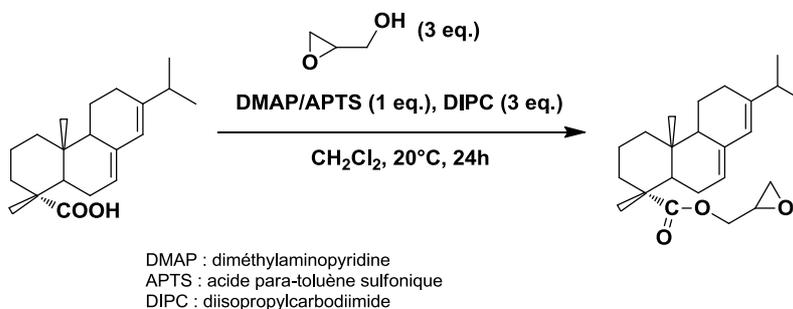


Schéma IV.16 : Synthèse de l'ester abiétyl glycidique (EAG)

Le large excès de diisopropylcarbodiimide est primordial pour éviter la formation de produits secondaires. En effet, lorsque la DIPC est utilisée avec moins de 2 équivalents molaires par rapport à l'acide abiétique, la réaction n'est pas totale et les réactions secondaires sont multiples.

Les analyses réalisées en chromatographie en phase gaz couplé à la spectrométrie de masse (GC-MS) nous ont permis de remonter à la nature des produits obtenus et à leur masse molaire (Figure IV.15).

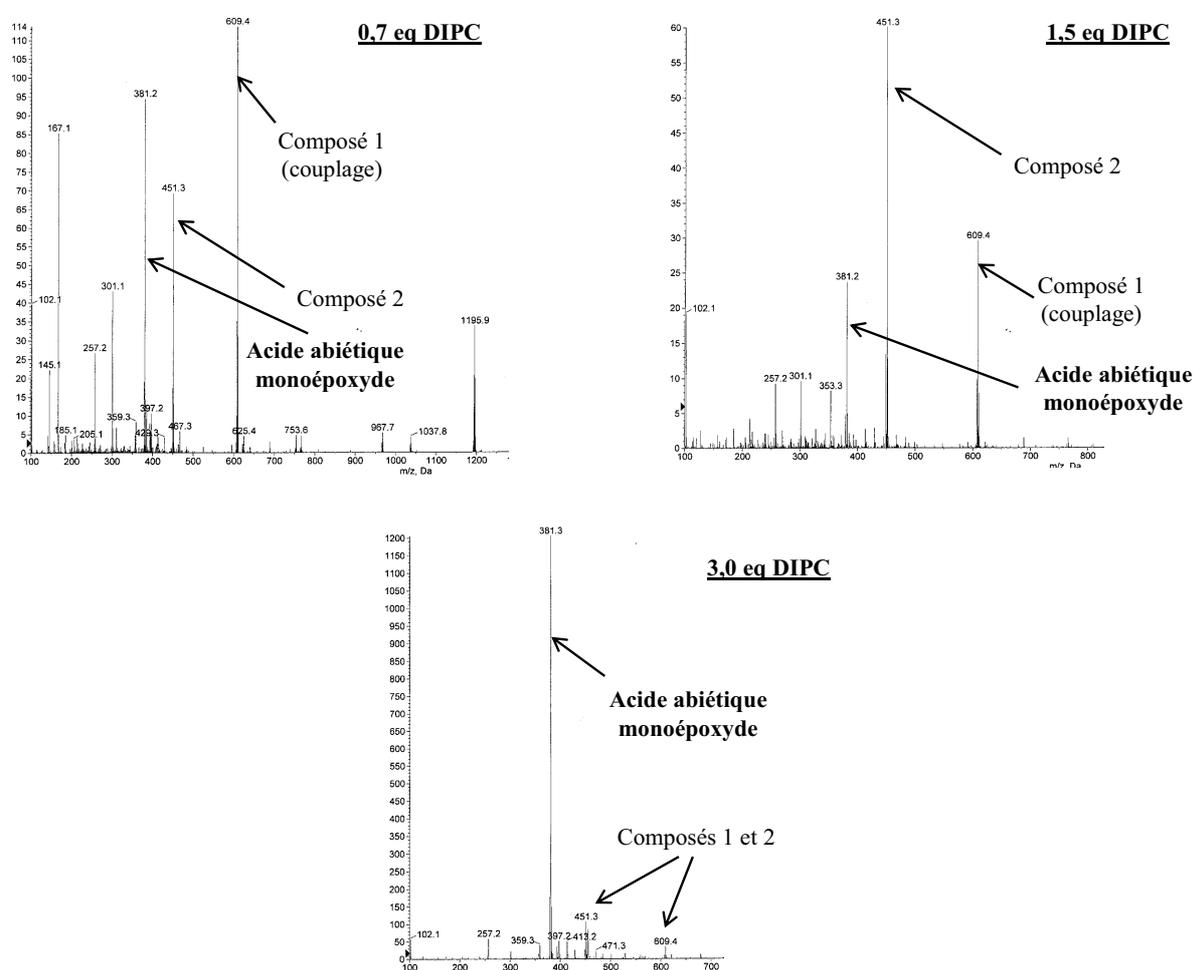


Figure IV.15 : Spectres GC-MS de l'ester abiétyl glycidique synthétisé avec différentes quantités de diisopropylcarbodiimide (DIPC)

Pour 0,7 et 1,2 équivalent(s), les produits majoritairement obtenus correspondent :

- au couplage entre 2 molécules d'acide abiétique (composé 1, Schéma IV.17) :

$$M = M_{\text{composé}} + M_{\text{Na}} = 609 \text{ g.mol}^{-1}$$

- à la réaction entre l'acide abiétique et le DIPC (composé 2, Schéma IV.17) :

$$M = M_{\text{composé}} + M_{\text{Na}} = 451 \text{ g.mol}^{-1}$$

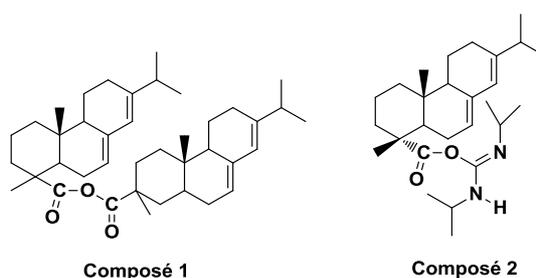


Schéma IV.17 : Produits secondaires de l'estérification entre l'acide abiétique et le glycidol en présence de DIPC et d'un mélange DMAP/APTS

Pour 3 équivalents, ces produits sont largement minoritaires, l'ester abiétyl glycidique étant le produit majoritaire (pic à 381 g.mol^{-1} correspondant à l'ester abiétyl glycidique très intense).

La structure de l'ester abiétyl glycidique a été vérifiée par RMN du proton (Figure IV.16). La comparaison entre les spectres du composé initial et après estérification montre bien la présence des pics du cycle époxyde à 2,6, 2,8 et 3,2 ppm ainsi que ceux correspondant aux protons du méthylène situés entre la fonction ester et le cycle à 4,0 et 4,4 ppm. Les signaux attribuables aux doubles liaisons restent inchangés.

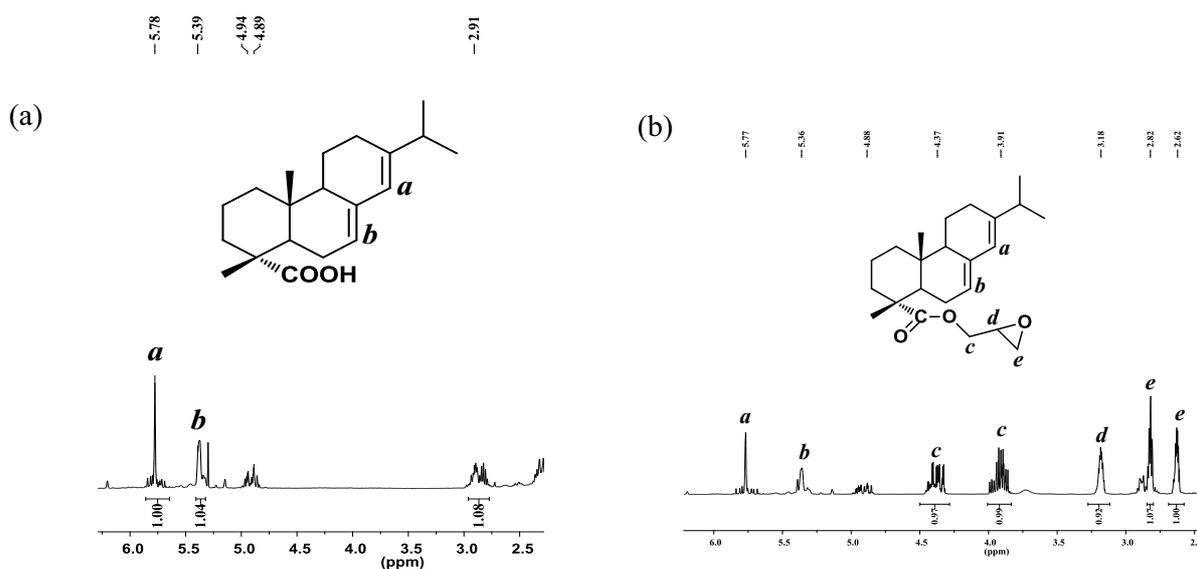


Figure IV.16 : Spectre RMN ^1H de l'acide abiétique (a) et de l'ester abiétyl glycidique (b)

b. Synthèse d'homopolymères à base d'ester abiétyl glycidique

L'homopolymérisation de l'ester abiétyl glycidique « non purifié » a été tentée en utilisant différents rapports $[i\text{-Bu}_3\text{Al}]/[\text{NOct}_4\text{Br}]$ sans succès.

L'acide abiétique monoépoxydé a été ensuite purifié sur colonne d'alumine neutre dans le toluène pour éliminer les espèces polaires présentes. L'analyse RMN ^1H ne présente pas de différence avant et après purification.

Les résultats des différents essais de polymérisation réalisés sur le produit purifié sont rassemblés dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Homopolymérisation anionique de l'ester abiétyl glycidique avec le système NOct₄Br/*i*-Bu₃Al dans le toluène, t=12h, [M]=1,5mol.L⁻¹, T=20°C

$[i\text{-Bu}_3\text{Al}]/[\text{NOc}_4\text{Br}]$	$\overline{M}_n^{\text{th}}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{M}_n^{\text{exp}}$ (RI) (g.mol ⁻¹)	\overline{D}
2.5	3 000	3 200	1,09
3	4 000	3 500	1,20
2.5	10 000	8 900	1,19
3	10 000	6 200	1,22

L'ester abiétyl glycidique purifié polymérise avec le système NOct₄Br/*i*-Bu₃Al. Des polyéthers ayant des masses molaires jusqu'à 8 900 g.mol⁻¹ sont obtenus avec une dispersité relativement faible de 1,19. Un rapport $[i\text{-Bu}_3\text{Al}]/[\text{NOc}_4\text{Br}]$ au moins égal à 2,5 est nécessaire. Les masses molaires théoriques et expérimentales obtenues par SEC sont du même ordre de grandeur et suivent la même évolution.

L'analyse RMN ¹H (Figure IV.17) montre que les pics de l'époxyde à 2,6, 2,8 et 3,2 ppm ont disparu. Les pics apparaissant entre 3,6 et 4,2 ppm sont attribuables aux CH et CH₂ de la chaîne de polymère. La réaction semble donc quantitative après 12 heures pour des masses molaires visées de 10 000 g.mol⁻¹.

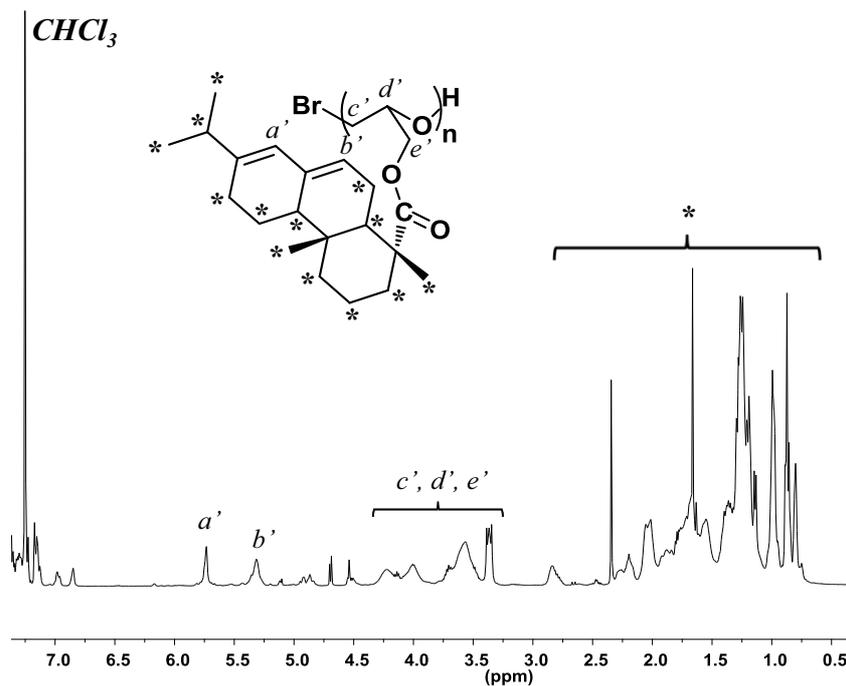


Figure IV.17 : Spectre RMN ^1H du poly(ester abiétyl glycidique), $\overline{M}_n = 3\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

L'analyse par DSC valide la formation du polymère qui présente une température de transition vitreuse de -7°C pour un polymère de $3\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Pour confirmer la polymérisation, un échantillon de ce produit a été analysé par spectrométrie de masse MALDI-TOF (Figure IV.18).

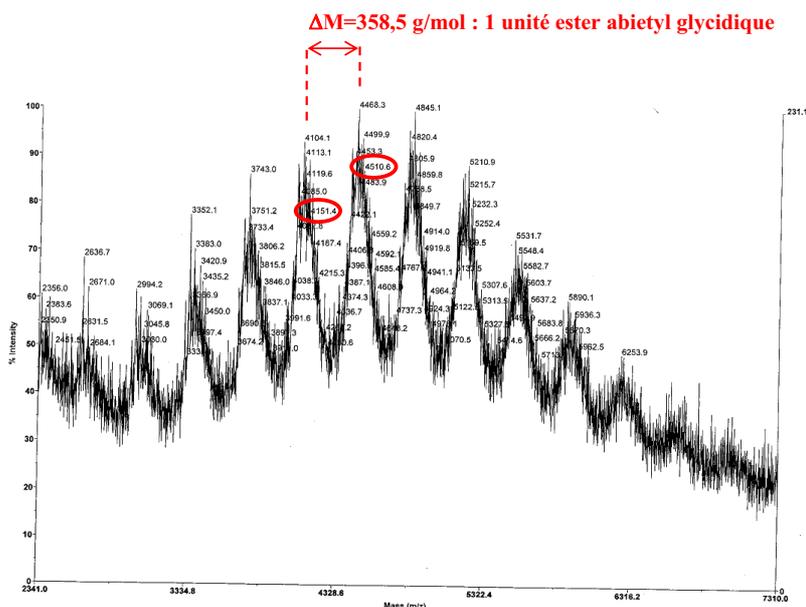


Figure IV.18 : Analyse MALDI-TOF d'un échantillon de poly(ester abietyl glycidique) synthétisé par $\text{NOc}_4\text{Br}/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ (2,5/1), $\overline{M}_n = 3\,200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; ionisation au sodium

Le spectre obtenu par analyse MALDI-TOF est complexe et comporte un grand nombre de pics aux intensités variables attribués aux nombreux isomères. Cependant, les conditions d'ionisation peuvent altérer la structure du polymère ce qui peut également être à l'origine de cette multitude de pics. Néanmoins, il est possible d'obtenir un spectre à partir du poly(ester abietyl glycidique) et l'écart entre les pics correspond à celui attendu, c'est-à-dire à une unité d'ester abietyl glycidique.

Population : $M = M_{\text{Na}} + M_{\text{Br}} + M_{\text{H}} + n \times M_{\text{ac. ab. ep.}}$

Soit $4406 = 22,989 + 79,9 + 1,007 + 12 \times 358,5$

Les analyses par RMN, MALDI-TOF et DSC ont permis de mettre en évidence la polymérisation par ouverture de cycle d'un nouvel époxyde provenant initialement du pin.

2. Copolymérisation de l'ester abiétyl glycidique et de l'oxyde de propylène

L'ester abiétyl glycidique (EAG) et l'oxyde de propylène ont été copolymérisés. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Copolymérisation anionique de l'ester abiétyl glycidique et de l'oxyde de propylène avec le système NOct₄Br/*i*-Bu₃Al dans le toluène, t=12h, [M]=1,5mol/L

[<i>i</i> -Bu ₃ Al]/[NOc ₄ Br]	\overline{M}_n th (g.mol ⁻¹) POx/ EAG.	% EAG théo. (mol)	% EAG (RMN) (mol)	\overline{M}_n exp (RI) (g.mol ⁻¹)	\overline{D}
3.5	3 000/1 000	5	5	6 700	1,24
2.5	2 000/1 100	6	5	5 000	1,32
2.5	2 000/1 700	10	8	5 600	1,21
2.5	2 000/2 300	15	12	6 100	1,27
2.5	2 000/3 400	20	20	7 300	1,14
2.5	2 000/4 460	30	-	Insoluble dans le THF	-
2.5	2 000/5 200	40	-	Insoluble dans le THF	-

La copolymérisation des deux monomères conduit à la formation de copolymères possédant des masses molaires apparentes de l'ordre de grandeur attendue. Des polymères solubles en milieu organique sont obtenus avec une composition molaire en ester abiétyl glycidique de 20%. Pour des compositions supérieures à 30% en ester abiétyl glycidique, les copolymères deviennent insolubles dans le THF. Ceci peut s'expliquer par le fait que les copolymères formés possèdent un caractère amphiphile et donc que les chaînes s'agrègent dans le solvant.

La présence dans le copolymère des unités oxyde de propylène et ester abiétyl glycidique a pu être démontrée par analyse RMN du proton (Figure IV.19). Nous n'observons plus de signaux indiquant la présence de fonctions époxyde restantes, allant dans le sens d'une conversion complète de la réaction. Nous avons établi quelques approximations pour vérifier l'incorporation de chaque unité. Le massif de pics autour de 3,5 ppm correspond aux protons a, b, c, d, e c'est-à-dire à cinq protons des unités de l'ester abiétyl glycidique et trois protons de l'oxyde de propylène de la chaîne. Le pic à 1,1 ppm (f) correspond aux groupements CH₃ de l'unité oxyde de propylène.

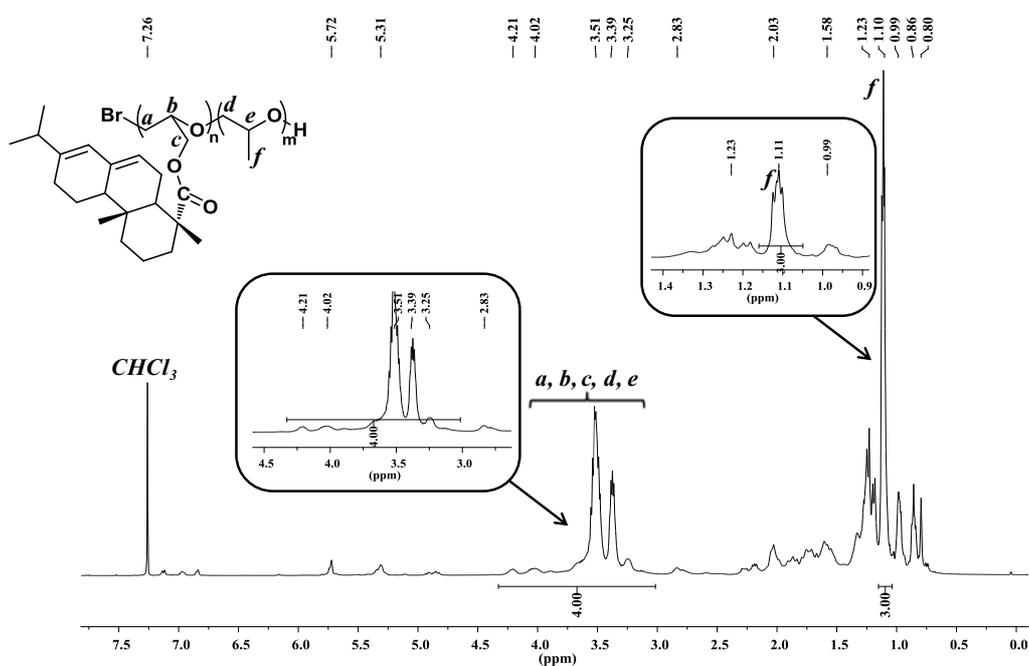


Figure IV.19 : Spectre RMN ¹H du poly(oxyde de propylène-co-ester abiétyl glycidique), 80/20 (mol.), $\overline{M}_n = 5\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Bien que les calculs soient approximatifs de par la superposition des signaux, les rapports des signaux des deux unités sont en accord avec les proportions en monomères introduites au début de la réaction.

L'analyse par DSC a permis de confirmer l'incorporation des unités d'ester abiétyl glycidique dans le copolymère. Une seule Tg est observée sur les thermogrammes. Par exemple, pour le copolymère possédant 20% en mol d'acide abiétique (soit moins de 10 unités par chaîne pour 35 unités d'oxyde de propylène), la Tg, -52°C, est intermédiaire entre les deux homopolymères ($T_g(\text{PPOx}, 5\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}) = -70^\circ\text{C}$ et $T_g(\text{EAG}, 3\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}) = -7^\circ\text{C}$).

L'introduction simultanée des deux monomères semble donc conduire à un copolymère à caractère statistique.

En conclusion, cette étude a démontré qu'il était possible de polymériser par voie anionique un dérivé époxydé de l'acide abiétique, un dérivé du pin.

CONCLUSION :

Divers matériaux ont pu être synthétisés à partir de l'acide abiétique et du Polygral. Ces deux composés ont été époxydés puis additionnés à la DGEBA pour élaborer des matériaux grâce à la réaction époxyde/amine. Un intérêt plus particulier est porté sur le Polygral qui permet de s'affranchir de la DGEBA. Ce dernier a également pu être fonctionnalisé par des groupements cyclo-carbonates ce qui a entraîné la formation de matériaux de type polyuréthane par une voie sans isocyanate.

Enfin, un nouvel époxyde, l'ester abiétyl glycidique, a été synthétisé. Ce monomère a pu être polymérisé anioniquement par ouverture de cycle.

Les dérivés de l'acide abiétique et du Polygral s'avèrent des candidats intéressants pour substituer des composés d'origine fossile et/ou toxique. Un travail important lié à une quantification précise et sûre du nombre de fonctions réactives devra être mené. Une vaste chimie, allant de la fonctionnalisation à la polymérisation anionique par ouverture de cycle, peut leur être appliquée ce qui permet d'envisager la synthèse de nouveaux matériaux.

REFERENCES :

- (1) http://www.pinechemicals.org/clientuploads/Publications/No20_FEB10_PCA_Newsletter.pdf
- (2) Valverde, S.; Lopez, J. C.; Rabanal, R. M.; Escudero, J. *Tetrahedron* **1986**, 42, (2), 573-582.
- (3) Leveneur, S.; Murzin, D. Y.; Salmi, T.; Mikkola, J.-P.; Kumar, N.; Eränen, K.; Estel, L. *Chemical Engineering Journal* **2009**, 147, (2-3), 323-329.
- (4) Peter, K.; Vollhardt, C.; Schore N.-E., *Organic Chemistry, 2nd ed.* W. H. Freeman and Company ed.; **1994**.
- (5) Imamura, P. M.; Dos Santos, C. *Synthetic Communications* **2005**, 35, (15), 2057-2065.
- (6) Wang, H.; Liu, B.; Liu, X.; Zhang, J.; Xian, M. *Green Chemistry* **2008**, 10, (11), 1190-1196.
- (7) Atta, A. M.; El-Saeed, S. M.; Farag, R. K. *Reactive and Functional Polymers* **2006**, 66, (12), 1596-1608.
- (8) Nouailhas, H.; Aouf, C.; Le Guerneve, C.; Caillol, S.; Boutevin, B.; Fulcrand, H. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2011**, 49, (10), 2261-2270.
- (9) Pethrick, R. A.; Hollins, E. A.; Mc Ewan, I.; Pollock, E. A.; Hayward, D. *Polym. Int.* **1996**, 39, 275.
- (10) Galy, J.; Sabra, A.; Pascault, J.-P. *Polymer Engineering and Science* **1986**, 26, (21), 1514-1523.
- (11) Fetouaki, S.; Elharfi, A. *European Polymer Journal* **1997**, 33, (3), 415-418.
- (12) Mahalingaiah, S.; Meeker, J. D.; Pearson, K. R.; Calafat, A. M.; Ye, X.; Petrozza, J.; Hauser, R. *Environ Health Perspect* **2007**, 116, (2).
- (13) Moore, J. S.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1990**, 23, (1), 65-70.
- (14) Mustata, F. R.; Tudorachi, N. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2010**, 49, (24), 12414-12422.
- (15) Ray, S. S.; Kundu, A. K.; Ghosh, M.; Maiti, S. *European Polymer Journal* **1985**, 21, (2), 131-133.
- (16) Zheng, Y.; Yao, K.; Lee, J.; Chandler, D.; Wang, J.; Wang, C.; Chu, F.; Tang, C. *Macromolecules* **2010**, 43, (14), 5922-5924.
- (17) Wilbon, P. A.; Zheng, Y.; Yao, K.; Tang, C. *Macromolecules* **2010**, 43, (21), 8747-8754.
- (18) Liu, X.; Xin, W.; Zhang, J. *Green Chemistry* **2009**, 11, (7), 1018-1025.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse s'inscrit dans un contexte de développement de nouvelles stratégies de synthèse à partir de ressources renouvelables par des procédés les plus « propres » possibles. Elles s'appuient sur la polymérisation anionique des époxydes par activation du monomère permettant de contrôler les structures et dimensions ainsi que la fonctionnalité des polymères synthétisés.

C'est dans cette optique que le premier objectif de cette étude a concerné la découverte d'un système de polymérisation totalement organique et permettant d'activer la polymérisation des époxydes. Différents systèmes ont donc été utilisés en jouant sur leur basicité, leur nucléophilie et leur capacité à activer le monomère. A ce jour, les essais de polymérisation n'ont pas donné de résultats positifs mais les recherches dans ce domaine méritent d'être poursuivies. Utilisant la capacité d'une base de type phosphazène à déprotoner les alcools, des alcoolates de phosphazène ont été préparés. L'association de ces amorceurs organiques avec le triisobutylaluminium a permis la synthèse de chaînes de poly(oxyde de propylène)s de masses molaires variées et contrôlées et possédant une (ou plusieurs) fonction(s) alcool à chaque extrémité.

Le mécanisme de polymérisation anionique par activation du monomère a été appliqué à l'éther allylglycidique (AGE), pouvant provenir du glycérol. Les polyéthers et copolyéthers à base d'AGE ont la particularité de posséder des doubles liaisons pendantes pouvant promouvoir des post-modifications chimiques. Des fonctions cyclo-carbonate ont pu être introduites dans le but d'élaborer des matériaux de type polyuréthane sans isocyanate possédant des propriétés thermomécaniques variables et dépendantes du nombre de fonctions réactives.

Enfin, l'acide abiétique et ses dérivés ont été modifiés chimiquement par des voies relativement douces. De multiples précurseurs fonctionnels ont été synthétisés afin de préparer des matériaux de type résine époxyde et polyuréthane sans isocyanate. Facilement accessibles, stockables et manipulables, ces dérivés du pin se sont révélés être une ressource renouvelable particulièrement intéressante de par leurs propriétés thermomécaniques.

Cependant, cette étude devra être optimisée en maîtrisant en particulier la fonctionnalité de ces précurseurs réactifs. La polymérisation anionique par activation d'un monomère époxydé issu de l'acide abiétique a pu être conduite. Un monomère époxydé issu de cette ressource a également pu être préparé puis utilisé dans. De nouveaux homopolyéthers et copolyéthers ont été synthétisés en alliant une méthode de synthèse sensible aux impuretés protéiques et un monomère issu de la biomasse.

TABLE DES MATIERES

I. PURIFICATION DES REACTIFS	228
1. Solvants.....	228
2. Monomères	228
3. Amorceurs.....	228
4. Activateurs	229
5. Autres réactifs	229
II. POLYMERISATIONS.....	230
1. Protocole expérimental	230
2. Suivi cinétique	230
3. Détermination des rapports de réactivité	230
III. REACTIONS DE POST-POLYMERISATION.....	231
1. Réaction d'époxydation sur l'éther allylglycidique	231
2. Réaction de cyclo-carbonatation sur les époxydes de l'AGE.....	231
IV. MODIFICATIONS CHIMIQUES EFFECTUES SUR L'ACIDE ABIETIQUE ET SES DERIVES.....	232
1. Réaction d'époxydation sur le squelette de l'acide abiétique	232
2. Insertion de fonctions époxyde pendantes	232
3. Estérification en conditions douces du Polygral.....	233
4. Dosage des fonctions époxyde.....	233
V. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION	233
1. Chromatographie d'Exclusion Stérique SEC.....	233
2. RMN	234
3. Spectroscopie de masse.....	234
4. Spectroscopie infra-rouge	234
5. DSC.....	234

I. PURIFICATION DES REACTIFS

1. Solvants

Le toluène (99%, J.T. Baker) est conservé sur des oligomères de polystyryllithium qui assurent l'élimination des traces d'eau. La couleur persistante orange-rouge est le signe d'une bonne purification. Avant chaque utilisation, le volume nécessaire à la réaction est cryodistillé sous vide dans une burette graduée.

Le dichlorométhane (99%, Xilab) est conservé sur hydrure de calcium et cryodistillé sous vide avant toute utilisation.

Le chlorobenzène (Scharlau, 99,5%) et l'acide acétique glacial (>99,9%) sont utilisés sans purification préalable.

2. Monomères

L'oxyde de propylène (POx, 99%, Fluka), l'épichlorohydrine (ECH, 99%, Aldrich), l'éther allylglycidique (AGE, >99%, TCI) et l'éther méthyl glycidique (GME, >97%, TCI) sont conservés sur hydrure de calcium et cryodistillés sous vide dans une burette graduée avant toute utilisation.

3. Amorceurs

Les solvants utilisés pour la préparation de solutions d'amorçage sont séchés selon les indications données dans le paragraphe I.1.

Le bromure de tétrabutylammonium (NOct₄Br, ≥98%, Aldrich) et le 1,2:3,4-di-O-isopropylidene-D-galactopyranose (DIGP, ≥97%, Aldrich) sont séchés sous vide dynamique, dans un ballon préalablement flammé, à température ambiante pendant quelques heures, avant d'être solubilisés dans du toluène sec pour préparer les solutions d'amorçage.

Le *tert*-amylalcool (≥99%, Aldrich) et le 1,2-isopropylidene-glycérol (solkétal, 98%, Aldrich) sont conservés sur tamis moléculaire, cryodistillés sous vide puis ajoutés au toluène purifié afin d'obtenir la solution souhaitée.

L'isopropanol et l'alcool benzylique sont séchés sur tamis moléculaire puis cryodistillés sous vide.

4. Activateurs

Le triisobuylaluminium (*i*-Bu₃Al, 1M, toluène, Aldrich), la base phosphazène (*t*-BuP₄, 1M, hexane, Aldrich) et trifluoromethanesulfonimide (TMS, TCI, >95%) sont utilisés sans purification préalable.

Les amines utilisées en tant qu'agent activateur, *n*-butylamine (≥99%, Aldrich), aniline (≥99,5%, Aldrich), dibutylamine (≥99%, Aldrich), 4-(diméthylamino)pyridine (≥99%, Aldrich), triéthylamine (≥99%, Aldrich), 1-méthylpyrrolidine (97%, Aldrich) et le 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-ene (TBD, 98%, Aldrich)) sont séchés sur tamis moléculaire puis cryodistillés sous vide.

Le (triméthylsilyl)bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Me₃SiNTf₂, TCI, >95%) est stocké sous vide avant utilisation.

5. Autres réactifs

L'acide *para*-toluène sulfonique (APTS, 98%, Aldrich), l'acide chlorhydrique (HCl, Atlantic Labo, 37% en masse) et l'acide trifluoroacétique (TFA, 99%, Aldrich) sont utilisés sans purification préalable.

L'isophorone diamine (IPDA, ≥99%, Aldrich), l'acide *mé*ta-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA, 75%, Aldrich), le bromure de tétrabutylammonium (TBABr, 99%, Aldrich), le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA, Sigma) et le N,N'-diisopropylcarbodiimide (DIPC, 99%, Sigma) sont utilisés sans purification préalable.

Le CO₂, classe 2, a été acheté chez Air Liquide.

La colophane de gemme et le Polygral nous ont été fournis par DRT (Dérivés Résiniques et Terpéniques)

Le catalyseur DMAP/APTS utilisé lors des réactions d'estérification a été préparé à partir des réactifs décrits ci-dessus. L'APTS a d'abord été solubilisé dans le toluène à chaud puis recristallisé à froid. Un mélange équimolaire de DMAP et APTS solubilisé chacun dans le toluène a été réalisé. Après évaporation du solvant, la poudre obtenue est séchée sous vide pendant plusieurs heures.

II. POLYMERISATIONS

1. Protocole expérimental

Quelques soient les systèmes d'amorçage employés, le protocole expérimental mis en jeu reste le même. Un réacteur de 50 mL muni d'un barreau aimanté et fermé par un robinet d'arrêt en PTFE, est préalablement flammé sous vide dynamique avant que le toluène et le (ou les) monomère(s) (suivant s'il s'agit d'une homopolymérisation ou d'une copolymérisation statistique) soient successivement introduits sous vide au travers de connections en verre. Le réacteur est placé dans un bain thermostaté sous agitation magnétique. La solution d'amorçage puis l'activateur sont introduits sous flux d'argon par l'intermédiaire d'une seringue préalablement purgée à l'argon. La polymérisation est stoppée par ajout de quelques mL d'éthanol ou d'eau. Après évaporation du solvant et séchage sous vide, le polymère est pesé puis analysé.

2. Suivi cinétique

Des prélèvements sont effectués tout au long de la réaction ce qui permet de suivre l'évolution des masses molaires en fonction de la conversion et la conversion en fonction du temps.

3. Détermination des rapports de réactivité

La méthode Kelen-Tüdös utilise le rapport du nombre de moles des deux monomères au départ $[M_1]/[M_2]$ (noté x) et le rapport $[PM_1]/[PM_2]$ (noté y) dans le polymère après une réaction arrêtée à faible conversion (<10% environ), déterminé par RMN.

Trois paramètres sont alors calculés à l'aide de ces deux facteurs :

$$F = \frac{x^2}{y}, \quad G = \frac{x(y-1)}{y} \quad \text{et} \quad \alpha = \left(\frac{F_{\min}}{F_{\max}} \right)^{1/2}$$

Enfin, à l'aide de ces paramètres, il est possible de calculer ε et η pour les différentes expériences :

$$\varepsilon = \frac{F}{\alpha + F} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{G}{\alpha + F}$$

Les valeurs de r_1 (rapport de réactivité du monomère 1) et r_2 (rapport de réactivité du monomère 2) sont déterminées graphiquement sur la droite $\eta = f(\varepsilon)$ avec $r_1 = \eta$ pour $\varepsilon=1$ et $r_2 = -\alpha \times \eta$ pour $\varepsilon=0$.

III. REACTIONS DE POST-POLYMERISATION

1. Réaction d'époxydation sur l'éther allylglycidique

Les réactions d'époxydation sur l'AGE sont réalisées dans le dichlorométhane à 0°C. Après solubilisation du réactif, le *m*-CPBA est ajouté en excès (2 équivalents par rapport aux nombres de fonctions réactives). A la fin de la réaction, le mélange est lavé plusieurs fois avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium puis avec une solution saturée de bicarbonate de soude. La phase organique est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium, filtrée et le dichlorométhane est évaporé sous vide à température ambiante.

2. Réaction de cyclo-carbonatation sur les époxydes de l'AGE

Les polyéthers époxydés (1g) sont solubilisés dans 20 mL de toluène, auxquels sont ajoutés du bromure de tétrabutylammonium (5% en mol par rapport au nombre de moles de fonctions époxyde). Les réactions de cyclo-carbonatation sont effectuées dans un réacteur métallique sous une pression en CO₂ de 1bar. Le mélange subit d'abord une succession de vide et de CO₂ puis la solution est laissée pendant 30 minutes sous une pression constante de 1bar afin d'obtenir une pression stable dans l'enceinte métallique. La température est ensuite élevée à 80°C et le mélange est agité de 8 à 10 heures. Après dépressurisation du montage et refroidissement, le solvant est évaporé sous vide à température ambiante.

N.B. : la réaction de cyclo-carbonatation peut également se faire dans le DMF en utilisant du bromure de lithium comme catalyseur. Les conditions expérimentales restent inchangées.

IV. MODIFICATIONS CHIMIQUES EFFECTUES SUR L'ACIDE ABIETIQUE ET SES DERIVES

1. Réaction d'époxydation sur le squelette de l'acide abiétique

L'acide abiétique (5g, 0,016 mol) est solubilisé dans 100 mL de dichlorométhane puis la solution est placée à 0°C. 6g d'acide *méta*-chloroperbenzoïque (2eq, 0,032 mol) sont ajoutés et le mélange est agité pendant 4-5 heures. A la fin de la réaction, le mélange est lavé plusieurs fois avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium puis avec une solution saturée de bicarbonate de soude. La phase organique est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium, filtrée et le dichlorométhane est évaporé sous vide à température ambiante.

2. Insertion de fonctions époxyde pendantes

Les fonctions époxyde pendantes sur l'acide abiétique sont introduites en utilisant l'acide abiétique époxydé (cf protocole précédent IV.1.). La première étape consiste à ouvrir les fonctions époxyde. L'acide abiétique époxydé (5g) est dissous avec un minimum d'éthanol dans un ballon de 100 mL. La solution est agitée à 90°C pendant 36 heures puis refroidit jusqu'à température ambiante. La phase aqueuse est ensuite lavée avec du dichlorométhane. La phase organique est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium, filtrée et le dichlorométhane est évaporé sous vide à température ambiante.

La seconde étape concerne l'insertion des fonctions époxyde par ajout d'épichlorohydrine. Pour cela, l'acide abiétique hydroxylé synthétisé précédemment (4g, 0,011 mol) est dissous dans 30 mL d'éthanol avec 3,6g d'hydroxyde de potassium (0,06 mol) dans un ballon de 100 mL. La solution est portée à 80°C et agitée pendant 1 heure. Après évaporation du solvant sous vide à température ambiante, le sel d'acide abiétique obtenu est dissous dans 40 mL d'eau à 80°C. 4,7 mL d'épichlorohydrine (0,06 mol) sont ajoutés et le mélange est agité pendant 6 heures. Le précipité obtenu est lavé avec du dichlorométhane qui est ensuite évaporé sous vide à température ambiante.

3. Estérification en conditions douces du Polygral

Le catalyseur à base de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) et d'acide para-toluènesulfonique (APTS) (1:1) est d'abord préparé. L'APTS est dissous dans du toluène à chaud, recristallisé à température ambiante puis séché sous vide pour éliminer les traces d'eau. 1 équivalent molaire de DMAP solubilisé dans du toluène est ajouté à l'APTS également solubilisé dans le toluène à chaud. Le mélange est refroidi, le solvant est éliminé sous vide à température ambiante puis la poudre est séchée et conservée sous vide.

1,5g de Polygral (4,1 mmol de fonctions réactives, acide carboxylique) sont dissous dans 50 mL de dichlorométhane. 0,82 mL de glycidol (3eq molaire, 12,3 mmol) et 1,21 g du catalyseur DMAP/APTS (1eq molaire) sont ajoutés au Polygral dissous. Après solubilisation, 1,92 mL de N,N'-Diisopropylcarbodiimide (DIPC, 3eq. molaire) sont ajoutés lentement (5min) au mélange qui est ensuite agité pendant 72 heures. La solution est lavée trois fois avec de l'eau afin d'éliminer les réactifs et catalyseurs résiduels. La phase organique est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium, filtrée et le dichlorométhane est évaporé sous vide à température ambiante.

4. Dosage des fonctions époxyde

0,2g de produit époxydé sont dissous dans 10 mL de chlorobenzène. Une à deux gouttes d'indicateur coloré (cristal violet, 0,1% dans l'acide acétique glacial) sont ajoutées. Le mélange est dosé avec une solution d'HBr (0,1N dans l'acide acétique glacial) sous agitation (jusqu'au virage bleu-vert).

V. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

1. Chromatographie d'Exclusion Stérique SEC

Les masses molaires moyenne en nombre (\overline{M}_n) des polyéthers ont été mesurées par SEC. Le calcul est basé sur un étalonnage de l'appareil établi à partir de polystyrène. L'appareillage se compose d'une pompe JASCO (880-PU) de débit $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, de trois colonnes TSK (G2000HXL, G3000HXL, G4000HXL), d'un détecteur réfractométrique

VARIAN et d'un spectromètre UV (254nm) VARIAN. L'éluant est le THF et l'analyse se fait à température ambiante.

2. RMN

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été réalisés avec un appareil Brüker Avance 400MHz. Les expériences nécessitant des conditions poussées de pureté (étude des complexes) ont été effectuées avec des tubes d'Young et des solvants deutériés séchés sur tamis moléculaire.

3. Spectroscopie de masse

Les mesures MALDI-TOF ont été effectuées par C.Absalon et C. Vitry (CESAMO, Bordeaux) sur un appareil Brüker REFLEX III équipé d'un laser pulsé à 337 nm et d'un extracteur d'ion à temps de vol. le polymère et la matrice dithranol (1,8,9-trihydroxyanthracène) sont dissous dans le THF et mélangés, l'agent ionisant (NaI) est ensuite ajouté. La technique consiste à envoyer un faisceau laser sur le mélange matrice/polymère/agent d'ionisation afin de désorber et d'ioniser les chaînes, leur séparation se fait selon le temps qu'elles mettent pour parvenir au détecteur qui est caractéristique de leur masse molaire.

4. Spectroscopie infra-rouge

Les spectroscopies infra-rouge ont été réalisées sur un appareil Nicolet iS10 en mode transmission, combiné avec un système ATR de réflexion simple équipé d'une cellule en diamant. Les spectres sont enregistrés à température ambiante dans l'intervalle 650-4000 cm^{-1} .

5. DSC

Les analyses de DSC ont été effectuées sur un appareil TA instrument DSC Q100 à des vitesses de chauffe de 10°C/min.

RESUME :

La polymérisation anionique par activation du monomère permet d'accéder à une large gamme de polyéthers en utilisant un système amorçant à base d'un nucléophile associé au triisobutylaluminium. Cette voie a permis d'accéder à des chaînes polyéthers fonctionnalisées par des groupements hydroxyle à chaque extrémité. La (co)polymérisation de l'éther allylglycidique avec d'autres éthers cycliques a été réalisée puis les (co)polymères correspondants ont été post-fonctionnalisés pour introduire en particulier des fonctions cyclo-carbonate destinées à réagir avec des amines pour générer des fonctions hydroxyuréthane et ainsi préparer des matériaux type polyuréthane par une chimie sans isocyanate. Enfin des dérivés du pin, de la famille des acides résiniques, ont été modifiés chimiquement pour élaborer des matériaux de type résine époxyde et polyuréthane sans isocyanate. La polymérisation anionique par activation du monomère a également pu être réalisée sur un monomère époxydé issu de cette ressource.