

UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE
ECOLE DOCTORALE SCIENCES, TECHNOLOGIES ET SANTE

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Saskia MAMZED

En vu d'obtenir le grade de

DOCTEUR

de l'UNIVERSITE de REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Spécialité : Chimie organique

**VALORISATION DE L'ACIDE ITACONIQUE, UN SYNTHON DERIVE
DE LA BIOMASSE, VERS DES MONOMERES ET POLYMERES A
MOTIF PYRROLIDONE FONCTIONNALISEE**

Soutenue le 6 décembre 2010

devant le Jury composé de

M. Xavier Coqueret, Professeur, Université Reims Champagne Ardenne - Co-directeur de thèse
M. Patrice Dole, Chargé de Recherche, INRA de Reims - Co-directeur de thèse
M. Etienne Fleury, Professeur, INSA de Lyon - Rapporteur
M. Alain Fradet, Professeur, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)- Rapporteur
M. Christophe Len, Professeur, Université de Technologie de Compiègne - Président du jury
M. Charles Portella, Professeur, Université Reims Champagne Ardenne - Directeur de thèse

UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE
ECOLE DOCTORALE SCIENCES, TECHNOLOGIES ET SANTE

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Saskia MAMZED

En vu d'obtenir le grade de

DOCTEUR

de l'UNIVERSITE de REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Spécialité : Chimie organique

**VALORISATION DE L'ACIDE ITACONIQUE, UN SYNTHON DERIVE
DE LA BIOMASSE, VERS DES MONOMERES ET POLYMERES A
MOTIF PYRROLIDONE FONCTIONNALISEE**

Soutenue le 6 décembre 2010

devant le Jury composé de

M. Xavier Coqueret, Professeur, Université Reims Champagne Ardenne - Co-directeur de thèse
M. Patrice Dole, Chargé de Recherche, INRA de Reims - Co-directeur de thèse
M. Etienne Fleury, Professeur, INSA de Lyon - Rapporteur
M. Alain Fradet, Professeur, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6)- Rapporteur
M. Christophe Len, Professeur, Université de Technologie de Compiègne - Président du jury
M. Charles Portella, Professeur, Université Reims Champagne Ardenne - Directeur de thèse

Habe nun, ach! Philosophie,
Juristerei und Medizin,
Und leider auch Theologie
Durchaus studiert, mit heißem Bemühn.
Da steh ich nun, ich armer Tor!
Und bin so klug als wie zuvor;
Heiße Magister, heiße Doktor gar
Und ziehe schon an die zehen Jahr
Herauf, herab und quer und krumm
Meine Schüler an der Nase herum-
Und sehe, daß wir nichts wissen können!
Das will mir schier das Herz verbrennen.
Zwar bin ich gescheiter als all die Laffen,
Doktoren, Magister, Schreiber und Pfaffen;
Mich plagen keine Skrupel noch Zweifel,
Fürchte mich weder vor Hölle noch Teufel-
Dafür ist mir auch alle Freud entrissen,
Bilde mir nicht ein, was Rechts zu wissen,
Bilde mir nicht ein, ich könnte was lehren,
Die Menschen zu bessern und zu bekehren.
Auch hab ich weder Gut noch Geld,
Noch Ehr und Herrlichkeit der Welt;
Es möchte kein Hund so länger leben!
Drum hab ich mich der Magie ergeben,
Ob mir durch Geistes Kraft und Mund
Nicht manch Geheimnis würde kund;
Daß ich nicht mehr mit saurem Schweiß
Zu sagen brauche, was ich nicht weiß;
Daß ich erkenne, was die Welt
Im Innersten zusammenhält,
Schau alle Wirkenskraft und Samen,
Und tu nicht mehr in Worten kramen.

Goethe - Faust I

Meinen Eltern ...

Ce mémoire est le résultat d'un travail réalisé en collaboration entre trois équipes de recherche issues de l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR, UMR CNRS 6229) et de l'INRA de Reims (FARE, INRA UMR A 614), sous la direction du professeur Charles Portella - groupe " Méthodologie en Synthèse Organique " (MSO) -, du professeur Xavier Coqueret - groupe Polymères Fonctionnels et Réseaux " (PFR) - et du docteur Patrice Dole - UMR Fractionnement des Agroressources et Environnement (FARE).

Je tiens tout d'abord à remercier le professeur Charles Portella pour avoir initié ce projet et m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je vous remercie tout particulièrement pour votre disponibilité et pour vos nombreuses idées qui ont enrichi ce travail. Je tiens aussi à vous exprimer ma gratitude pour votre soutien et votre efficacité dans la coordination de ce projet.

Ma reconnaissance va également au docteur Patrice Dole pour ses précieux conseils et idées qui m'ont permis d'avancer plus loin dans mes recherches, ainsi que pour sa sympathie.

J'adresse également mes remerciements au professeur Xavier Coqueret pour m'avoir accueillie au sein de son équipe, pour m'avoir donné les clés nécessaires à la réalisation de ce projet et pour l'autonomie qu'il m'a accordée dans la conduite de ce travail.

Je remercie le professeur Etienne Fleury (INSA de Lyon) et le professeur Alain Fradet (Université Pierre et Marie Curie de Paris) d'avoir accepté d'examiner ce travail en qualité de rapporteurs. Je remercie également le professeur Christophe Len, qui me fait l'honneur de faire partie du jury de thèse.

J'adresse un grand merci à toutes les équipes dans lesquelles j'ai eu la chance de travailler. Merci aux membres de l'équipe Hétérochimie Organique, ma « maison mère », les docteurs Fabienne Grellepois, Fabien Massicot, Jean Nonnenmacher, Nicolas Coia, Vincent Kikelj et Philippe Reutenauer.

J'ai ensuite eu le plaisir d'être accueillie par « les polyméristes », les docteurs Céline Guillermain, Christelle Kowandy, Marion Mille, Loïc Pichavant, Mickael Krzeminski ainsi que Guillaume Ranoux, qui ont su m'ouvrir le monde des polymères.

Enfin, j'ai pu apprécier la collaboration avec l'INRA. Je remercie tout particulièrement Farouk Ayadi pour notre travail d'équipe. Je remercie également Florent Bouxin, Rahimé Bag, Pierre-Yves Mikus et Grégory Yhuel pour leurs conseils et leur accueil.

Mes remerciements vont également aux personnes ayant permis le bon déroulement de la thèse et en particulier au personnel technique de l'ICMR. Je remercie Jacqueline Keller pour sa disponibilité, son efficacité et son aide quotidienne. Je remercie Sylvie Lanthony pour les microanalyses et les spectres IR, Aurélien Lebrun pour la RMN et Dominique Harakat pour les analyses de masse.

Je tiens également à remercier toutes les personnes extérieures à mon laboratoire qui m'ont accueillie et guidée dans l'apprentissage de nouvelles techniques d'analyse ; le docteur Barbara Rogé pour la viscosimétrie, David Cronier et Florent Bouxin pour les analyses CES et Nathalie Choiselle pour les mesures d'angle de contact.

Sur le plan financier, je remercie le Centre National de Recherche Scientifique et la Région Champagne-Ardenne, qui ont co-financé ma thèse et le réseau RdR1 avec le programme interdisciplinaire " Chimie pour le Développement Durable ".

Table des matières

Table des matières	v
Table des schémas	xv
Table des figures	xvi
Liste des tableaux	xx
Liste des abréviations et symboles	xxiii
Introduction	1
1 Bibliographie générale	5
A Valorisation non alimentaire des agro-ressources	7
1 La biomasse	7
2 Les principes de la chimie verte	7
3 Les grandes classes de produits issus du monde végétal	9
3.a Biopolymères naturels	10
3.b Monomères obtenus à partir de la biomasse	11
3.c Voies de polymérisation des biomonomères	11
B L'acide itaconique	14
1 Généralités	14
2 Propriétés de l'acide itaconique	14
3 La toxicité de l'acide itaconique	14
4 Production de l'acide itaconique	15
5 Les applications de l'acide itaconique	16
5.a Résines, latex, fibres	16
5.b Détergents, nettoyants et autres produits	16

	5.c	Applications bioactives	17
	6	L'avenir de l'acide itaconique	17
C		La réactivité de l'acide itaconique	19
	1	Réactivité générale	19
	1.a	Isomérisation	19
	1.b	Réactions engageant le groupement carboxylique	19
	1.c	Réactions engageant la double liaison	20
	2	Polymérisation	20
	3	Réactivité avec les amines	22
	3.a	La 4-méthoxycarbonylpyrrolidin-2-one	23
	3.b	Les pyrrolidones bis-fonctionnalisées	24
	3.c	Polymères à partir des pyrrolidones	25
	3.d	Réaction de l'anhydride itaconique avec les amines	25
D		Le projet	27
2		Synthèse des monomères	29
A		Synthèse de 4-alkoxycarbonyl- <i>N</i> -vinylpyrrolidin-2-ones (ACVP)	31
	1	Stratégie de synthèse	31
	2	Synthèse de la 4-méthoxycarbonyl pyrrolidin-2-one (MCP)	32
	2.a	Synthèse d'esters itaconiques	32
	2.b	Formation de la pyrrolidone non substituée	33
	3	Synthèse de la 4-méthoxycarbonylpyrrolidine-2-one (MCVP)	40
B		Synthèse de pyrrolidones bis-substituées	44
	1	Réaction de dérivés de l'acide itaconique avec des aminoalcools	44
	2	Réaction des dérivés de l'acide itaconique avec des diamines	44
	3	Synthèse de bis-pyrrolidones	46
	4	Activation de la 4-méthoxycarbonyl- <i>N</i> -hydroxyéthyl pyrrolidin-2-one (MHEP)	47
	5	Élimination des groupements activés	48
C		Conclusion	50
D		Partie Expérimentale	51
	1	Conditions générales	51
	1.a	Purification des solvants et réactifs :	51

1.b	Chromatographies :	51
1.c	Caractérisation des produits :	51
2	Préparation d'esters de l'acide itaconique	52
2.a	Préparation des diesters de l'acide itaconique (2,3)	52
3	Préparation de pyrrolidin-2-ones	53
3.a	Préparation de pyrrolidin-2-ones non N-substituées (4,5,6)	53
4	Préparation de <i>N</i> -vinylpyrrolidin-2-ones	55
5	Préparation de pyrrolidin-2-ones <i>N</i> -substitués	56
5.a	Préparation de alkylcarbonyl-pyrrolidin-2-ones <i>N</i> -substituées avec des aminoalcools (13, 14, 15, 16, 17, 18)	56
5.b	Préparation d'alkoxycarbonyl-pyrrolidin-2-ones <i>N</i> -substituées avec des diamines (19, 20)	59
5.c	Préparation de bis-pyrrolidones (27 - 31)	60
5.d	Préparation de dérivés de la 4-méthoxycarbonyl pyrrolidin-2-one (32 - 35)	62
3	Polymérisation radicalaire de pyrrolidones vinyliées dérivées de l'acide itaconique	65
A	Contexte général	68
1	La <i>N</i> -vinylpyrrolidone (NVP)	68
1.a	Polymérisation et réactivité de la NVP	68
1.b	Propriétés et applications de la PVP	68
2	Les dérivées de la NVP	70
3	La polymérisation radicalaire en solution ^{1,2}	72
3.a	Homopolymérisation radicalaire de monomères vinyliques	72
3.b	Copolymérisation radicalaire	73
4	Propriétés intrinsèques des polymères	75
4.a	Paramètres de solubilité de Hansen	75
4.b	Tensiométrie	77
4.c	Angle de contact	78
B	L'homopolymérisation de la MCVP	80
1	Homopolymérisation par voie photochimique	80
1.a	Etude cinétique préliminaire	80
1.b	Synthèse de la PMCVP par photopolymérisation en solution	86
2	Homopolymérisation de la MCVP par voie thermique	89

2.a	Synthèse	90
2.b	Influence de la quantité d'amorceur	90
2.c	Influence du solvant de polymérisation	92
2.d	Analyse en spectroscopie RMN	93
2.e	Etude de la solubilité	95
C	La copolymérisation de la MCVP	101
1	Synthèse des Copolymères	101
2	Détermination des rapports de réactivité des monomères	102
2.a	Rappel théorique	102
2.b	Détermination des F_1 et F_2 des copolymères	104
2.c	Tracé de composition des copolymères	107
2.d	Détermination des rapports de réactivité des copolymères	108
3	Détermination des longueurs de chaînes des copolymères obtenus	111
D	Propriétés des polymères obtenus	112
1	Modification chimique de PMCVP	113
1.a	Synthèse de poly(<i>N</i> -alkyle carboxamide- <i>N</i> -vinylpyrrolidone) (PCAVP) par aminolyse des groupements ester de la PMCVP	113
1.b	Solubilité des polymères obtenus	114
2	Polymères amphiphiles	115
2.a	Rappel théorique	115
2.b	Synthèse et caractérisation de polymères amphiphiles à partir de la PMCVP	118
2.c	Mesures de tension de surface	120
3	Fonctionnalisation du polystyrène	122
3.a	Le chitosane	122
3.b	Fonctionnalisation d'un film PS-PMCVP	123
3.c	Mesure d'angle de contact	124
E	Conclusion	127
F	Matériel et méthodes	129
1	Produits utilisés	129
2	Synthèse des polymères	129
2.a	Photopolymérisation	129
2.b	Polymérisation thermique en solution	129

3	Techniques d'analyse utilisées	130
3.a	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)	130
3.b	Spectroscopie infrarouge	130
3.c	Analyse élémentaire	131
3.d	Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	131
3.e	Analyse enthalpique différentielle (Differential Scanning Calorimetry ou DSC)	131
3.f	Goniomètre	132
3.g	Tension de surface	132
4	Compatibilisation d'une formulation amidon plastifié - PBS par des polycondensats dérivés d'acide itaconique	133
A	Contexte général	136
1	L'amidon	136
1.a	Structure et composition de l'amidon	136
1.b	Les propriétés de l'amidon natif	138
2	L'amidon plastifié	138
2.a	Les plastifiants de l'amidon	139
2.b	Procédé de mise en forme de l'amidon	139
2.c	Propriétés de l'amidon plastifié	140
3	Les biopolyesters	142
3.a	Le polysuccinate de butylène(PBS)	144
4	Les mélanges d'amidon plastifié	145
4.a	Méthodes de modification de l'amidon plastifié	145
4.b	La physico-chimie des mélanges de polymères	146
4.c	Les mélanges à base d'amidon plastifié et de polyesters	148
5	La compatibilisation	149
5.a	Rôle du compatibilisant	149
5.b	Types de compatibilisants	150
6	Conclusion	154
B	Matériel et méthodes	155
1	Matières premières	155
2	Mise en œuvre	155

2.a	Synthèse des polycondensats	155
2.b	Plastification de l'amidon	156
2.c	Formulation amidon plastifié/PBS	157
2.d	Formulation amidon plastifié/PBS/compatibilisant	157
2.e	Réalisation d'éprouvettes à la presse	157
3	Méthodes de caractérisation	158
3.a	Résonance magnétique nucléaire (RMN)	158
3.b	Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	158
3.c	Traction	159
3.d	Analyse enthalpique différentiel (AED ou pour Differential Scanning)	159
3.e	Analyse thermomécanique dynamique (ATMD ou DMA pour Dynamique mechanical Analyse)	160
3.f	Microscopie électronique à balayage (MEB)	161
3.g	Microscopie confocale	161
C	Synthèse et étude des compatibilisants	162
1	Synthèse par polycondensation de polypyrrolidones	162
1.a	Rappel théorique ^{3,4}	162
1.b	Polycondensats envisageables	162
1.c	Détermination des conditions expérimentales	163
2	Analyse des polyamides et polyesters obtenus	165
2.a	par RMN	165
2.b	par CES	167
2.c	par DSC	168
2.d	Conclusion	170
D	Formulation amidon/PBS	171
1	Propriétés mécaniques	171
1.a	Rappel théorique	171
1.b	Résultats expérimentaux	172
1.c	Propriétés thermiques étudiées par DMA	173
1.d	Morphologie des mélanges déterminées par MEB	174
2	Conclusion	180
E	Formulation amidon/PBS/compatibilisant	182

1	Formulation AB/PBS/compatibilisants à courtes chaînes (C ₂ C ₂ -N et C ₂ C ₂ -O) . . .	182
1.a	Propriétés mécaniques	182
1.b	Propriétés thermiques étudiées par DMA	184
1.c	Microscopie confocale	184
2	Formulations AB/PBS/compatibilisants polyamides	188
2.a	Propriétés mécaniques	188
2.b	Propriétés thermiques étudiées par DMA	190
2.c	Microscopie confocale	191
2.d	MEB	192
F	Conclusion	198
Conclusion générale		201
A Nouveau chapitre de thèse		207
A	Cadre général et enjeux de ma thèse	213
1	Mon parcours professionnel	213
2	Présentation du cadre général	213
3	Les partenaires scientifiques	214
4	Le contexte scientifique de la thèse	214
5	Les objectifs du projet	214
B	Déroulement, gestion et coût estimé de ce projet	215
1	Préparation et cadrage du projet	215
2	Conduite du projet	216
2.a	Fréquence des réunions de travail	217
3	Estimation et prise en charge du coût du projet	217
C	Compétences, savoir-faire, qualités professionnelles et personnelles acquises	217
1	Compétences scientifiques et techniques	217
2	Compétences en gestion et conduite de projet	220
2.a	La gestion du temps	220
2.b	La gestion de la disponibilité des appareillages d'analyse	221
2.c	Le travail en équipe	221
2.d	La présentation des résultats	221
2.e	Le travail associatif	221

3	Compétences humaines renforcées ou acquises	221
3.a	L'esprit pratique	222
3.b	L'autonomie	222
3.c	Prendre de la distance	222
D	Résultats, impacts de la thèse	222
1	Retombées scientifiques	222
2	Identifications de pistes professionnelles	223

Bibliographie		225
----------------------	--	------------

Table des schémas

1.1	Les voies d'obtention des biopolymères végétaux. ⁵	9
1.2	Produits importants obtenus par fermentation du glucose	12
1.3	Exemples de formation de polyuréthane.	12
1.4	Exemple de polyaddition d'un dérivé du glucose méthacrylé. ⁶	13
1.5	Polymérisation par ouverture de cycle du lactide et de la ϵ -caprolactone.	13
1.6	Interconversion entre l'acide itaconique et ses isomères.	14
1.7	Production de l'acide itaconique à partir de l'acide citrique.	15
1.8	Produits ou intermédiaires dérivés de l'acide itaconique.	19
1.9	Isomères de l'acide itaconique en chauffant.	20
1.10	Monoester de l'acide itaconique et de l'anhydride itaconique	20
1.11	Réactions sur la double liaison de l'acide itaconique.	21
1.12	Poly(acide itaconique ester méthylique).	21
1.13	Mécanisme de polymérisation de l'acide itaconique en solution aqueuse proposé par Braun et El Sayed et réactions de terminaisons parasites	22
1.14	Effet du volume de l'ester sur la vitesse de polymérisation.	22
1.15	Réaction de l'acide itaconique avec la benzylamine	23
1.16	Réactivité de l'itaconate de diméthyle avec l'ammoniac dans la littérature.	23
1.17	Obtention d'une pyrrolidone énantiopure.	24
1.18	Obtention d'une pyrrolidone énantiopure par résolution enzymatique.	24
1.19	Obtention de pyrrolidines à partir de l'acide itaconique.	24
1.20	Formation de pyrrolidones bis-fonctionnalisées.	25
1.21	Polycondensats hyper-ramifiés.	26
1.22	Réaction de l'anhydride itaconique avec des amines.	26

1.23 Synthèse d'itaconimides.	26
1.24 Le projet de thèse.	27
2.1 Rétrosynthèse de la ACVP.	31
2.2 Stratégies envisagées pour la synthèse d'une ACVP.	31
2.3 Chemins réactionnels envisageables.	35
2.4 Synthèse de la MEP en passant par un monoitaconate.	37
2.5 Formation de la 4-hydroxycarbonyl pyrrolidin-2-one à partir de l'ester 8	38
2.6 Transformation de l'amide CAP 5 en MCP 4	38
2.7 Réaction d'amides avec le butylvinyléther.	40
2.8 Réaction d'amides avec l'acétate de vinyle. ⁷	40
2.9 Mécanisme de la vinylation de la MCP 4	42
2.10 Vinylation de la CAP.	42
2.11 Estérification de l'acide 27	47
2.12 Mécanisme de formation d'un xanthate.	48
2.13 Formation de NVP à partir de <i>N</i> -hydroxyéthylpyrrolidone. ⁸	48
3.1 Polymérisation de la NVP en phase aqueuse.	69
3.2 Dérivés de la NVP de la littérature.	71
3.3 Schéma d'une résine photosensible avec NVP fonctionnalisée.	71
3.4 Schéma de formation d'une PVP fonctionnalisée en position 4.	72
3.5 Polymère final.	72
3.6 Mécanisme de décomposition de l'AIBN.	73
3.7 Mécanisme de décomposition du Darocur 1173.	73
3.8 Mécanisme de propagation.	73
3.9 Mécanisme de terminaison.	74
3.10 Mécanisme de copolymérisation radicalaire.	74
3.11 Hydrolyse de la NVP en milieu acide et produits d'hydrolyse de la MCVP observés par RMN.	93
3.12 Copolymères envisagés à partir de la MCVP.	101
3.13 Aminolyse de la PMCVP.	113
3.14 Organisation des tensioactifs en solution. ⁹	118
3.15 Fonctionnalisation de PD-PMCVP par le chitosane.	123

4.1	Synthèse du PBS.	144
4.2	Fonctionnalisation du PCL avec l'anhydride pyroméllitique.	151
4.3	Fonctionnalisation de la PLA avec l'anhydride maléique	152
4.4	Synthèse du amidon- <i>g</i> -PLLA.	152
4.5	Résumé des polycondensats réalisées.	155
4.6	Réaction de bis-pyrrolidone avec l'EDA.	164
A.1	Évolution de l'acide itaconique de la plante au produit final	215

Table des figures

1.1	Exemples de polymères obtenus par polycondensation.	12
1.2	Les 12 biomolécules de l'avenir choisies par le Département américain de l'énergie.	17
1.3	Pyrrolidones et polycondensats connus dans la littérature-brevet.	25
2.1	Etude cinétique.	36
2.2	<i>N</i> -acétylpyrrolidone formée lors de la vinylation de la MCP 4	41
2.3	Sous-produits envisageables pour la vinylation de la CAP 5	43
2.4	Composés obtenus à partir de l'acide itaconique.	50
3.1	Illustration de l'angle de contact.	78
3.2	Spectre IR du suivi cinétique de la polymérisation de la NVP en masse en présence de 0,5 % massique de Darocur 1173.	81
3.3	Profils cinétiques de la photopolymérisation en masse de la NVP.	82
3.4	Profils cinétiques de la photopolymérisation en solution de la NVP dans le dichlorométhane amorcée par différentes quantités de darocur 1173.	83
3.5	Superposition des courbes cinétiques de la polymérisation de la NVP en masse et en solution.	84
3.6	Profils cinétiques de la photopolymérisation de la MCVP et de la NVP en solution dans le dichlorométhane et amorcée par le darocur 1173 (% en masse).	85
3.7	Influence du temps d'irradiation (min) sur la cinétique de photopolymérisation de la MCVP et de la NVP en solution, amorcés par la darocur 1173.	87
3.8	Evolution de la \bar{M}_n avec la concentration en photoamorceur.	89
3.9	Types de distribution de pics. A : PMCVP, 16 h, 1 % d'amorceur, monomodal. B : PMCVP, 16 h, 5 % d'amorceur, bimodal. C : PVP, 16 h, 5 % d'amorceur, multimodal.	91
3.10	Evolution de la conversion de la polymérisation de la MCVP et de la NVP avec la quantité d'amorceur.	91
3.11	¹ H RMN de la PMCVP dans le CDCl ₃	94
3.12	MN ¹³ C de la PMCVP dans le CDCl ₃	94

3.13	Représentation dans l'espace des solvants (en vert) et des non-solvants (en rouge) de la PMCVP.	96
3.14	Représentation dans l'espace des solvants (en vert) et des non-solvants (en rouge) de la PVP.	96
3.15	Représentation des sphères de Hansen pour la PMCVP et la PVP.	97
3.16	Représentation des sphères de Hansen déterminées d'après la littérature pour la PMCVP et la PVP.	99
3.17	Récapitulatif de l'espace de Hansen pour la PMCVP et la PVP. En noir, les valeurs déterminées expérimentalement, en gris les valeurs déduites de la littérature.	99
3.18	RMN ^1H du copolymère PMCVP-PVP.	106
3.19	Variation de la composition des copolymères en fonction de la composition initiale du milieu.	107
3.20	Tracés obtenus selon la méthode Fineman-Ross inversée.	110
3.21	Tracés obtenus selon la méthode Kelen-Tüdös.	110
3.22	Evolution des \bar{M}_n en fonction de f_{MCVP} et F_{MCVP}	112
3.23	Représentation des PMCVP modifiées dans l'espace de Hansen.	115
3.24	Présentation schématiques des polysavons.	117
3.25	Les différents polymères amphiphiles synthétisés.	119
3.26	Spectre RMN ^1H de la poly(MCVP-OAVP).	119
3.27	Tracés de la tension de surface en fonction de la concentration et détermination de la CMC pour divers polymères amphiphiles.	120
3.28	Angle de surface de différentes surfaces PS fonctionnalisés.	125
3.29	Images des gouttes d'eau sur différentes surfaces.	125
3.30	Images des gouttes d'eau sur différentes surfaces.	126
4.1	Structure de l'amylose.	136
4.2	Structure de l'amylopectine.	137
4.3	Structure d'un grain d'amidon.	138
4.4	Processus de gélatinisation de l'amidon.	139
4.5	Processus d'extrusion de l'amidon.	140
4.6	Structures chimiques de différents polyesters biodégradables.	143
4.7	Représentation schématique de l'évolution de la morphologie en fonction de la composition dans le cas d'un mélange non miscible de polymères.	147
4.8	Structure du bis(<i>tert</i> -butylperoxyisopropyl)benzène.	150
4.9	Structure du 4,4'-méthylènediphényl diisocyanate.	151

4.10	Structure de la carboxyméthylcellulose de sodium	153
4.11	Extrudeuse mono-vis à tête d'ogive	156
4.12	Norme de l'éprouvette de type 1BA	158
4.13	Emporte-pièce du laboratoire	158
4.14	Machine de traction - Système de fixation de l'éprouvette.	159
4.15	Différentes pyrrolidones disponibles.	163
4.16	Spectre RMN de C ₂ C ₂ -N dans le DMSO.	165
4.17	Spectres RMN des polycondensats.	166
4.18	Spectres RMN de C ₂ C ₂ -O dans le DMSO.	166
4.19	Evolution de la M _w en fonction du temps de réaction pour la synthèse de C ₂ C ₂ -N.	167
4.20	Evolution de la T _g de C ₂ C ₂ -N avec l'humidité relative.	169
4.21	Evolution de la T _g de C ₂ C ₆ -N avec l'humidité relative.	169
4.22	Variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux d'amidon.	172
4.23	Variation du module d'Young en fonction du taux d'amidon.	172
4.24	Variation de la contrainte en fonction du taux d'amidon.	173
4.25	Courbes DMA des différentes formulations AP/PBS.	174
4.26	Images MEB de l'AP.	175
4.27	Images MEB de PBS.	175
4.28	Images MEB de AP/PBS 70/30.	176
4.29	Images MEB de AP/PBS 60/40.	176
4.30	Images MEB de AP/PBS 30/70.	177
4.31	Images MEB de AP/PBS 70/30 traité 15 min avec le DCM.	177
4.32	Images MEB de AP/PBS 70/30 traité 60 min avec le DCM.	178
4.33	Images MEB de AP/PBS 60/40 traité 15 min avec le DCM.	178
4.34	Images MEB de AP/PBS 60/40 traité 60 min avec le DCM.	179
4.35	Images MEB de AP/PBS 30/70 traité 15 min avec le DCM.	179
4.36	Images MEB de AP/PBS 30/70 traité 60 min avec le DCM.	180
4.37	Variation de l'allongement en fonction du taux d'amidon.	182
4.38	Variation du module d'Young en fonction du taux d'amidon.	183
4.39	Variation de la contrainte en fonction du taux d'amidon.	183

4.40	Courbes DMA des différentes formulations AP/PBS/C ₂ C ₂ -N.	185
4.41	Schéma d'un dispositif confocal et des rayons incidents(verts) et réémis/réfléchis (rouge). ¹⁰	185
4.42	Images par microscopie confocale des formulations AP/PBS avec le compatibilisant C ₂ C ₂ -N.	187
4.43	Allongement à la rupture des différentes formulations AP/PBS/C ₂ C ₂ -N-C ₆ C ₆ -N.	188
4.44	Module d'Young des différentes formulations AP/PBS/C ₂ C ₂ -N-C ₆ C ₆ -N.	189
4.45	Contrainte maximale des différentes formulations AP/PBS/C ₂ C ₂ -N-C ₆ C ₆ -N.	189
4.46	Courbes DMA des différentes formulations AP/PBS/C ₂ C ₂ -C-N ₆ C ₆ -N.	190
4.47	Images par microscopie confocale des formulations AP/PBS avec le compatibilisant C ₂ C ₂ -N.	191
4.48	Images MEB de AP/PBS 30/70 avec C ₂ C ₂	192
4.49	Images MEB de AP/PBS 30/70 avec C ₂ C ₂ traité 15 min avec le DCM.	193
4.50	Images MEB de AP/PBS 30/70 avec C ₂ C ₆	193
4.51	Images MEB de AP/PBS 30/70 avec C ₂ C ₆ traité 15 min avec le DCM.	194
4.52	Images MEB de AP/PBS 30/70 avec C ₆ C ₂	194
4.53	Images MEB de AP/PBS 30/70 avec C ₆ C ₂ traité 15 min avec le DCM.	195
4.54	Images MEB de AP/PBS 30/70 avec C ₆ C ₆	195
4.55	Images MEB de AP/PBS 30/70 avec C ₆ C ₆ traité 15 min avec le DCM.	196
4.56	Images MEB de toutes les formulations traité pendant 15 min avec le DCM.	197
4.57	Composés obtenus à partir de l'acide itaconique.	203
A.1	Organigramme de l'ICMR.	214

Liste des tableaux

1.1	Produits issus d'hydrocarbures <i>versus</i> glucides.	10
1.2	Toxicité de différents analogues de l'acide itaconique.	15
1.3	Prix de production de l'acide itaconique	16
1.4	Le top 12 des plate-formes de l'avenir.	18
2.1	Différents acides testés pour l'estérification de l'AI	32
2.2	Formation de pyrrolidones en présence d'ammoniac.	33
2.3	Influence du solvant.	34
2.4	Influence de la température.	35
2.5	Cyclisation avec 1 équivalent d'ammoniac.	36
2.6	Formation du mono-itaconate.	37
2.7	Conversion d'un amide en ester.	39
2.8	Vinylation des pyrrolidones	41
2.9	Réaction des dérivés de l'acide itaconique avec des aminoalcools.	44
2.10	Réaction des dérivés de l'acide itaconique avec l'éthylènediamine (EDA).	45
2.11	Réaction avec l'hydrazine.	45
2.12	Formation de bis-pyrrolidones.	46
2.13	Fonctionnalisation de la MHEP 13	47
2.14	Élimination des groupements activés.	49
3.1	Propriétés et applications de la PVP	69
3.2	Types de copolymérisations.	75
3.3	Grandeurs caractéristiques de l'homopolymérisation de la NVP photoamorcée par le Darocur 1173 en quantité variable.	82
3.4	Résultats CES des photopolymérisations de la MCVP et de la NVP	88

3.5	Résultats CES de la polymérisation de la MCVP et de la NVP après 16 heures de réaction.	90
3.6	Résultats obtenus par CES pour la polymérisation de la MCVP dans différents solvants (6 h de réaction, 1 % en masse d'amorceur).	92
3.7	Paramètres de Hansen des solvants testés.	95
3.8	Paramètres de Hansen de PMCVP et PVP déterminés expérimentalement.	97
3.9	Paramètres de Hansen déduits de la littérature.	98
3.10	Distance R_a entre solvants et polymères.	98
3.11	Tests de copolymérisation de la NVP avec le styrène amorcée par l'AIBN à 0,5 % en masse et à 65 °C.	102
3.12	Conditions de copolymérisation.	102
3.13	Résultats en microanalyse des copolymérisations.	104
3.14	Fractions massiques et fractions molaires de MCVP et NVP dans les copolymères.	105
3.15	Valeurs calculées pour la copolymérisation MCVP-NVP (1-9).	106
3.16	Fractions molaires de MCVP déterminées par RMN pour les copolymères PMCVP-PVP.	107
3.17	Paramètres Fineman-Ross et Kelen-Tüdös pour les différentes copolymérisations.	109
3.18	Rapports de réactivité des différentes copolymérisations.	111
3.19	Rapports de réactivité des différentes copolymérisations de la littérature. ¹¹⁻¹³	111
3.20	Conditions expérimentales et résultats de l'aminolyse de la PMCVP.	113
3.21	Solubilité des PCAVP.	114
3.22	Contribution de groupes aux paramètres de solubilité de Hansen selon Stefanis.	114
3.23	Contribution de groupes aux paramètres de solubilité de Hansen selon Stefanis.	115
3.24	Valeurs expérimentales de CMC obtenues par les mesures des tensions de surface à 20 °C.	121
3.25	Taux d'incorporation de MCVP dans le styrène.	123
3.26	Angles de contact sur films PS-PMCVP fonctionnalisés.	124
4.1	T_g et T_f de différents polyesters.	144
4.2	Paramètres de solubilité de quelques polymères en $\text{MPa}^{1/2}$.	147
4.3	Conditionnement pour les différents HR.	160
4.4	Conditions de polycondensation testées.	163
4.5	Résultats de CES des différents polycondensats	168
4.6	Résultats des analyses DSC à différents taux de HR.	168

Abréviations et symboles

Abréviations

Matériaux utilisés

Monomères, réactifs, solvants

AB	Acrylate de Butyle
ACVP	4-Alkoxy-carbonyl- <i>N</i> -vinylpyrrolidin-2-one
AI	Acide Itaconique
APTS	Acide <i>p</i> -toluènesulfonique
BDA	1,4-Butanediamine
BDO	1,4-Butanediol
BOC	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
CAP	4-Carboxamide pyrrolidin-2-one
DEI	Itaconate de diéyle
DMF	Diméthylformamide
DMI	Itaconate de diméyle
DMSO	Diméthylsulfoxyde
ECP	4-Ethoxycarbonyl pyrrolidin-2-one
EDA	1,2-Ethylènediamine
EG	Ethylène glycol, 1,2-éthanediol
HDA	1,6-Hexanediamine
HDO	1,6-Hexanediol
IBOA	Acrylate d' <i>iso</i> -bornyle
KHMDS	Hexaméthylidisilazane de potassium
MCP	4-Méthoxycarbonyl pyrrolidin-2-one
MCVP	4-Méthoxycarbonyl <i>N</i> -vinylpyrrolidin-2-one
MHEP	4-Méthoxycarbonyl- <i>N</i> -hydroxyéthyl pyrrolidin-2-one
MMA	Méthacrylate de méthyle
NaH	Hydruure de sodium
NMP	<i>N</i> -méthylpyrrolidone
NVP	<i>N</i> -vinylpyrrolidone
St	Styrène
TFA	Acide trifluoroacétique
THF	Tetrahydrofurane

Polymères

C₂C₂-N	Poly(bis-1,2-(4- <i>N</i> -éthyl carboxamide-pyrrolidin-2-on)-1yl éthane)
C₂C₂-O	Poly(bis-1,2-(4-éthoxycarbonyl-pyrrolidin-2-on)-1yl éthane)
C₂C₄-N	Poly(bis-1,2-(4- <i>N</i> -éthyl carboxamide-pyrrolidin-2-on)-1yl butane)
C₂C₄-O	Poly(bis-1,2-(4-éthoxycarbonyl-pyrrolidin-2-on)-1yl butane)
C₂C₆-N	Poly(bis-1,2-(4- <i>N</i> -éthylcarboxamide-pyrrolidin-2-on)-1yl hexane)
C₂C₆-O	Poly(bis-1,2-(4-éthoxycarbonyl-pyrrolidin-2-on)-1yl hexane)
C₆C₂-N	Poly(bis-1,2-(4- <i>N</i> -butyl carboxamide-pyrrolidin-2-on)-1yl éthane)
C₆C₆-N	Poly(bis-1,2-(4- <i>N</i> -hexyl carboxamide-pyrrolidin-2-on)-1yl hexane)
CMC	Carboxymethylcellulose (sel de sodium)
PBAT	Poly(butylene adipate- <i>co</i> -téréphtalate)
PBS	Polybutylène succinate
PBSA	Poly(butylene succinate adipate)
PCL	Polycaprolactone
PDAVP	Poly(4- <i>N</i> -dodécylcarboxamide- <i>N</i> -vinylpyrrolidone)
PEA	Polyesteramide
PHA	Poly(hydroxy alcanoates)
PIBOA	Poly(acrylate d' <i>iso</i> -bornyle)
PLA	Poly(acide lactique)
PMCV	Poly(4-méthoxycarbonyl <i>N</i> -vinylpyrrolidin-2-one)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
POAVP	poly(4- <i>N</i> -octylcarboxamide- <i>N</i> -vinylpyrrolidone)
poly(MCVP-<i>co</i>-IBOA)	Poly(4-méthoxycarbonyl- <i>N</i> -vinylpyrrolidin-2-one- <i>co</i> -acrylate d' <i>iso</i> -bornyle)
poly(MCVP-<i>co</i>-MMA)	Poly(4-méthoxycarbonyl- <i>N</i> -vinylpyrrolidin-2-one- <i>co</i> -méthacrylate de méthyle)
poly(MCVP-<i>co</i>-NVP)	Poly(4-méthoxycarbonyl- <i>N</i> -vinylpyrrolidin-2-one- <i>co</i> - <i>N</i> -vinylpyrrolidone)
poly(MCVP-<i>co</i>-St)	poly(4-méthoxycarbonyl- <i>N</i> -vinylpyrrolidin-2-one- <i>co</i> - <i>co</i> -acrylate d' <i>iso</i> -bornyle)
poly(MCVP-DAVP)	Poly(4-méthoxycarbonyl- <i>N</i> -vinylpyrrolidin-2-one- <i>co</i> -4- <i>N</i> -dodécylcarboxamide- <i>N</i> -vinylpyrrolidone)
poly(MCVP-OAVP)	Poly(4-méthoxycarbonyl- <i>N</i> -vinylpyrrolidin-2-one- <i>co</i> -4- <i>N</i> -octylcarboxamide- <i>N</i> -vinylpyrrolidone)
PS	Polystyrène
PVP	Polyvinylpyrrolidone

Techniques utilisées

CCM	Chromatographie sur Couche Mince
CES	Chromatographie d'Exclusion Stérique
COSY	COrelation SpectroscopY
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
DMA	Dynamic Mechanical Analysis (Analyse Mécanique Dynamique)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimétrie différentielle à balayage)
FTIR-ATR	Fourrier Transformed Infra Red - Attenuated Total Reflectance Spectroscopy (Spectroscopie Infrarouge en Réflexion Totale)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ROP	Ring-Opening Polymerization (Polymérisation par Ouverture de Cycles)

Symboles

C	Concentration
ΔT_g	Domaine de transition vitreuse
δ	Paramètre de solubilité de Hildebrand
δ_t	Paramètre de solubilité de Hansen
δ_d	Paramètre de solubilité : dispersif
δ_p	Paramètre de solubilité : polaire
δ_h	Paramètre de solubilité : liaisons hydrogène
\overline{DP}_n	Degré de polymérisation moyen en nombre
E	Module de Young
ϵ	Allongement à la rupture
η	Viscosité
Γ	Excès superficiel
γ	Tension de surface
HR	Humidité Relative
IP	Indice de Polymolécularité
k	Constante de vitesse
λ	Longueur d'onde
M	Masse molaire
\overline{M}_n	Masse molaire moyenne en nombre
\overline{M}_w	Masse molaire moyenne en poids
\overline{M}_p	Masse molaire moyenne au pic
R	Constante des gaz parfaits
r_x	Rapport de réactivité
θ	Angle de contact
σ	Contrainte à la rupture
σ_{max}	Contrainte maximale
T	Température
TA	Température Ambiante
T_g	Température de transition vitreuse
w	Fraction massique



Introduction

La limitation des réserves pétrolières, associée à l'impact croissant de l'émission des gaz à effet de serre tel l'anhydride carbonique, pose un problème majeur pour un développement durable. Il en résulte un intérêt croissant pour l'utilisation de la biomasse comme ressource renouvelable susceptible, dans un concept de bioraffinerie, d'apporter des solutions à la fois au problème énergétique et à celui des matières premières pour la chimie. La thématique du remplacement des matières premières pétrolières ne concerne pas seulement le secteur du carburant, mais aussi la chimie qui se « met au vert ». Dans ce cadre, la valorisation non-alimentaire des ressources d'origine agricole a connu un essor considérable durant les dernières années et devrait, à terme, permettre de tirer de la matière végétale les richesses aujourd'hui fournies par le pétrole. On l'étudie pour des raisons socio-économiques et écologiques. Le maintien de la rentabilité des filières agricoles doit actuellement passer par la mise en place de nouveaux débouchés et par la valorisation des sous-produits vers des molécules à plus haute valeur ajoutée. De plus, des contraintes environnementales imposées pour des nouvelles législations comme REACH¹ et l'augmentation du prix des produits issus du pétrole poussent les industriels à développer de nouvelles stratégies de synthèse respectueuses de l'environnement. La région Champagne-Ardenne, une des plus importantes régions agricoles de France, est impliquée directement dans ce domaine, en tant que membre fondateur, avec la région Picardie, du Pôle de Compétitivité " Industries et Agro-Ressources ". Ce pôle a été agréé comme un pôle à vocation mondiale qui rassemble les acteurs de la recherche, de l'enseignement et de l'industrie de Champagne-Ardenne et de Picardie autour de la valorisation non-alimentaire du végétal.

L'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR) est largement impliqué depuis plusieurs années dans les programmes de recherche régionaux concernant les agro-ressources. Les travaux de l'équipe « Hétérochimie organique » du professeur Charles Portella, à l'origine de ce projet, se concentrent non seulement sur la chimie organique des hétéroéléments (Fluor, Silicium, Soufre), mais également sur la chimie à partir de ressources renouvelables, notamment de sucres (pentoses) et de diacides (acide tartrique, acide succinique). Dans le prolongement de ces travaux, notre projet consiste à mettre au point des transformations innovantes, et dans des conditions durables d'un autre diacide dérivé de la biomasse : l'acide itaconique. Plus précisément, il s'agit de réaliser, par des transformations simples, la synthèse de nouveaux monomères de type vinylique ou diacides, et d'étudier leur polymérisation et co-polymérisation, soit par polymérisation radicalaire, soit par polycondensation. Ce projet a été mené en collaboration, au sein de l'ICMR, avec l'équipe « Polymères Fonctionnels et Réseaux (PFR) » du professeur Xavier Coqueret et avec l'équipe « Fractionnement des agro-ressources et emballage (FARE) » du Dr. Patrice Dole, de l'UMR INRA FARE.

Nous exposerons dans le **premier chapitre**, après les généralités sur la valorisation des agro-ressources et l'acide itaconique, une mise au point bibliographique sur la réactivité de l'acide itaconique, notamment avec les amines. Ces aspects bibliographiques permettront d'éclairer notre projet, présenté de façon plus précise en fin de chapitre. Dans le **deuxième chapitre** nous présenterons la synthèse des différents monomères de type pyrrolidone ainsi que l'étude détaillée de la réactivité de l'acide itaconique avec l'ammoniac et la mise au point des réactions à une échelle multigramme. Le chapitre se terminera par la partie expérimentale concernant ces réactions.

Un des monomères synthétisés à partir de l'acide itaconique, une *N*-vinylpyrrolidone fonctionnalisée en position 4 peut être considéré comme étant un analogue fonctionnalisé et « vert » de la *N*-vinylpyrrolidone (NVP). Nous avons donc étudié sa polymérisation radicalaire. Le **troisième chapitre** développe, dans une première partie quelques généralités sur la *N*-vinylpyrrolidone et ses dérivés fonctionnalisés, la polymérisation et copolymérisation radicalaire et quelques aspects permettant de caractériser

1. REACH : Acronyme pour Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals.

les polymères. Vient ensuite l'étude de l'homopolymérisation de notre monomère, puis de la copolymérisation de ce dernier avec des comonomères classiques. Nous présenterons également, quelques pistes d'application des produits obtenus que nous avons explorés.

Le laboratoire Fractionnement des Agro-Ressources et Emballage développe depuis de nombreuses années des matériaux à base d'amidon plastifié associé à d'autres polyesters biodégradables. L'utilisation de polycondensats dérivés de l'acide itaconique en tant que compatibilisant pourrait améliorer les propriétés de ces mélanges. Dans le **quatrième chapitre** nous présenterons dans un premier temps les caractéristiques des mélanges amidon/biopolyesters et les différents compatibilisants existants, puis la synthèse des compatibilisants dérivés d'acide itaconique. Enfin, la formulation amidon-PBS-compatibilisant est présentée.

Chapitre 1

Bibliographie générale

A Valorisation non alimentaire des agro-ressources

1 La biomasse

D'un point de vue énergétique, la biomasse désigne végétale toute matière organique et a pour propriété de stocker temporairement du carbone atmosphérique et de l'énergie solaire. Grâce à la photosynthèse, les plantes produisent 300 milliards de tonnes de biomasse par an.¹⁴ La biomasse peut être à la fois une source d'énergie et une matière première renouvelable possédant toutes les deux un bilan carbone neutre. Cette ressource végétale est divisée en trois catégories : le bois, les plantes et cultures et les algues.¹⁵

On distingue trois constituants principaux de la biomasse¹⁶ :

1 - La biomasse lignocellulosique constituée par :

- le bois et les résidus verts.
- la paille.
- la bagasse de canne à sucre.
- le fourrage.

2 - La biomasse à glucides, riche en substance glucidique facilement hydrolysable, constituée par :

- les grains de céréales.
- la melasse des betteraves sucrières.
- les cannes à sucre.

3 - La biomasse oléagineuse, riche en lipides, constituée par :

- le colza.
- le palmier à huile.
- le tournesol etc.

La valorisation de ces différents types de biomasse se fait soit¹⁷ :

- par voie sèche : par conversion thermochimique (pour les composés lignocellulosiques).
- par voie humide : par fermentation (conversion biologique) ou distillation.
- par utilisation directe surtout des huiles en tant que carburants.

Nous nous intéressons ici uniquement à l'utilisation de la biomasse pour sa valorisation en chimie verte.

2 Les principes de la chimie verte

Le concept de chimie verte a été défini en 1998 par les chimistes Paul Anastas et John C. Warner, membres de l'EPA (Environmental Protection Agency). Ce concept énonce douze principes pour réduire et éliminer l'usage ou la génération de substances néfastes pour l'environnement, par de nouveaux procédés chimiques et des voies de synthèse « propres », c'est-à-dire respectueuses de l'environnement. Il est beaucoup plus large que la simple utilisation de matières premières renouvelables. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé des matières premières renouvelables et nous nous sommes efforcés de respecter les principes de la chimie verte.

Les douzes principes fondateurs de la chimie verte sont les suivants¹⁸ :

1. Prévention : il vaut mieux produire moins de déchets qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.
2. L'économie d'atomes : les synthèses doivent être conçues dans le but de maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final.
3. Lorsque c'est possible, les méthodes de synthèse doivent être conçues pour utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquence sur l'environnement.
4. Les produits chimiques doivent être conçus de manière à remplir leur fonction primaire tout en minimisant leur toxicité.
5. Lorsque c'est possible, il faut supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives. Des méthodes non conventionnelles d'activation peuvent être utilisées : utilisation de l'eau comme solvant, utilisation de fluides supercritiques, chauffage par micro-ondes, remplacement par des liquides ioniques etc.
6. Les besoins énergétiques des procédés chimiques ont des répercussions sur l'économie et l'environnement dont il faut tenir compte et qu'il faut minimiser. Il faut mettre au point des méthodes de synthèse dans les conditions de température et de pression ambiantes.
7. Lorsque la technologie et les moyens financiers le permettent, les matières premières utilisées doivent être renouvelables plutôt que non renouvelables.
8. Lorsque c'est possible, toute déviation inutile du schéma de synthèse (utilisation d'agents bloquants, protection/déprotection, modification temporaire du procédé physique/chimique) doit être réduite ou éliminée.
9. Les réactifs et procédés catalytiques sont plus efficaces que les réactifs stoechiométriques. Il faut favoriser l'utilisation de réactifs catalytiques les plus sélectifs possibles.
10. Les produits chimiques doivent être conçus de façon à pouvoir se dissocier en produits de dégradation non nocifs à la fin de leur durée d'utilisation, cela dans le but d'éviter leur persistance dans l'environnement.
11. Des méthodologies analytiques doivent être élaborées afin de permettre une surveillance et un contrôle en temps réel et en cours de production avant qu'il y ait apparition de substances dangereuses.
12. Les substances et la forme des substances utilisées dans un procédé chimique devraient être choisies de façon à minimiser les risques d'accidents chimiques, incluant les rejets, les explosions et les incendies.

3 Les grandes classes de produits issus du monde végétal

L'utilisation des matières végétales permet d'obtenir des produits en remplacement de ceux issus du pétrole. Deux voies sont possibles pour obtenir ces produits⁵ :

- par extraction directe
- par fermentation ou par transformation chimique

Il est en effet possible d'obtenir des intermédiaires variés : des polymères ou des monomères peuvent ainsi être utilisés directement ou être modifiés chimiquement (Schéma 1.1).

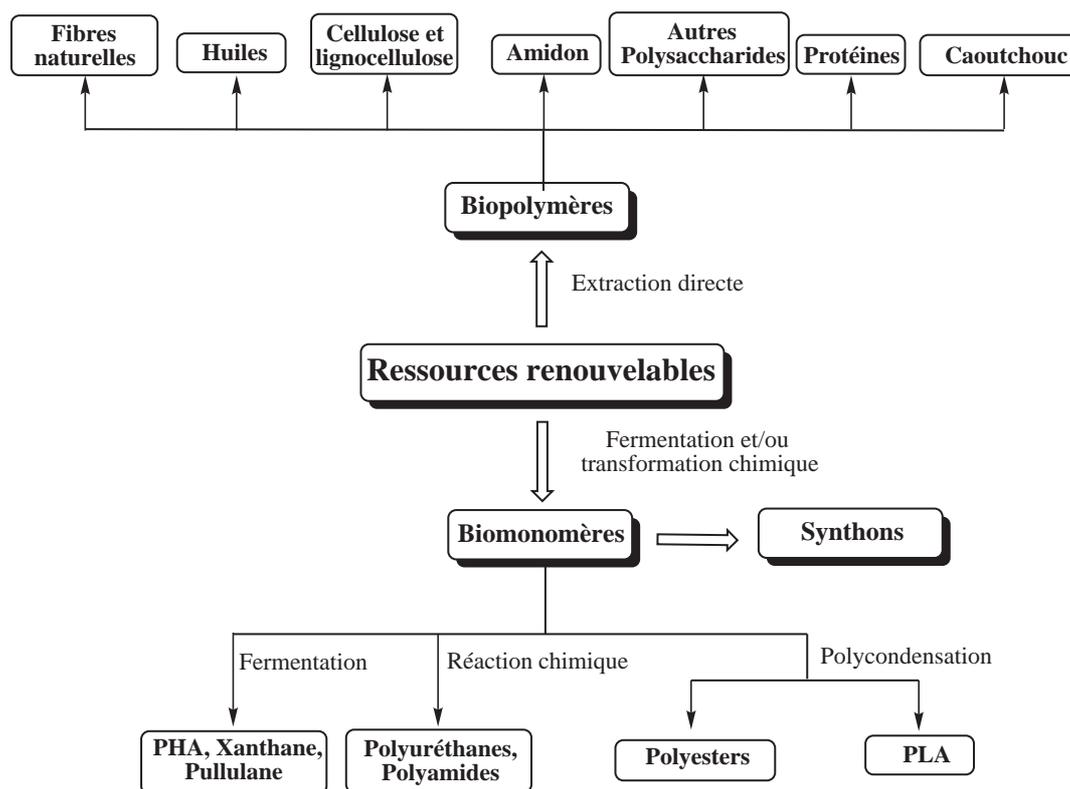


Schéma 1.1 – Les voies d'obtention des biopolymères végétaux.⁵

Les produits issus de la biomasse concernent un large domaine d'application :

- les synthons pour la chimie fine
- les bioplastiques
- les biomatériaux
- les biosolvants
- les bio-tensioactifs
- les biolubrifiants
- les encres et peintures

Dans l'industrie, les produits issus du pétrole (les hydrocarbures) peuvent partiellement être remplacés par les glucides. Les uns comme les autres contiennent en effet un squelette hydrocarboné. Dans certains cas les carbohydrates ont réussi à se faire une place sur le marché face aux hydrocarbures (Tableau 1.1).¹⁹

Tableau 1.1 – Produits issus d’hydrocarbures *versus* glucides.

Produit	Production totale (million t)	Pourcentage dérivé de plantes
Adhésifs	5	40
Acides gras	2,5	40
Tensioactifs	3,5	35
Acide acétique	2,3	17,5
Plastifiants	0,8	15
Charbon actif	1,5	12
Détergents	12,6	11
Pigments	15,5	6
Lessives	4,5	6
Peintures murales	7,8	3,5
Encres	3,5	3,5
Plastiques	30	1,8

3.a Biopolymères naturels

Les polymères végétaux, constituent l’essentiel de la paroi cellulaire des plantes.¹⁶ Certains servent également de réserve aux plantes en vue de leur croissance. Les polymères naturels les plus courants sont :

- la cellulose
- la lignine
- l’amidon
- l’hémicellulose
- la gomme naturelle
- la chitine et le chitosan
- les protéines

De par leur structure chimique, les biopolymères possèdent des propriétés bien spécifiques dans leurs applications naturelles.²⁰ L’amidon par exemple sert aux plantes comme réserve énergétique, la cellulose joue le rôle de structurant de la paroi cellulaire et les protéines ont la capacité de former spontanément des structures primaires, secondaires ou induire des activités biologiques.

En étudiant la microstructure de ces polymères, des matériaux avec des nouvelles applications pourront être développés. On s’intéresse particulièrement aux propriétés⁵ pouvant mener à des applications bien spécifiques en industrie plastique comme :

- la biodégradabilité
- la perméabilité à la vapeur d’eau
- la biocompatibilité et la biorésorbabilité

La **biodégradabilité** de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons de type ester ou amides facilement clivables conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Des microorganismes pourront ensuite assimiler les petites molécules formées. Pour tirer profit de cette propriété, les matériaux doivent être en plus compostables. La compostabilité introduit la notion de délai et des conditions de température, d’humidité bien spécifiques à la biodégradation. Le produit obtenu ne doit pas émettre de produits toxiques ou visibles, dans un délai et sous des conditions déterminées.²¹ Les exigences de biodégradabilité des emballages et les tests à mettre en œuvre pour évaluer leur transformation sous forme de compost sont définis par la norme EN13432.²²

La propriété de **perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères** est due à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte affinité avec l'eau par formation de liaisons hydrogène.²³ Elle peut avoir des applications et implications dans les emballages alimentaires.

La **biocompatibilité** est définie comme la capacité d'un matériau à provoquer une réponse biologique appropriée dans une application donnée. Par leur origine naturelle, les biopolymères remplissent logiquement cette fonction et sont par exemple utilisés dans des implants médicaux.^{24, 25}

Pour certaines applications biomédicales, on cherche également des matériaux **biorésorbables**, dont les plus utilisés en chirurgie sont les polylactides et les polyglycolides.²⁶ Dans les conditions physiologiques normales, ils s'hydrolysent en produits de dégradation non toxiques (acide lactique et/ou acide glycolique), aisément métabolisés et éliminés par l'organisme sous forme de CO₂ et d'H₂O.

Par la suite nous nous intéresserons particulièrement à l'amidon (Chap. 4) et au chitosan (Chap. 3) comme polymères naturels.

3.b Monomères obtenus à partir de la biomasse

Deux types de sucres sont présents dans la biomasse. Les hexoses (sucres en C-6), dont le *D*-glucose est le plus abondant, et les pentoses (sucres en C-5), dont le *D*-xylose est le plus abondant.¹⁷

Dans la production industrielle, le glucose est le plus souvent obtenu par hydrolyse enzymatique d'amidon de maïs. Les Etats-Unis produisent à eux seuls 200 - 250 x 10⁹ tonnes de maïs par an. Cette quantité de maïs correspond en équivalent carbone aux deux tiers de la consommation actuelle pour la production des produits chimiques.¹⁷

Une autre source importante de glucose pourrait être la cellulose de bois.²⁷ L'amélioration des processus de récolte et de transformation de la cellulose pourrait en faire une source de glucose beaucoup moins chère que le maïs. A partir du glucose, un nombre important de « synthons » pour la chimie est envisageable (Schéma 1.2).

L'acide itaconique, objet des études menées dans cette thèse, en fait partie et constitue une plateforme particulièrement intéressante.

3.c Voies de polymérisation des biomonomères

Différentes voies de polymérisation des molécules renouvelables sont envisageables. Les monomères peuvent réagir :

- par **polycondensation**.
- par **polyaddition** et notamment par voie radicalaire.
- par **polymérisation par ouverture de cycle** (POC).

Les polymères de condensation sont obtenus à partir de molécules multifonctionnelles, réagissant entre elles selon les réactions classiques de condensation en chimie organique, c'est-à-dire donnant lieu à l'élimination de petites molécules telles que l'eau. Les principales fonctions réactives sont les fonctions

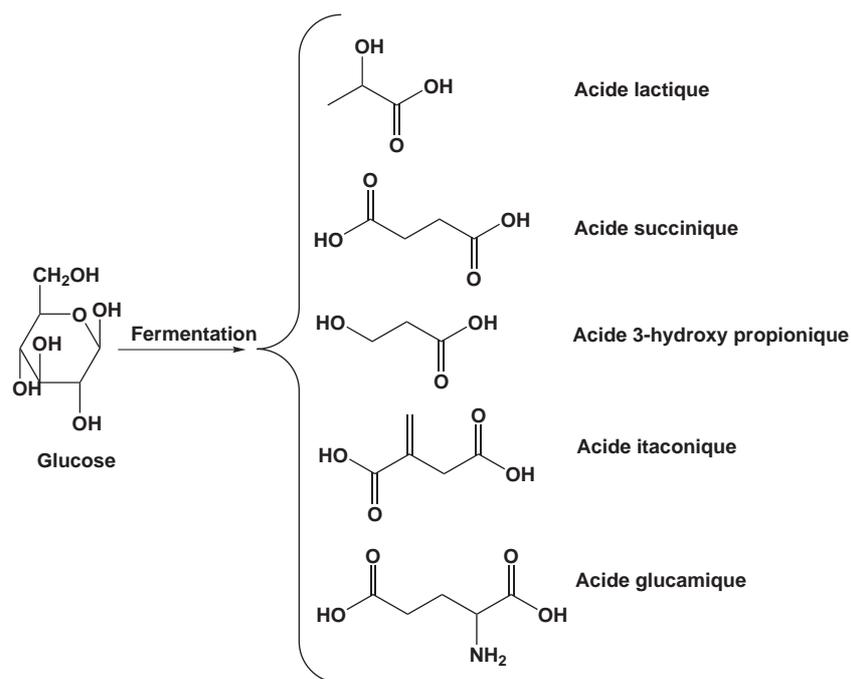


Schéma 1.2 – Produits importants obtenus par fermentation du glucose

acide et leurs dérivés, et les fonctions alcool ou les fonctions amine. Ainsi sont obtenus des polyesters et des polyamides²⁸ (Figure 1.1).

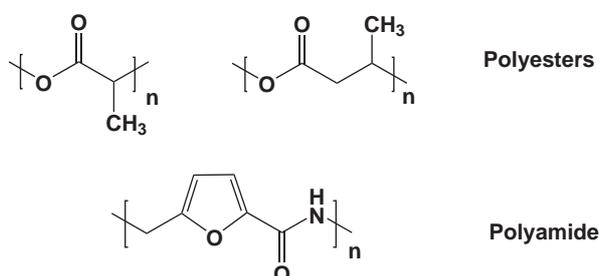


FIGURE 1.1 – Exemples de polymères obtenus par polycondensation.

Les polyuréthanes font exception à cette règle puisqu'ils se forment bien par addition d'un alcool sur un isocyanate, donc par réaction entre deux groupements fonctionnels, mais sans élimination de petites molécules (Schéma 1.3) alors qu'ils sont considérés comme des polyesters.

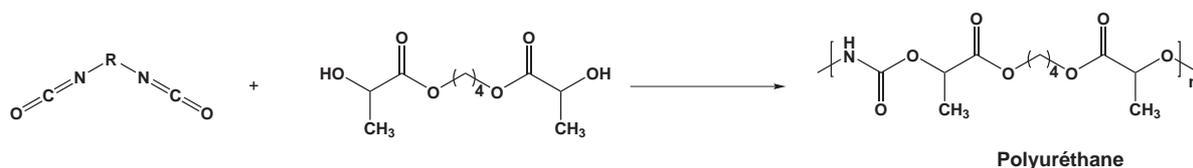
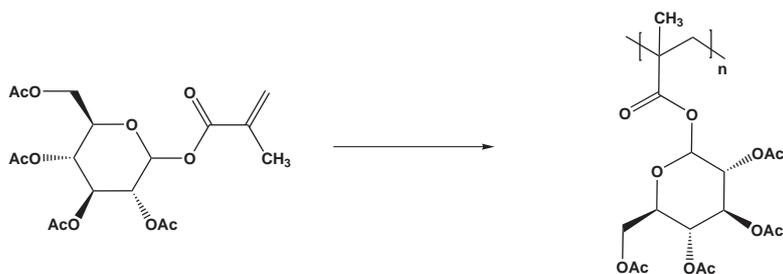
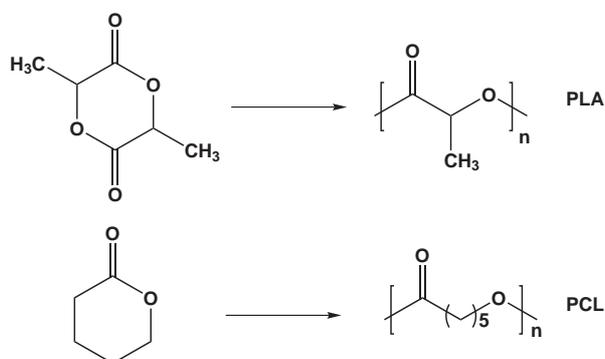


Schéma 1.3 – Exemples de formation de polyuréthane.

Les polymères obtenus par addition sont formés sans perte de petite molécule : l'unité de répétition a ici la même composition que le monomère. Dans la plupart des cas, ces monomères possèdent une double liaison carbone-carbone. Ces monomères peuvent être amenés à réagir entre eux pour former des polymères par conversion de leurs doubles liaisons en liaisons simples, saturées (Schéma 1.4).

Schéma 1.4 – Exemple de polyaddition d'un dérivé du glucose méthacrylé.⁶

Outre la polycondensation et la polyaddition, il existe la polymérisation par ouverture de cycle de monomères cycliques de type éthers, acétal, amide (lactame), ester (lactone) et siloxane. Cette méthode consiste à transformer un monomère cyclique en un polymère linéaire à l'aide d'un amorceur ionique. Les biopolymères les plus courants obtenus par POC sont les polylactides (obtenus par POC des lactides, dimères cycliques de l'acide lactique)²⁹ et le polycaprolactone (obtenu par POC de la ϵ -caprolactone)^{28, 30} (Schéma 1.5).

Schéma 1.5 – Polymérisation par ouverture de cycle du lactide et de la ϵ -caprolactone.

Contrairement à la polycondensation et la polymérisation par ouverture de cycle, la polymérisation radicalaire est une voie encore peu étudiée sur des molécules issues de ressources renouvelables.

Par la suite nous étudierons deux types de polymérisations avec des monomères dérivés de l'acide itaconique, la polymérisation radicalaire et la polycondensation.

B L'acide itaconique

1 Généralités

L'acide itaconique (AI), ou acide méthylène succinique, est une matière première renouvelable, découverte en 1837 par Baup en tant que produit de pyrolyse de l'acide citrique.³¹ Son nom trivial, proposé par Crasso qui a observé sa formation par décarboxylation de l'acide aconitique, est la métathèse¹ « d'aconitique ». L'AI est l'isomère de l'acide citraconique et de l'acide mesaconique, chacun pouvant être converti en son isomère par chauffage dans des conditions fortement basiques (Schéma 1.6).

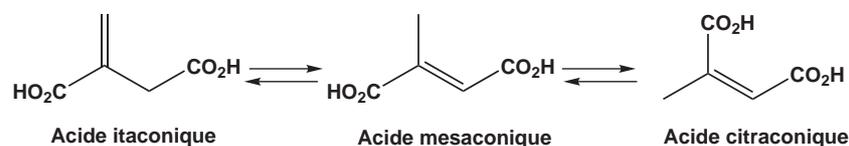


Schéma 1.6 – Interconversion entre l'acide itaconique et ses isomères.

2 Propriétés de l'acide itaconique

En milieu acide, neutre ou faiblement basique, l'AI est stable ; en solution aqueuse, il se présente sous forme de monoanion à des pH de 4 à 5 et sous forme de dianion à partir de pH 6 ($pK_a = 3,84$ et $5,55$).³² C'est une molécule polyfonctionnelle comprenant à la fois une fonction diacide succinique et une fonction acide acrylique. De par cette structure unique, l'acide et ses esters sont des monomères intéressants pour des applications dans les matériaux organiques, où ils pourraient remplacer des composés issus de la pétrochimie.

L'AI peut être considéré comme un analogue de l'acide méthacrylique conduisant à la même variété de polymères. L'AI n'est néanmoins pas utilisé en tant que monomère principal, probablement à cause de sa faible polymérisabilité et de son coût plus élevé.³³ Par contre, l'acide est stable au stockage et ne nécessite pas d'inhibiteur de polymérisation.

3 La toxicité de l'acide itaconique

L'AI est un composé considéré comme non dangereux. Il est conseillé d'appliquer les mêmes précautions que lors de l'utilisation d'acides. L'AI est non volatil à température ambiante, non inflammable et non explosif. Il est faiblement irritant en contact avec la peau et les yeux ; en revanche, il est nocif en cas d'ingestion. Lors de l'application d'une solution aqueuse d'AI à 10 % (pH 1,9) une irritation significative est observée seulement après 4 jours. De la même manière, cette solution provoque des gonflements ou

1. En linguistique, la métathèse est une modification phonétique de la famille des métaplasmes.

érythèmes moyens lorsqu'elle est placée dans l'oeil. L'AI est moins toxique que ses analogues, ce qui permet notamment l'application dans les polymères à visée alimentaire ou médicale^{34,35} comme le montrent les résultats de tests de toxicologie aiguë sur des rats (Tableau 1.2).

Tableau 1.2 – Toxicité de différents analogues de l'acide itaconique.

Composé	LD ₅₀ (mg/kg)	
	orale	intrapéritoénales
Acide itaconique	4000	450
Itaconate de monométhyle	3000	495
Itaconate de mono- <i>n</i> -butyle	4700	270
Acide acrylique	33,5	-
Acide méthacrylique	1060	-

4 Production de l'acide itaconique

L'AI est produit industriellement depuis 1955 par fermentation de mélasse ou de glucose issus de betteraves ou de cannes à sucre grâce à une moisissure du genre *Aspergillus* (*Aspergillus terreus*³⁶ ou *Aspergillus itaconicus*³⁷). Les enzymes de ces moisissures produisent de l'acide citrique à partir du cycle de Krebs pour donner d'abord l'acide cis-aconitique, puis l'acide itaconique (Schéma 1.7).

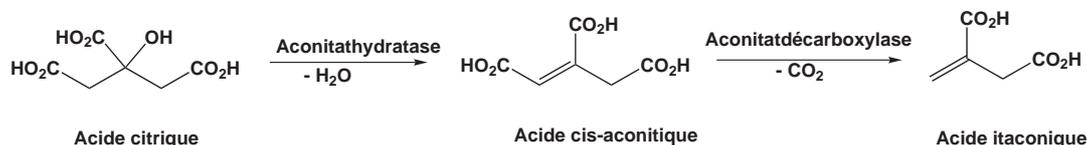


Schéma 1.7 – Production de l'acide itaconique à partir de l'acide citrique.

Le meilleur rendement en acide itaconique est obtenu avec du glucose ou du saccharose, matières premières assez chères. La production à partir d'autres sources comme l'amidon, les mélasses et les hydrolysats de sirop de maïs est également possible et moins onéreuse.³⁸ Pour obtenir des résultats reproductibles avec de forts rendements il est souvent nécessaire de prétraiter les mélasses pour enlever les impuretés qui ne peuvent pas être consommées par les microorganismes.

Des recherches sont menées pour obtenir la matière première à moindre coût, à partir d'amidon issu par exemple du sagoutier farinifère (*sagus farinifera*)³⁹ ou de maïs. A côté de cela, la recherche de nouveaux microorganismes de type *Ustalgo* et *Candida* et de meilleures conditions de fermentation est très importante pour essayer de rendre l'acide itaconique plus concurrentiel.⁴⁰ Des études sur la fermentation par voie sèche de l'acide itaconique sont également menées au sein de l'Université de Reims. Le potentiel de production de l'acide itaconique à partir de déchets de biomasse végétale est une alternative écologique.

Pour l'instant, l'acide itaconique est principalement utilisé en tant que co-monomère. Une utilisation en tant que synthon, impliquerait de parvenir à abaisser son coût de production de 1 - 4 \$/kg à 0,5 \$/kg pour être compétitif vis-à-vis des analogues issus de la pétrochimie¹⁶ (Tableau 1.3).

Tableau 1.3 – Prix de production de l'acide itaconique

Obtention	Prix
Fermentation de mélasses	4 \$/kg ³²
Synthèse à partir d'acide succinique	1,56 \$/kg ⁴¹
Prix pour être compétitif	0,5 \$/kg ¹⁶

5 Les applications de l'acide itaconique

L'AI est utilisé dans des plastiques, comme produit bioactif, dans l'agriculture, la pharmacie et la médecine. Dans l'industrie, l'AI est principalement utilisé en petite quantité en tant que comonomère pour améliorer les propriétés physiques de divers produits.³²

5.a Résines, latex, fibres

L'AI et ses esters sont d'excellents additifs pour la production de résines synthétiques, de résines échangeuses d'ions et de surfactants. Les résines ont une excellente résistance et flexibilité, et les revêtements sont imperméables avec un bon isolement électrique.⁴²

Les esters méthyliques, éthyliques ou vinyliques polymérisés d'AI sont utilisés comme plastiques, adhésifs élastomères et revêtements. Utilisé en tant que troisième monomère dans des fibres d'acrylonitrile, l'AI augmente le pouvoir tinctorial de ces fibres. Les latex styrène-butadiène (SBL)⁴³ contenant 1-5 % d'AI possèdent un pouvoir adhésif élevé et sont utilisés dans des supports de revêtements de sol, dans le couchage de papier, les enduits extérieures et les peintures pour métal.⁴⁴

L'AI peut également réagir avec l'acide acrylique ou méthacrylique et leurs esters pour donner des résines largement utilisées dans les peintures-émulsion (pour l'automobile ou les réfrigérateurs) ou le traitement du cuir. L'AI améliore l'adhésion, la couleur et la tenue des peintures face aux intempéries.⁴⁵

L'AI est aussi utilisé en tant que liant par exemple dans des latex acryliques appliqués aux non-tissés.⁴⁶ En petite quantité (< 2%) l'AI est utilisé dans les chlorure de polyvinylidène (CPVD), comme couche de revêtement du cellophane, du papier, et de films de polyéthylène téréphtalate employés dans l'emballage et la photographie.³²

Les polymères acryliques et méthacryliques contenant l'AI possèdent également une transparence et un lustre particulier ce qui les rend applicables pour des lentilles, des fausses gemmes et le plexiglas®.⁴⁷

5.b Détergents, nettoyants et autres produits

Les sels alcalins de l'homopolymère d'AI ont des propriétés détergentes et surfactantes.⁴⁸ Les copolymères d'acide acrylique et d'AI forment un agent chélatant macromoléculaire qui peut être utilisé pour le nettoyage de chauffe-eau et d'équipements réfrigérants en tant qu'anti-incrustant.⁴⁹

La réaction de l'AI avec des amines mène à des pyrrolidones *N*-substituées qui sont utilisées en tant

qu'épaississants, lubrifiants, dans les shampoings, les produits pharmaceutiques et les herbicides.

Les polymères contenant des monoesters de l'AI, de l'acide acrylique et des oxydes de métal possèdent une excellente dureté, résistance à la compression et durabilité, et sont utilisés dans les adhésifs ou plombages dentaires.⁵⁰

5.c Applications bioactives

Différents mono- et diesters de l'AI substitués possèdent des propriétés anti-inflammatoires et antalgiques.⁵¹ L'AI est aussi un précurseur pour de nombreuses pyrrolidin-2-ones, employées par exemple dans la synthèse d'antiviraux.⁵² Certains monoesters de l'AI ont aussi été testés en tant que facteur de croissance dans les plantes.⁵³

6 L'avenir de l'acide itaconique

Parmi tous les intermédiaires accessibles par biotransformation, douze candidats prioritaires à l'utilisation à grande échelle ont été retenus par le Département américain de l'énergie (DOE) en 2004⁵⁴ (Figure 1.2).

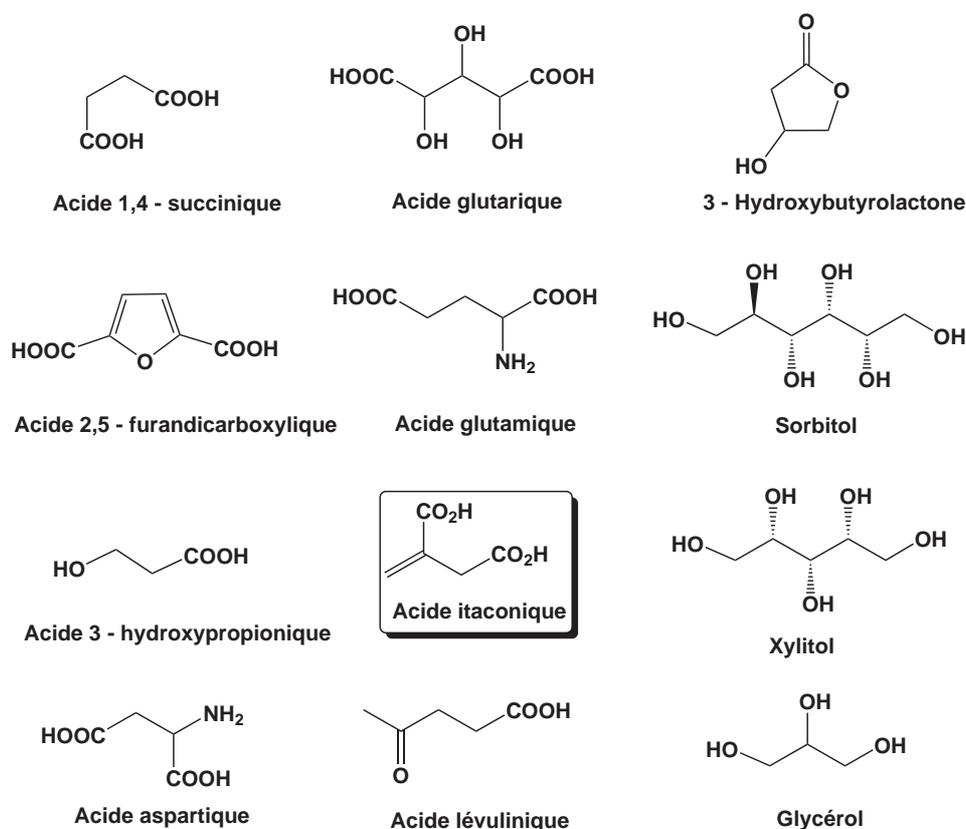


FIGURE 1.2 – Les 12 biomolécules de l'avenir choisies par le Département américain de l'énergie.

L'acide itaconique fait partie de ces composés d'avenir issus de la biomasse. Ces douze synthons sont

issus de sucres et peuvent être transformés en une grande variété de composés chimiques ou matériaux « verts ». On entend par là des molécules possédant de nombreux groupements fonctionnels, donnant ainsi la possibilité de les transformer en de multiples produits. Les applications industrielles de ces 12 composés sont présentées dans la figure 1.2 et le tableau 1.4.

Tableau 1.4 – Le top 12 des plate-formes de l'avenir.

Composé	Demande (en kg/an)	Applications
acides 1,4-succinique, fumarique et malique	15 mrd	produits pharmaceutiques et alimentaires, surfactants, détergents
acide 2,5-furane dicarboxylique	16 mrd	remplacement de PET et PBT, nouveaux matériaux nylon
acide 3-hydroxy propionique	0,9 mrd	production d'acrylates
acide aspartique	0,5 mrd	acide acrylique (AA), 1,3-propanediol, acrylamide
acide glutarique	4 mrd	détergents, surfactants, polyesters
acide glutamique	1,7 mrd	nouveaux monomères, exhausteur de goût
acide itaconique	0,8 mrd	copolymères d'AA, systèmes styrène butadiène
acide lévulinique	14 mrd	herbicides, nouveaux polymères, acryliques, résines polycarbonates
3-hydroxybutyrolactone	-	produits pharmaceutiques, solvants
glycérol	0,21 mrd	mousse synthétique, produits pharmaceutiques, alimentaires et cosmétiques, production de nitroglycérine
sorbitol	0,27 mrd	produits alimentaires et pharmaceutiques, tensioactifs
xylitol/arabinitol	1,6 mrd	produits alimentaires, résines polyesters

C La réactivité de l'acide itaconique

De par sa structure unique l'AI peut être utilisé dans de nombreuses réactions d'addition, d'estérification et de polymérisation. La chimie basique de l'acide itaconique ressemble à celle de l'acide maléique et de l'acide succinique (Schéma 1.8).¹⁷

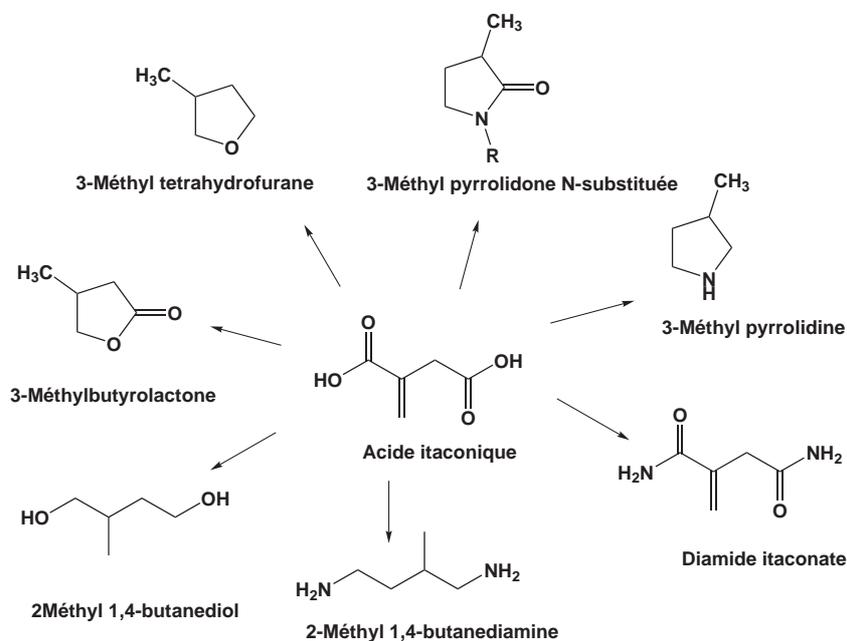


Schéma 1.8 – Produits ou intermédiaires dérivés de l'acide itaconique.

1 Réactivité générale

1.a Isomérisation

L'isomérisation de l'acide itaconique est extrêmement lente en solution aqueuse, jusqu'à des températures de l'ordre de 100 °C. Néanmoins, à des températures plus élevées ou en milieu fortement basique, l'acide itaconique s'isomérisé en passant par l'espèce **A** (Schéma 1.9).⁵⁵

A l'équilibre on observe 69 % de l'acide mésaconique, 16 % de l'acide itaconique et 15 % de l'acide citraconique.

1.b Réactions engageant le groupement carboxylique

L'estérification acido-catalysée de l'acide itaconique est bien connue et donne de bons rendements. L'estérification a lieu plus rapidement du côté de l'acide non conjugué. Dans des réactions avec l'anhydride itaconique, le même monoester est obtenu (Schéma 1.10).⁵⁶

Les diesters peuvent également être préparés à partir de sels et d'halogénoalkanes ou de sulfate de

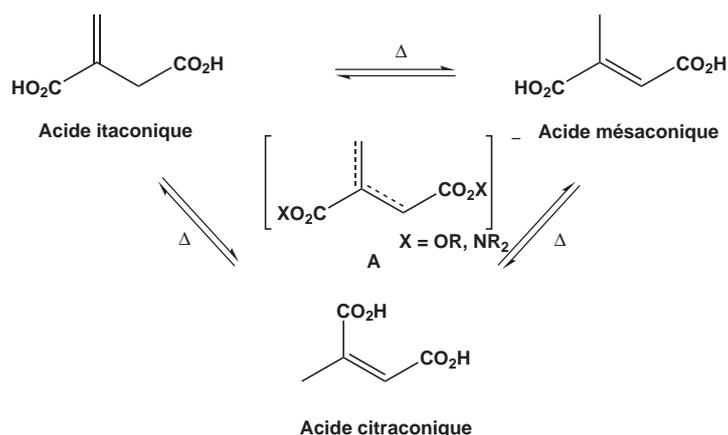


Schéma 1.9 – Isomères de l'acide itaconique en chauffant.

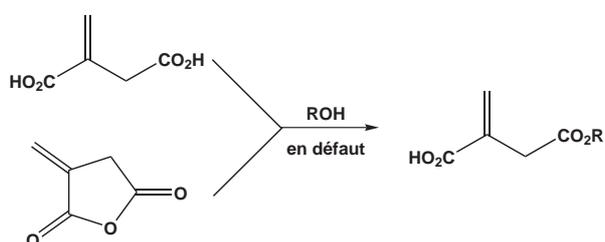


Schéma 1.10 – Monoester de l'acide itaconique et de l'anhydride itaconique

diméthyle, même si la présence de base dans ce cas peut causer des isomérisations. L'anhydride itaconique est obtenu par réaction de l'acide itaconique avec l'anhydride acétique,⁵⁷ le chlorure d'acétyle, le chlorure de thionyle ou le pentoxyde de phosphore.

1.c Réactions engageant la double liaison

L'acide itaconique et ses dérivés peuvent facilement être réduits en acide méthylsuccinique ou ses dérivés par hydrogénation catalytique.⁵⁸ Ils peuvent également être oxydés en acide itatartarique qui peut être lactonisé en acide 3-hydroxyparaconique.⁵⁹ Les chlorures ou bromures réagissent avec l'acide itaconique en formant de dérivés 2-halométhylsucciniques, facilement transformés en lactones insaturées.⁶⁰ Les réactifs nucléophiles tels que les thiols, s'additionnent en présence de carbonate de potassium sur la double liaison pour former des thioéthers avec des rendements de 70 à 80 %.⁶¹ Les réactions avec les amines, qui nous intéressent particulièrement, seront traitées ultérieurement (cf. Réactivité avec les amines) (Schéma 1.11).

2 Polymérisation

La plupart des techniques de polymérisation classiques a été appliquée aux dérivés itaconiques. Les esters peuvent être polymérisés en masse, en solution ou en émulsion (Schéma 1.12).

L'homopolymérisation de l'acide itaconique en solution aqueuse fortement acide avec du persulfate

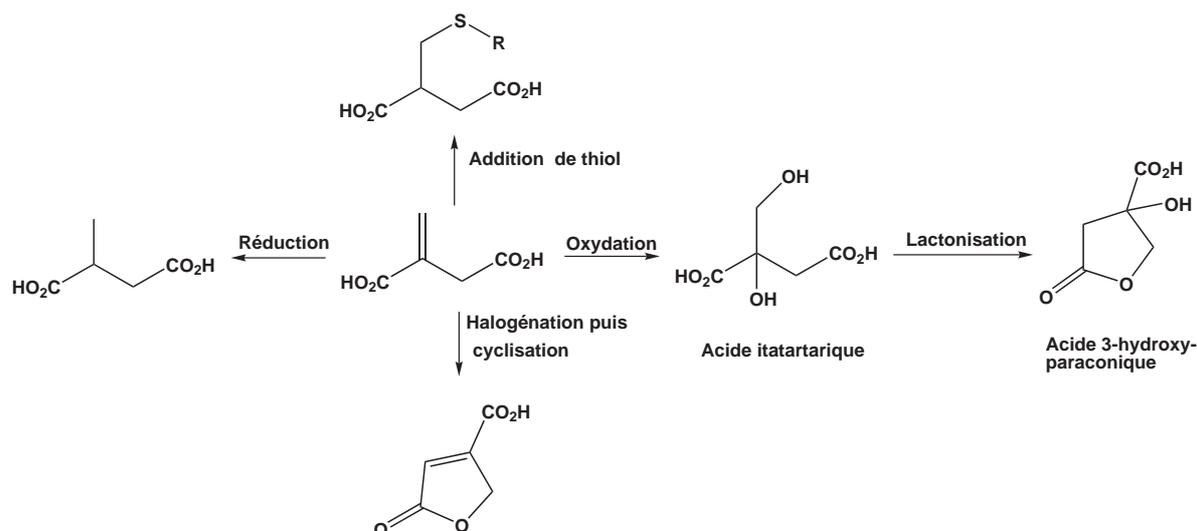


Schéma 1.11 – Réactions sur la double liaison de l'acide itaconique.

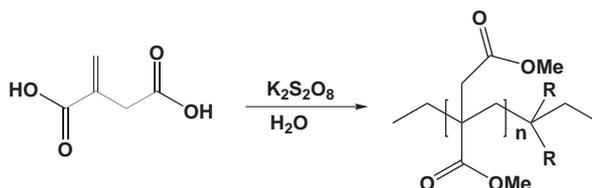


Schéma 1.12 – Poly(acide itaconique ester méthylique).

de potassium comme amorceur a déjà été réalisée par Marvel et Shepherd en 1959.⁶² Plus tard, Nagai et Yoshida⁶³ ont démontré qu'il est aussi possible de le faire polymériser à des pH supérieurs à 7, mais la vitesse de polymérisation diminue avec l'augmentation du pH pour atteindre zéro à pH = 12,5. Ceci est dû à la différence de polymérisabilité dans l'eau entre les différentes espèces découlant des équilibres acido-basique de l'acide itaconique. L'acide itaconique non-dissocié et le monoanion polymérisent à la même vitesse, alors que le dianion présent aux forts pH ne polymérise pratiquement pas, du fait de la répulsion entre anions.

En outre, la formation de radicaux stables, incapables de débiter une polymérisation, et une interaction non désirée entre l'amorceur ($K_2S_2O_8$) et le monoanion dérivé de l'acide itaconique font que la conversion du monomère reste faible.

A des températures de polymérisation entre 50 et 70 °C, des réactions secondaires sont observées ce qui fait qu'on ne retrouve pas le motif escompté d'une polymérisation vinylique. Braun et El Sayed⁶⁴ ont proposé un mécanisme de polymérisation de l'acide itaconique dans les solutions aqueuses (Schéma 1.13). Ce problème n'intervient pas à des températures de 20 à 30 °C où l'on obtient bien des polymères avec le motif de l'acide itaconique.

De manière générale, la vitesse de polymérisation de l'acide itaconique est plus faible que celle des dérivés acryliques et méthacryliques correspondants. A côté d'un effet purement stérique dû à l'encombrement supplémentaire qu'il occasionne, le groupement acide carboxylique non-conjugué nuit également à la stabilité des radicaux car une décarboxylation radicalaire parasite peut se produire. Le radical carboxyle généré est très réactif, et peut donc conduire à des réactions de terminaison non désirées nuisant à la polymérisation.

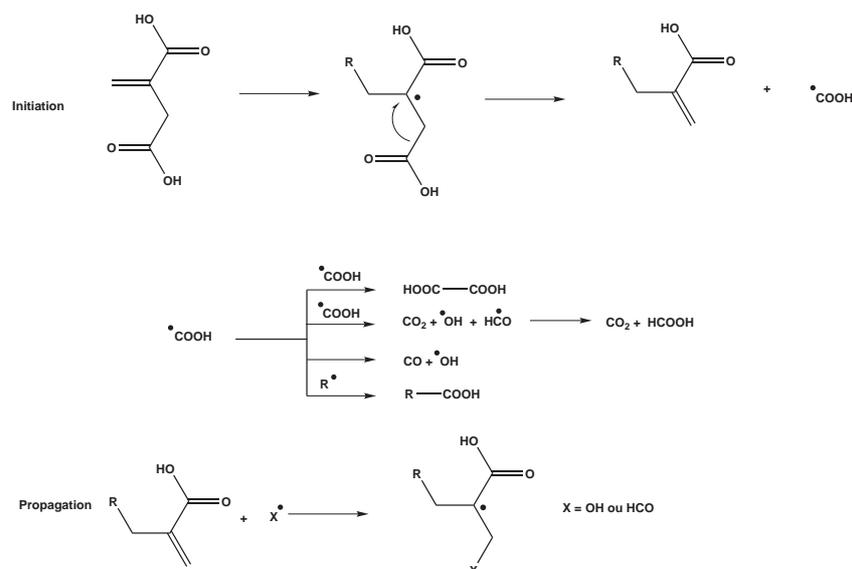


Schéma 1.13 – Mécanisme de polymérisation de l'acide itaconique en solution aqueuse proposé par Braun et El Sayed et réactions de terminaisons parasites

Les esters itaconiques peuvent également être polymérisés, le plus souvent dans des solvants organiques avec l'AIBN en masse ou avec le persulfate de potassium en émulsion. Là encore, les vitesses de polymérisation observées sont inférieures à celles des analogues méthacryliques ou de molécules de plus faible poids moléculaire. Les explications avancées sont d'une part l'encombrement stérique des radicaux formés et d'autre part une plus grande viscosité du milieu réactionnel, l'un et l'autre favorisant les réactions de terminaison.⁶⁵ Soulignons enfin que les encombrements respectifs de chacun des esters exercent une action totalement opposée sur la polymérisation comme le montre le schéma 1.14.

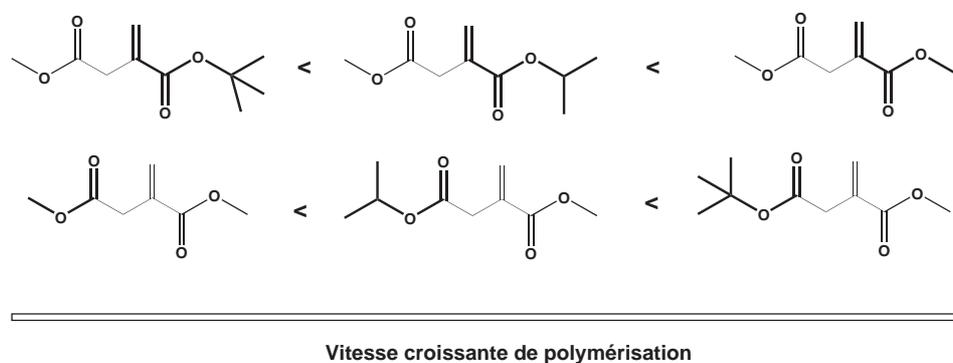


Schéma 1.14 – Effet du volume de l'ester sur la vitesse de polymérisation.

3 Réactivité avec les amines

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes essentiellement intéressés à la réactivité de l'acide itaconique avec les amines, pour la formation des pyrrolidones. La préparation de pyrrolidin-2-ones fonctionnalisées en position 4 à partir de l'AI est connue depuis l'étude de Gottlieb de la réaction de l'aniline avec l'AI en 1851⁶⁶ (Schéma 1.15).

Depuis, un grand nombre de pyrrolidin-2-ones *N*-substituées a été synthétisé notamment par Pay-

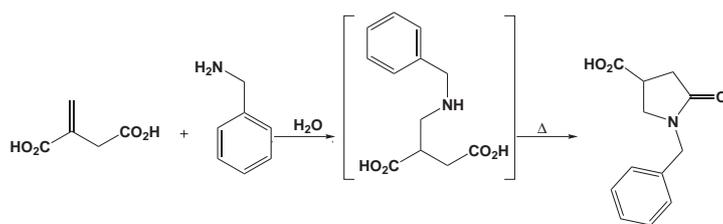


Schéma 1.15 – Réaction de l'acide itaconique avec la benzylamine

tash,⁶⁷ à partir d'AI et d'amines primaires aromatiques ou aliphatiques. La synthèse se fait par chauffage à reflux des deux substrats en solution aqueuse pour donner des rendements typiques de 70-90%. D'après Tate,⁵⁶ la réaction se fait par addition de Michael de l'amine primaire sur la double liaison, suivie d'une cyclisation plus lente. Les mono- et diesters de l'AI réagissent de la même manière pour donner des 4-alkoxycarbonylpyrrolidin-2-ones⁶⁸.

Nous nous sommes intéressés à deux types de pyrrolidones :

- la 4-méthoxycarbonylpyrrolidin-2-one.
- les pyrrolidones bis-fonctionnalisées.

3.a La 4-méthoxycarbonylpyrrolidin-2-one

Pour l'obtention de pyrrolidones non-substituées à l'azote par la réaction des esters itaconiques avec de l'ammoniac, différents produits sont possibles. D'après Stosius,⁶⁹ en présence d'ammoniac liquide ou en solution alcoolique, il y a addition de Michael sur la double liaison, suivie d'une cyclisation spontanée qui ne permet pas l'isolement du produit intermédiaire. Par contre, en chauffant la solution en présence d'ammoniac éthanolique, il y a (1) isomérisation de l'itaconate en ester citraconique, (2) addition d'ammoniac sur la double liaison, (3) transformation des esters en amides et finalement (4) formation de l'imide. Dans des travaux plus récents de Felluga,⁷⁰ l'intermédiaire de l'addition conjuguée de Michael a pu être détecté par analyse ¹H RMN lors de la réaction de l'itaconate de diméthyle avec l'iso-propylamine. La 4-méthoxycarbonylpyrrolidin-2-one a été synthétisée avec un mélange de triéthylamine et de chlorure d'ammonium comme source d'ammoniac (Schéma 1.16).

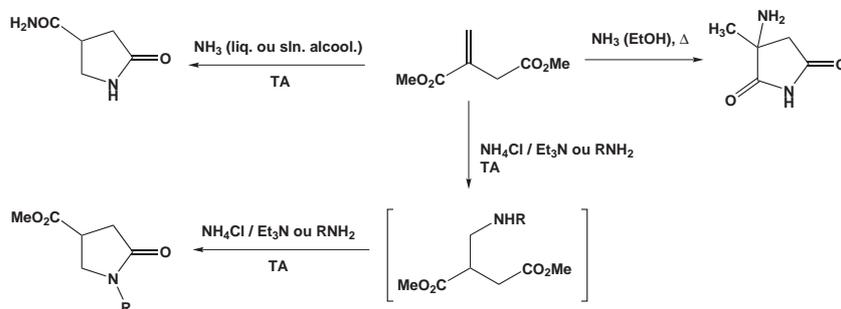


Schéma 1.16 – Réactivité de l'itaconate de diméthyle avec l'ammoniac dans la littérature.

Un brevet⁷¹ sur la production de 4-méthoxycarbonyl pyrrolidine-2-thione prétend utiliser la méthode de Paytash sans préciser la source d'ammoniac utilisée. D'après Tate³³ le traitement de l'itaconate avec l'ammoniaque ou avec l'ammoniac dans du méthanol mène à la 4-carboxamide pyrrolidin-2-one.

Un grand nombre de composés contenant des pyrrolidin-2-ones présentent des activités biologiques et pharmacologiques intéressantes. Elles sont par exemple utilisées comme psychotrope^{72, 73} ou contre l'hypertension.⁷⁴ Pour ces applications, les composés doivent être énantiopurs. Arvanitis et al.⁷⁵ ont obtenu des pyrrolidones non *N*-substituées en séparant les diastéréoisomères *N*-substituées par un groupement benzylique chiral, qui possèdent une solubilité différente dans le méthanol saturé en NH_4Cl (Schéma 1.17).

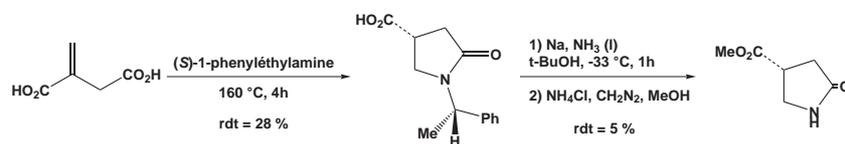


Schéma 1.17 – Obtention d'une pyrrolidone énantiopure.

Felluga et al.⁷⁰ y sont parvenus par résolution enzymatique (Schéma 1.18). Ils ont synthétisé toute une gamme de pyrrolidones, dont deux nous intéressent particulièrement ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

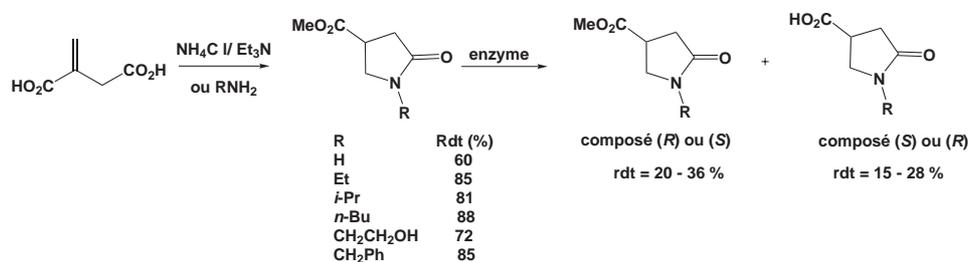


Schéma 1.18 – Obtention d'une pyrrolidone énantiopure par résolution enzymatique.

Morimoto et al. ont réalisé la résolution *via* formation de sels diastéréomères.⁷⁶ La réduction des 4-alkoxy-pyrrolidines par LiAlH_4 conduit à des hydroxyméthylpyrrolidones^{66, 77, 78} (Schéma 1.19). Ces pyrrolidines sont des intermédiaires pour la synthèse de produits biologiquement actifs.

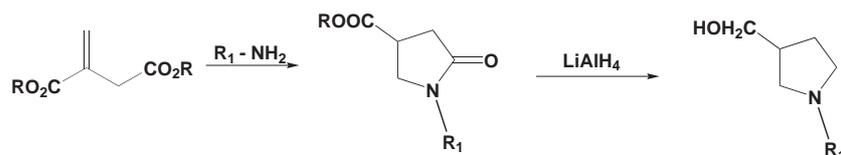


Schéma 1.19 – Obtention de pyrrolidines à partir de l'acide itaconique.

3.b Les pyrrolidones bis-fonctionnalisées

L'itaconate de diméthyle réagit facilement avec des aminoalcool ou des diamines pour former des pyrrolidones bis-fonctionnalisées.⁷⁹ L'alcool peut par la suite être converti en un grand nombre de dérivés (Schéma 1.20).

Par réaction avec une diamine, des bis-pyrrolidones peuvent être obtenues.

Dans la littérature des brevets, on trouve différentes applications de pyrrolidones bis-fonctionnalisées. Elles sont utilisées pour leurs propriétés hydrophiles et hygroscopiques et leur capacité à réticuler grâce

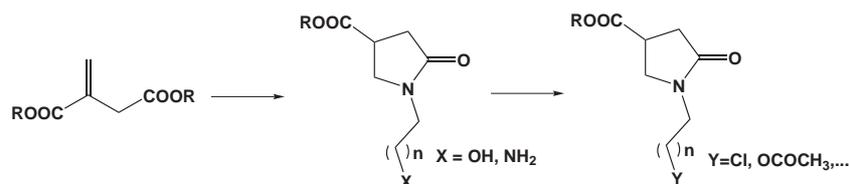


Schéma 1.20 – Formation de pyrrolidones bis-fonctionnalisées.

aux deux fonctions greffées sur le squelette pyrrolidone. De plus, un grand nombre de dérivés avec des chaînes variables sont imaginables. D'après Pfizer⁸⁰ les sels alcalins de ces pyrrolidones sont utiles en tant qu'humectants, en particulier dans des formulations de cosmétiques et de produits pharmaceutiques tropicaux. On les retrouve aussi en tant qu'additifs dans des liquides hydrauliques,⁸¹ en tant que stabilisants d'enzymes ou agents blanchissant, dans des composés détergents,⁸² ou encore comme agents plastifiants⁸³ (Figure 1.3).

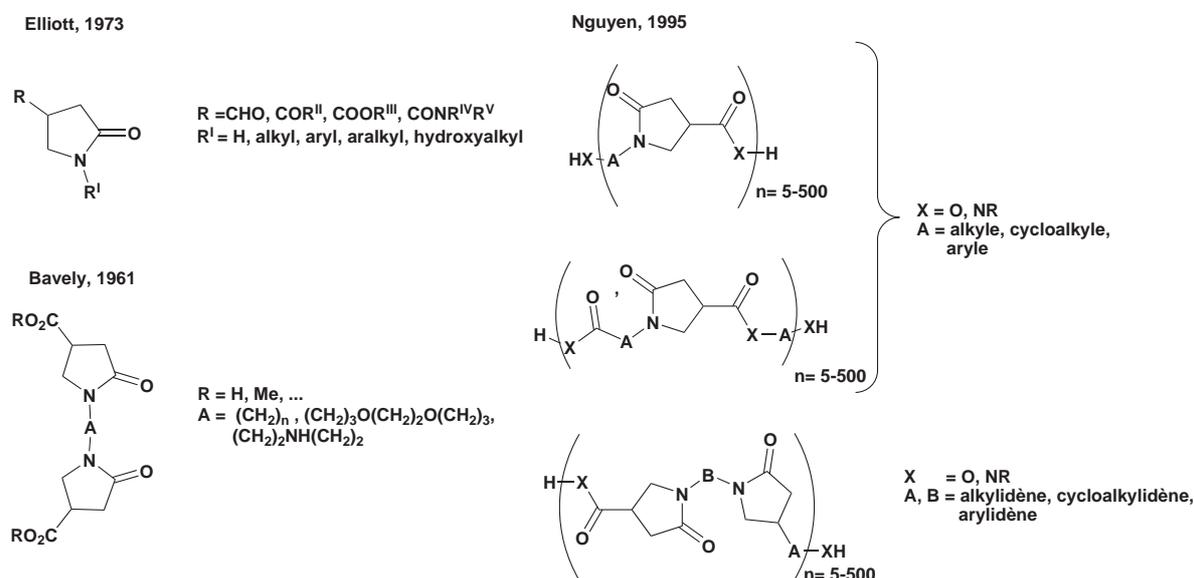


FIGURE 1.3 – Pyrrolidones et polycondensats connus dans la littérature-brevet.

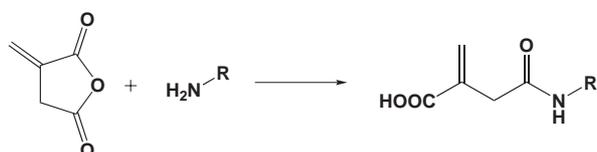
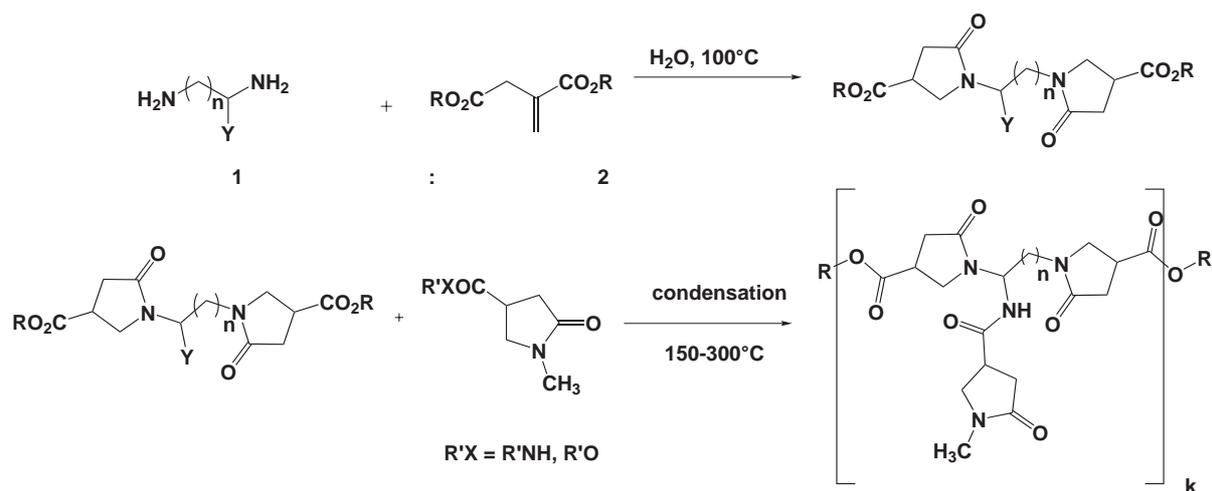
3.c Polymères à partir des pyrrolidones

Les pyrrolidones bis-fonctionnalisées sont capables de polycondenser.^{82,84} Souvent on retrouve des réactions avec l'éthylène glycol ou des amines ou polyamines (cf. Figure 1.3). De la même manière, il est possible d'obtenir des polymères très ramifiés⁸⁵ (Schéma 1.21).

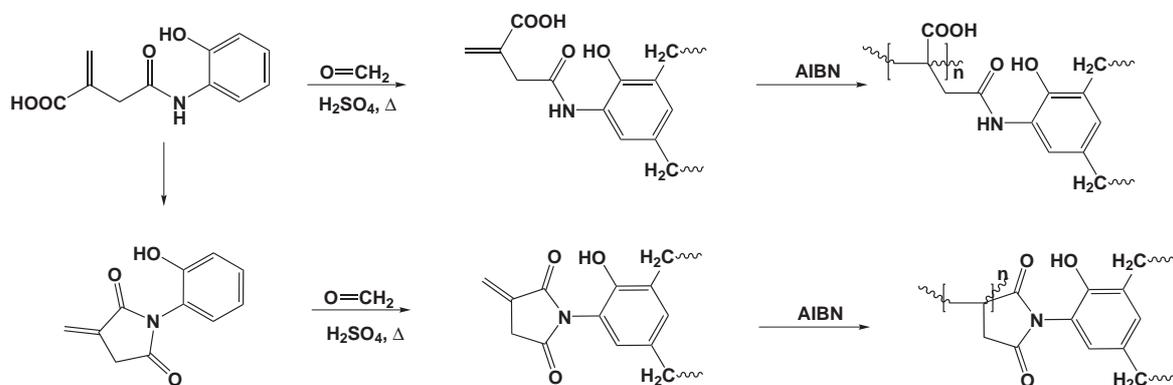
Même si différents exemples sont décrits dans les brevets, l'étude approfondie de ces polycondensations, n'a d'après nos recherches, pas encore été réalisée.

3.d Réaction de l'anhydride itaconique avec les amines

L'anhydride itaconique forme des amides par réaction douce avec les amines (Schéma 1.22).^{86,87}



Dans le cas d'amines aromatiques, elle peuvent cycliser pour donner des itaconimides. Les amides et les itaconimides obtenus sont polycondensés avec le formaldéhyde en milieu acide et peuvent ensuite polymérisés avec de l'AIBN^{88, 89} (Schéma 1.23).



D Le projet

L'acide itaconique est un diacide organique insaturé obtenu par fermentation d'hexoses à l'aide de moisissures de type *Aspergillus terreus* ou *Aspergillus itaconus*. Grâce à son origine renouvelable, sa réactivité multiple et les avancées faites dans sa production biotechnologique à faible coût, l'acide itaconique a été classé dans les 12 biomolécules de l'avenir par le Department of Energy des Etats-Unis. En raison de son insaturation, les esters d'acide itaconique polymérisent très facilement et sont à ce titre largement utilisés dans les industries des plastiques synthétiques, de la détergence et dans la préparation d'adhésifs. Par ailleurs, l'acide itaconique réagit avec les amines primaires pour donner des pyrrolidones fonctionnalisées en position 4 par un groupement carboxyle ou, partant du diester méthylique, par un groupement méthoxycarboxyle. Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes particulièrement intéressés à cette réactivité pour la synthèse de trois types de pyrrolidones :

- des vinylpyrrolidones.
- des pyrrolidones substituées.
- des bis-pyrrolidones. (Schéma 1.24)

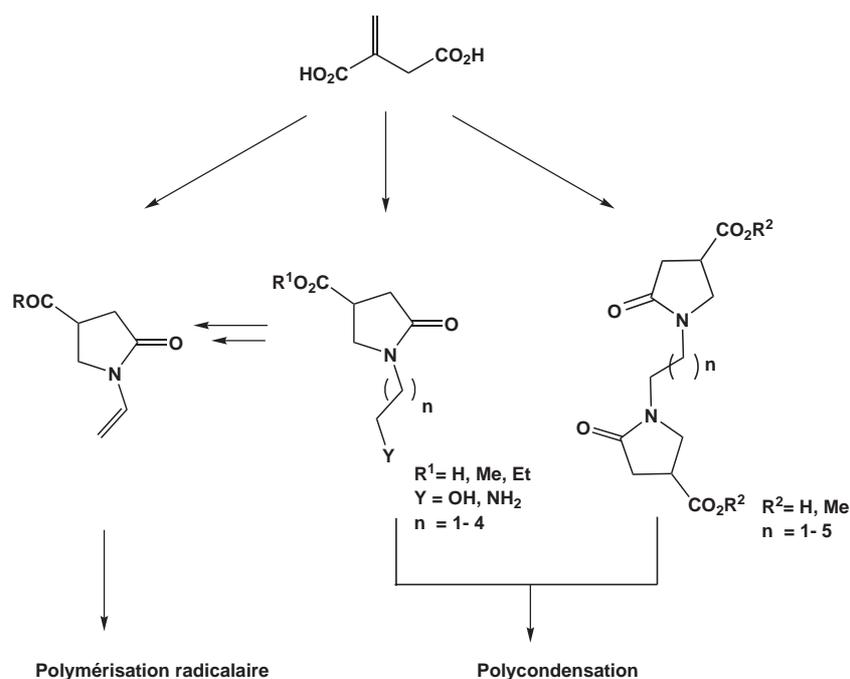


Schéma 1.24 – Le projet de thèse.

La vinylpyrrolidone, obtenue soit par vinylation d'une pyrrolidone non fonctionnalisée sur l'azote, soit par déshydratation d'une *N*-hydroxyéthylpyrrolidone, pourra ensuite être engagée dans des polymérisations radicalaires. Dans la synthèse de ces monomères nous chercherons notamment à améliorer le rendement de la synthèse de la 4-méthoxycarboxylpyrrolidin-2-one déjà décrite dans la littérature.

Les pyrrolidones bis-substituées et les bis-pyrrolidones devraient être faciles d'accès. D'après la littérature leur polycondensation n'a pas encore été étudiée précisément. Les polycondensats obtenus seront appliqués dans des formulations avec des biopolymères pour la formation de plastiques biodégradables. Dans tout ce travail nous avons travaillé sur des composés racémiques.

Les deux voies d'application des pyrrolidones dérivées de l'acide itaconique, constituent un travail exploratoire dans des domaines assez différents. Elles s'inscrivent dans une démarche globale de valorisation des agroressources.

Chapitre 2

Synthèse des monomères



A Synthèse de 4-alkoxycarbonyl-*N*-vinylpyrrolidin-2-ones (ACVP)

La 4-alkoxycarbonyl-*N*-vinylpyrrolidin-2-one est un monomère qui n'a, d'après nos recherches bibliographiques, pas encore été préparé. Pour l'obtenir nous avons mis au point une synthèse en trois étapes à partir de l'AI (Schéma 2.1). La vinylpyrrolidone peut être obtenue par vinylation pallado-catalysée de l'azote de la 4-alkoxycarbonyl pyrrolidin-2-one, elle-même préparée à partir de l'itaconate de dialcyle.

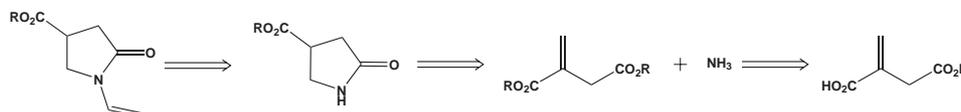


Schéma 2.1 – Rétrosynthèse de la ACVP.

1 Stratégie de synthèse

Dans un premier temps nous avons réalisé la synthèse d'une *N*-vinylpyrrolidone fonctionnalisée en position 4. D'après la littérature différentes stratégies ont été envisagées (Schéma 2.2).

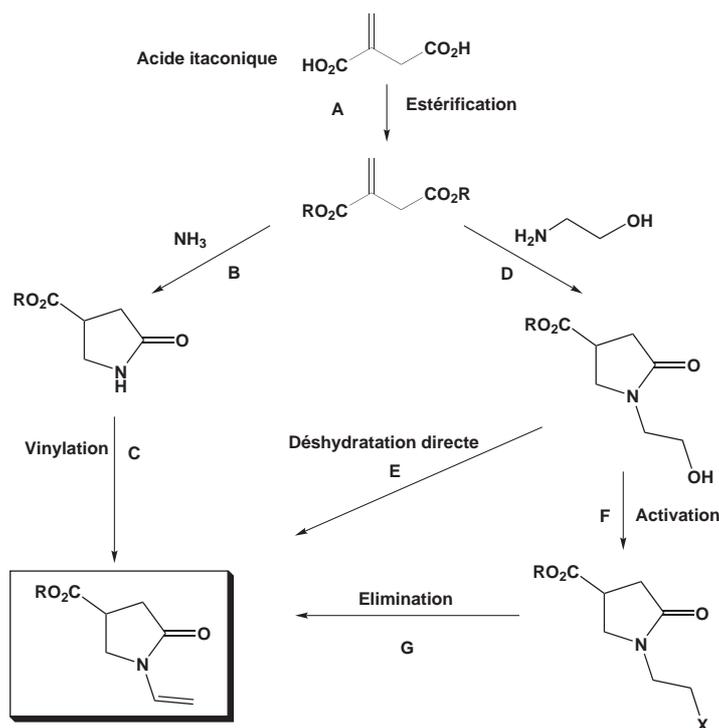


Schéma 2.2 – Stratégies envisagées pour la synthèse d'une ACVP.

1. La synthèse d'une pyrrolidone¹ non-fonctionnalisée sur l'azote.
2. Le passage par une *N*-hydroxyéthyl pyrrolidone, capable d'être d'activée et/ou déshydratée.

Comme présenté dans le chapitre précédent (cf. Chapitre I, Réactivité de l'acide itaconique), l'étape d'estérification **A**⁵⁶ est bien connue et donne de bons rendements. L'étape **B**, conduisant à la pyrrolidone

1. pyrrolidin-2-one = pyrrolidone

a plusieurs fois été évoquée dans des revues, mais il n'en existe qu'un exemple dans la littérature récente avec la partie expérimentale correspondante.⁷⁰

La vinylation **C** peut être envisagée de différentes manières, si l'on se réfère à la pyrrolidone non fonctionnalisée. La vinylation directe de la 2-pyrrolidone au moyen d'acétylures de potassium a d'abord été réalisée par Reppe⁹⁰ puis a été améliorée en utilisant comme catalyseurs des métaux alcalins et des oligomères de diols.^{91,92} Elle peut également être effectuée *via* un dérivé vinylique (butylvinyléther, acétate de vinyle) en présence d'un catalyseur au palladium.^{7,93} La *N*-(2-hydroxyéthyl)-pyrrolidone a aussi été préparée par une méthode indirecte (**D**, cf. chapitre I, Réactivité de l'acide itaconique).^{70,82} A partir du groupement hydroxyéthyle, différents exemples de déshydratation catalytique **E** en groupement vinylique existent. D'après Kanetaka *et al.*,⁸ la *N*-hydroxyéthylpyrrolidone peut être déshydratée en *N*-vinylpyrrolidone (NVP) en présence d'oxydes métalliques, à 400 °C à pression atmosphérique. Shimasaki *et al.*⁹⁴ réalisent la même réaction avec des catalyseurs de type « oxyde de métal alcalin-*SiO*₂ » en phase gazeuse.

Afin de travailler dans des conditions plus douces (**F**, **G**), la *N*-(2-hydroxyéthyl)-pyrrolidone peut aussi être activée par des groupements tels que les halogénures,⁹⁵⁻⁹⁷ l'acétate,^{98,99} le xanthate,¹⁰⁰⁻¹⁰² le tosylate¹⁰³ ou le mésylate.¹⁰⁴

Nous avons expérimenté toutes ces méthodes pour déterminer la meilleure voie d'obtention de la 4-méthoxycarbonyl *N*-vinylpyrrolidin-2-one.

2 Synthèse de la 4-méthoxycarbonyl pyrrolidin-2-one (MCP)

2.a Synthèse d'esters itaconiques

L'AI **1** est estérifié dans les conditions de Fischer en présence d'une quantité catalytique d'acide, dans l'alcool souhaité, à reflux pendant 16 heures. Différents acides ont été testés pour trouver le mieux adapté. Les résultats de ces tests sont présentés dans le tableau 2.1. Les conditions testées conduisent à de bons rendements.

Tableau 2.1 – Différents acides testés pour l'estérification de l'AI

Entrée	Alcool (R)	Catalyseur (Qté en éq.)	Rendement (en %)
1	Me	H ₂ SO ₄ (0,1)	75
2	Me	APTS (0,1)	85
3	Me	HCl (0,1)	70
4	Et	H ₂ SO ₄ (0,1)	75
5	Et	H ₂ SO ₄ (0,33)	89
6	Et	APTS (0,1)	84
7	Et	HCl (0,1)	76

L'acide sulfurique ajouté à hauteur de 0,1 équivalent, (entrées 1 et 4) et l'acide chlorhydriques (entrées 3 et 7) conduisent à des résultats légèrement inférieurs (de l'ordre de 75 %) à ceux obtenus avec l'acide *para*-toluène sulfonique (entrées 2 et 6). Par la suite, la méthode utilisant l'acide paratoluènesulfonique a été privilégiée pour la formation des esters méthyliques et éthyliques. Le produit est obtenu pur, par simple extraction. En outre, de bons rendements (de l'ordre de 85 %) ont été obtenus avec cette méthode lors du « scale up » (100 g). L'huile obtenue est stockée en présence d'hydroquinone pour éviter la polymérisation « spontanée » de l'ester.

2.b Formation de la pyrrolidone non substituée

La formation de la pyrrolidone se fait par cyclisation en présence d'ammoniac à température ambiante (Tableau 2.2).

Tableau 2.2 – Formation de pyrrolidones en présence d'ammoniac.

AI 1 : R = H
DMI 2 : R = Me
DEI 3 : R = Et

MCP 4 : R' = OMe
CAP 5 : R' = NH₂
ECP 6 : R' = OEt

Entrée	Substrat	Réactif (éq.)	Temps	Conversion ^a (%)	Rendement (%)		
					4	5	6
1	1	NH ₃ (g) ^b	29 h	100	- ^c	-	-
2	2	Et ₃ N (16), NH ₄ Cl (16)	4 j	80	21	-	-
3	2	NH ₃ (g) ^b	16 h	100	44	50	-
4	2	NH ₃ (g) ^b	36 h	100	24	65	-
5	2	NH ₃ (g) ^b	56 h	100	-	95	-
6	2	NH ₃ (g) ^d	36 h	100	-	95	-
7	2	NH ₃ (aq) ^e (1,1)	36 h	100	-	60	-
8	3	Et ₃ N (16), NH ₄ Cl (16)	4 j	60	- ^f	-	-
9	3	NH ₃ (g) ^b	36 h	75	-	34	40
10	3	NH ₃ (g) ^b	56 h	100	-	55	30
11	3	NH ₃ (aq) ^e (1,1)	36 h	100	-	80	-

Notes : a : l'avancement de la réaction a été suivi par CPG, b : 0,3 bar pendant 15 min ; c : formation d'itaconate d'ammonium ; d : 0,3 bar pendant 3 h ; e : réaction dans l'eau sans MeOH ; f : aucune trace des produits.

La réaction directe de l'acide itaconique avec l'ammoniac conduit uniquement au sel d'ammonium (entrée 1). La synthèse avec NH₄Cl (16 éq.) en présence de Et₃N (16 éq.) a déjà été décrite par Felluga *et al.* avec un rendement de 60 % après 40 h.⁷⁰ Malgré de nombreux essais, ce résultat n'a pas pu être reproduit et seuls 21 % du produit ont été obtenus après 4 jours de réaction (entrée 2). Une très bonne conversion est obtenue (80 %), mais de nombreux sous-produits sont également formés. De plus, cette méthode s'est avérée infructueuse avec l'itaconate de diéthyle **3** (entrée 8). En présence d'ammoniac gazeux, le temps de réaction s'avère être crucial : une durée réactionnelle prolongée conduit en effet à la formation du carboxamide **5**, aussi bien à partir du DMI **3** (entrées 3,4 et 5) que du DEI **3** (entrées 9 et 10). Cette méthode permet cependant d'obtenir la MCP **4** avec un meilleur rendement (44 %, entrée 3). De même, l'augmentation du temps de barbotage de l'ammoniac conduit à la formation exclusive de ce

même carboxamide **5** (entrée 5). L'augmentation de la durée réactionnelle ou de la quantité d'ammoniac présente dans le milieu favorise donc la formation du carboxamide **5**.

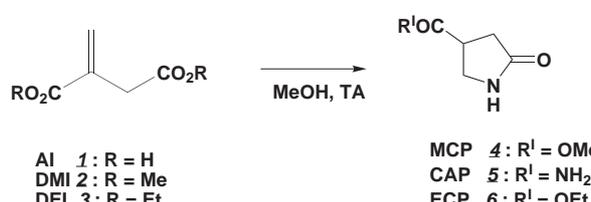
L'utilisation d'ammoniac conduit également à la formation exclusive du carboxamide **5**, lorsque le DMI **2** est utilisé comme substrat (entrée 7). De même, à partir de DEI **3**, le carboxamide **5** est obtenue avec un très bon rendement (entrée 11).

Différents paramètres pouvant influencer sur cette réaction ont été étudiés plus en détail.

2.b.1 Influence du solvant

Afin d'améliorer le rendement, différents solvants ont été testés. Ces tests ont été réalisés sur le DMI **2** avec l'ammoniac gazeux (Tableau 2.3).

Tableau 2.3 – Influence du solvant.

					
Entrée	Solvant	Temps	Conversion (%)	Produit	Rendement (%)
1	MeOH	16 h	100	4	44
2	EtOH	36 h	80	5	50
3	BuOH	48 h	86	5	58
4	DMF	30 h	30	4	21
5	Toluène	16h	0	-	-

Lors de l'utilisation d'éthanol (entrée 2) ou de butanol (entrée 3), des temps de réaction prolongés sont nécessaires pour obtenir des conversions satisfaisantes. Néanmoins, cela conduit à des réactions secondaires parasites, comme des réactions de solvolysse par transestérification ou la formation du carboxamide **5**. Dans le DMF la réaction est également plus lente (entrée 4). Enfin, aucune conversion n'est observée dans le toluène, trop apolaire pour solubiliser suffisamment les produits et l'ammoniac (entrée 5). On peut en conclure que le méthanol reste le meilleur solvant.

2.b.2 Influence de la température

Les réactions ont été réalisées avec le DMI **2** et le DEI **3** dans les conditions précédentes (MeOH, NH₃ (g) : 0,3 bar pendant 15 min. La solubilisation de l'ammoniac dans le méthanol est faite à TA, puis le milieu réactionnel est fermé.) (Tableau 2.4).

Dans le cas du DMI **2**, à basse température (0 °C), la conversion et le rendement après 20 h baissent (50 % et 20 % respectivement) (entrée 1), mais même après 48 heures, seulement 23 % de la MCP **4** ont pu être obtenus, malgré une conversion de 86 % (entrée 2). Il y a là encore formation de divers sous-produits. Travailler à 0 °C n'est donc pas une solution au problème de formation de cet amide indésirable. A température ambiante, il y a formation concomitante du carboxamide et le rendement en **4** reste moyen (43 %, entrée 3). En revanche, à 40 °C, la conversion est totale après 20 h et le rendement est de 76 %.

Tableau 2.4 – Influence de la température.

Entrée	Substrat	Température	Temps	Conversion (%)	Produit	Rendement (%)
1	2	0 °C	20 h	50	4	20
2	2	0 °C	48 h	86	4	23
3	2	TA	20 h	100	4	43
4	2	40 °C	20 h	100	4	76
5	3	0 °C	20 h	10	6	4
6	3	TA	20 h	30	6	10
7	3	40 °C	20 h	75	6	20

Le fait de travailler à une température plus élevée accélère la cyclisation sans accélérer la formation de l'amide qui apparaît en fin de réaction (cf. Etude cinétique 2.b.3).

Dans le cas du DEI **3**, composé beaucoup moins réactif, après 20 h à 0 °C (entrée 5) et à température ambiante (entrée 6), on n'observe aucune trace de la CAP **5**, mais un rendement très modéré en ECP **6** est obtenu (respectivement 4 % et 10 %). Même à 40 °C, le résultat reste peu satisfaisant, notamment du fait du problème de trans-estérification par le méthanol.

Les résultats montrent que la réactivité augmente avec la température. Compte tenu des mauvais résultats obtenus lors de la synthèse de l'ECP **6**, nous nous intéresserons uniquement à la synthèse de la MCP **4**.

2.b.3 Etude cinétique

Pour obtenir les deux pyrrolidones MCP **4** et CAP **5**, deux mécanismes sont envisageables (Schéma 2.3).

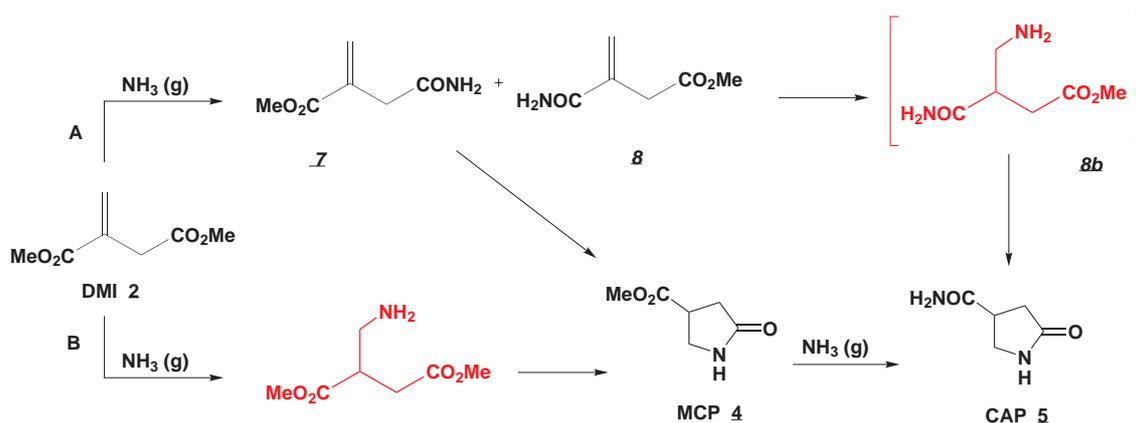


Schéma 2.3 – Chemins réactionnels envisageables.

Selon le chemin **A**, il y aurait d'abord formation des deux carboxamides **7** et **8** par amidation suivi :
 – soit d'une cyclisation par addition de Michael de l'amide sur la double liaison pour former la MCP **4**. Ce chemin n'est pas décrit dans la littérature.

– soit, selon la littérature,⁷⁰ d'une addition de Michael sur l'insaturation de **8** puis d'une cyclisation qui conduit à la CAP **5**.

Selon le chemin **B**, décrit dans la littérature,³³ il y aurait d'abord addition de Michael puis cyclisation.

Une amidation ultérieure avec l'ammoniac en excès conduit à la CAP **5**. La cinétique de cette réaction à 40 °C a été suivie par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse. Dans un premier temps, il y a formation des deux amides **7** et **8** et de la MCP **4** jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que 10% du DMI **2**. On observe alors l'apparition de la CAP **5** (Figure 2.1).

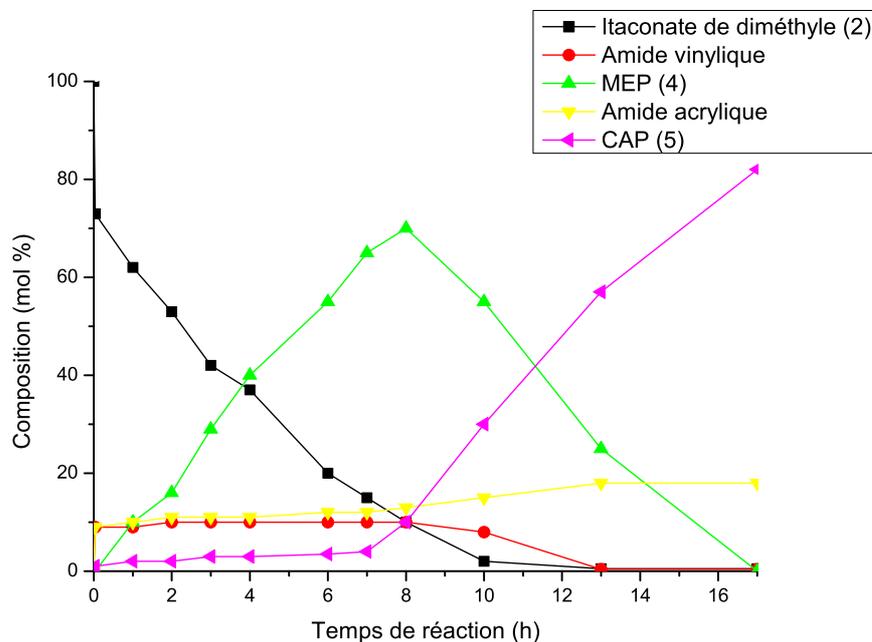


FIGURE 2.1 – Etude cinétique.

En fin de réaction, quatre produits ([**7**, **8**], MCP **4** et CAP **5**) ont pu être isolés par chromatographie sur colonne. Les amides isomères **7** et **8** n'ont pas pu être séparés, mais ils ont été identifiés par RMN. Le produit de bis-amidation **8b** n'a jamais été détecté. Par conséquent, on suppose que la pyrrolidone **5** se forme par amidation de la MCP **4**. La composition optimale du mélange, en termes de consommation du substrat et de formation de la CAP **5** non désirée, est atteinte après 8 heures de réaction.

2.b.4 Utilisation d'un équivalent d'ammoniac

Pour éviter la formation des sous-produits (**7** et CAP **5**), il est nécessaire de mieux contrôler la quantité d'ammoniac et de n'en ajouter qu'un équivalent. Pour ce faire, nous avons travaillé avec de l'ammoniac à une concentration définie (Tableau 2.5).

Tableau 2.5 – Cyclisation avec 1 équivalent d'ammoniac.

Entrée	Substrat	Réactif	Temps de réaction	Conversion (%)	Rendement (%)			
					7	8	4	5
1	2	NH ₃ /dioxane	4 jours	30	10	14	-	-
2	3	NH ₃ /dioxane	4 jours	0	-	-	-	-
3	2	NH ₃ /méthanol	3 jours	80	32	3	14	20
4	2	NH ₃ (aq)	3 jours	78	13	30	15	16

Trois types d'ammoniac dosés ont été testés (dans le dioxane (0,5 M), dans le méthanol (7 N) et dans l'eau (33 % en masse)). D'après l'étude précédente (cf. 2.b.3), on aurait pu s'attendre à ce qu'un

seul équivalent d'ammoniac mène uniquement à la 4-hydroxycarbonyl pyrrolidin-2-one. Les expériences n'ont cependant pas donné les résultats escomptés. Avec la solution d'ammoniac dans le dioxane, seuls les itaconamides **7** et **8** sont formés (entrée 1). Aucune réaction n'est observée dans le cas du DEI **3** (entrée 2). Avec la solution d'ammoniac dans le méthanol, il y a formation de tous les produits observés lors de l'étude cinétique, l'itaconamide **7** étant majoritaire (entrée 3). De même, dans l'ammoniaque, les quatre produits sont observés, sans que la pyrrolidone désirée soit le produit majoritaire (entrée 4). L'excès d'ammoniac utilisé pour la synthèse de la MCP **4** est nécessaire à cette réaction. En outre, le dioxane n'est pas un bon solvant pour cette réaction. Enfin, la solution d'ammoniac dans le méthanol (commerciale (7 N)), s'avère moins réactive que la solution fraîchement préparée au laboratoire.

2.b.5 Monoestérification de l'acide itaconique

Une autre méthode pour éviter la formation de sous-produits consisterait à effectuer cette synthèse sur l'acide monoestérifié **9** sur la partie non acrylique pour éviter la formation de l'acrylamide **8** (Schéma 2.4).

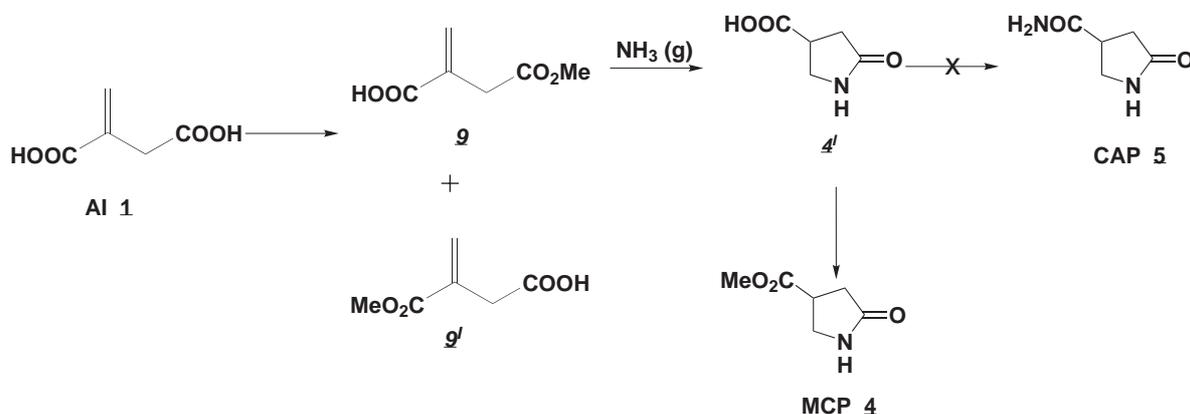


Schéma 2.4 – Synthèse de la MEP en passant par un monoitaconate.

De nombreuses études sur la monoestérification de l'acide itaconique ont été récemment publiées. D'après Kawabata *et al.*¹⁰⁵ l'utilisation de Montmorillonite-*Ti*⁴⁺ mène à un rendement de 89 %. Anand¹⁰⁶ et Hekking¹⁰⁷ obtiennent de bonnes sélectivités et rendements avec l'Amberlyst 15. Devi et Rajaram¹⁰⁸ réalisent la réaction avec 1 éq. de méthanol par catalyse avec l'APTS. D'après Ram *et al.*,¹⁰⁹ le chlorure de thionyle dans le méthanol serait un bon agent de mono-méthylation. Enfin, d'après Hou *et al.*,¹¹⁰ des rendements allant jusqu'à 86 % peuvent être obtenus avec le chlorure d'acétyle.

Différentes méthodes de mono-méthylation ont été testées (Tableau 2.6).

Tableau 2.6 – Formation du mono-itaconate.

Entrée	Réactif	Solvant	T°	Temps	Conv.	Produits		
						9	9'	2
1	Amberlyst 15	MeOH	TA	36 h	12	7	6	-
2	MeOH (1 éq), APTS (0,1 éq)	CH ₃ CN	reflux	16 h	55	57	10	10
3	NiCl ₂ (H ₂ O) ₆ (0,1 éq)	MeOH	reflux	24 h	100	32	-	-
4	AcCl (0,1 éq)	MeOH	reflux	16 h	100	-	-	98
5	SOCl ₂ (0,1 éq)	MeOH	TA	16 h	32	-	-	31

La réaction avec l'amberlyst 15 a conduit à l'ester **8** et l'amide **10** avec des rendements médiocres (7 et 6 % respectivement) (entrée 1). Nous avons également envisagé d'utiliser un seul équivalent de méthanol, afin de méthyler l'ester le plus réactif. Le meilleur résultat est obtenu avec un équivalent de méthanol et une quantité catalytique d'APTS dans l'acétonitrile. Le rendement en **9** est de 57 %, mais on observe également la formation de 10 % de **9^I** et de 10 % de DMI **2** (entrée 2). La méthode avec NiCl₂(H₂O)₆ mène aux produit **9** souhaité, mais avec un faible rendement (entrée 3). Avec le chlorure d'acétyle nous observons la formation majoritaire de DMI **2** (entrée 4). Il en est de même avec le chlorure de thionyle (entrée 5).

Le monoester **9**, obtenu après la méthode de Devi et Rajaram,¹⁰⁸ a ensuite été engagé dans la réaction avec l'ammoniac pour former la carboxypyrrolidone **4^I** (Schéma 2.5).

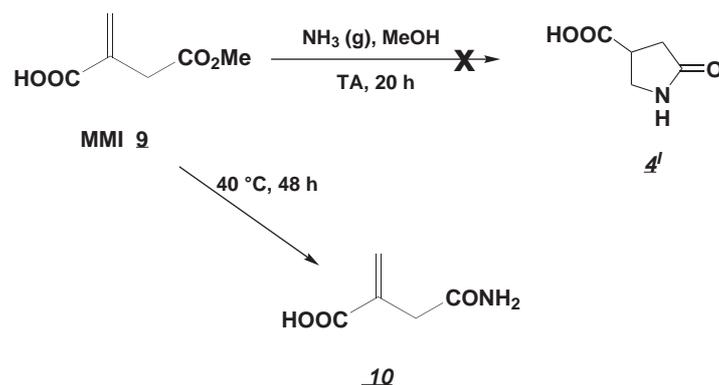


Schéma 2.5 – Formation de la 4-hydroxycarbonyl pyrrolidin-2-one à partir de l'ester **8**.

Après 20 h de réaction à TA, d'après le suivi par CPG, il reste encore 96 % de **9**. La réaction a donc été réalisée à 40 °C. Après 20 h de réaction, aucune trace de pyrrolidone n'a été détectée par ¹H RMN. Après 48 h de réaction, on observe l'apparition de l'amide **9^I**. La présence du deuxième ester méthylique doit donc fortement influencer la réactivité du DMI **2**. Cette méthode n'est donc pas exploitable pour la synthèse de la MCP **4** en quantité importante.

2.b.6 Conversion de la CAP en MCP

Etant donné qu'il est très simple d'obtenir le 4-carboxamide pyrrolidin-2-one (CAP) **5** avec un rendement quantitatif et sans autre purification qu'une filtration en fin de réaction, nous avons essayé de transformer la fonction amide extracyclique de la CAP **5** en ester pour obtenir la MCP **4** en une ou deux étapes avec un rendement global supérieur aux 75 % obtenus jusqu'ici (Schéma 2.6).

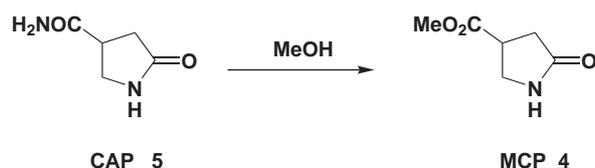


Schéma 2.6 – Transformation de l'amide CAP **5** en MCP **4**.

Pour ce faire, différents exemples existent dans la littérature. D'après White *et al.*,¹¹¹ la formation de l'ester à partir de l'amide peut se faire avec le nitrite de sodium et l'anhydride acétique dans l'acide

acétique en chauffant. D'après Kumler *et al.*,¹¹² il est possible d'obtenir l'ester avec l'acide chlorhydrique dans l'éthanol. D'après Davidsen *et al.*,¹¹³ il est également possible de l'obtenir en passant par un amide secondaire obtenue par réaction avec le di-*tert*-butyldicarbonate en présence d'une quantité catalytique de 4-Diméthylaminopyridine. La réaction avec l'hydroxyde de sodium mènera à l'ester désiré. D'après Rawlings *et al.*¹¹⁴ l'ester peut être obtenu par réaction avec le triméthylxonium tétrafluoroborate (Me_3OBF_4) avec l'acide formique dans l'eau. La dernière méthode que nous avons testé consiste en l'utilisation du méthanol en présence d'une résine acide.¹¹⁵

Les différents essais réalisés sont résumés dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7 – Conversion d'un amide en ester.

R-CO-NR ₂ ' → R-CO-OR''						
Entrée	Réactifs	T (°C)	Temps	Conv. (%)	Rdt (%)	Produit
1	APTS (10 wt%), MeOH	reflux	17 h	60	48	MCP 4
2	APTS (10 wt%), MeOH	reflux	72 h	80	69	MCP 4
3	APTS (10 wt%), EtOH	reflux	72 h	80	69	ECP 6
4	Amberlyst 15, tam. mol., MeOH	TA	17 h	25	17	MCP 4
5	NaNO ₂ (10 éq.), Ac ₂ O, AcOH	0°C-TA	8 h	50	-	mélange complexe
6	BOC ₂ (2éq.) DMAP (0,1 éq.), CH ₃ CN	TA	2 h	70	60	11
7	(Me ₃ O)BF ₄ (1,1 éq.), Na ₂ HPO ₄ , CH ₃ CN	0°C-TA	16 h	90	14	MCP 4
8	APTS (10 wt%), MeOH	μ -onde	15 min	80	54	MCP 4
9	APTS (10 wt%), MeOH	μ -onde	30 min	100	30 ^a	MCP 4

a : formation de nombreux sous-produits

La conversion de **5** en **4** en présence de méthanol, catalysé par l'APTS mène à un rendement de 48 % après 17 heures (entrée 1) et à un rendement de 69 % après 72 heures (entrée 2). Le même résultat peut être obtenu avec l'éthanol (entrée 3). Toutefois, la nécessité de purifier le produit par chromatographie rend cette méthode peu intéressante. En effet, seules des méthodes simples, peu coûteuses, conduisant à un rendement élevé et réalisables sur une échelle décimolaire, présentent un intérêt pour nous, eu égard aux résultats précédemment obtenus pour la synthèse de la MCP **4**.

Dans la réaction avec l'amberlyst 15, nous avons obtenu un rendement médiocre de 17 % (entrée 4). En outre, dans la réaction avec le nitrite de sodium, nous n'avons pas réussi à isoler un produit majoritaire (entrée 5). Comme la réaction de protection de l'amide avec un groupement di-BOC, ne mène qu'à un rendement de 60 % en 4-carboxamide-*N*-di-BOC-pyrrolidone **11**, observée par RMN (entrée 6). Enfin, l'utilisation de Me_3OBF_4 comme réactif, a mené à un rendement médiocre de 14 % (entrée 7).

La réaction avec l'APTS a également été réalisée par chauffage sous μ -ondes dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, en tube scellé. Après 15 minutes, la conversion n'est pas complète (80 %) et le rendement en MCP **4** est de 56 % (entrée 8). Après 30 minutes, en revanche, la conversion est totale, mais il y a formation de nombreux sous-produits (entrée 9). Aucune des méthodes testées ne correspond à nos critères.

2.b.7 Conclusion

Nous avons étudié en détail la synthèse de la 4-méthoxycarbonyl-pyrrolidin-2-one (MCP **2**), à savoir :

- l'optimisation des conditions réactionnelles en terme de : nombre d'équivalent, de solvant, de température et de cinétique de formation des produits et sous-produits.

- mise au point d'une méthode applicable sur une échelle multigramme (engagement de 30g du DMI **2**, NH₃ (g), MeOH, 40 °C, 8 heures) avec un rendement de 75 %.

Malgré de nombreux essais visant à améliorer le rendement, soit en éliminant les réactions secondaires, soit en transformant le sous-produit de la réaction, aucune amélioration n'a pu être obtenue.

3 Synthèse de la 4-méthoxycarbonylpyrrolidine-2-one (MCVP)

Différentes méthodes de vinylation d'un amide sont décrites. D'après Brice *et al.*,⁹³ les complexes de Pd (II) catalysent la formation d'enamides *via* une réaction de couplage croisé entre un azote nucléophile et des éthers vinyliques (Schéma 2.7).

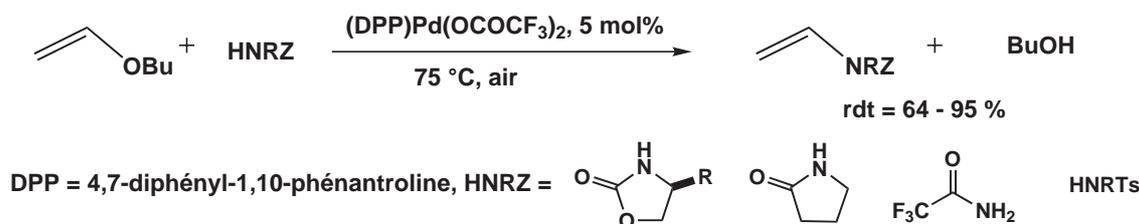


Schéma 2.7 – Réaction d'amides avec le butylvinyléther.

Les auteurs obtiennent de très bons rendements avec la pyrrolidin-2-one et le (DPP)Pd(OCOCF₃)₂ ou le (phen)Pd(OCOCF₃)₂.

D'après Digenis *et al.*,⁷ la réaction de la pyrrolidin-2-one avec l'acétate de vinyle en présence de PdCl₄Na₂ conduit à la *N*-vinylpyrrolidin-2-one avec un rendement de 73 % (Schéma 2.8). Industriellement, la vinylation est effectuée en utilisant l'acétylène en présence d'un catalyseur.^{91,92} Pour des raisons de sécurité, cette méthode n'a pas été testée.

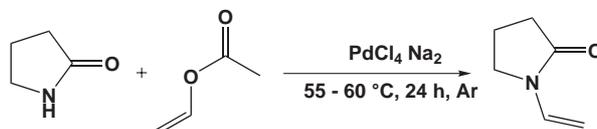


Schéma 2.8 – Réaction d'amides avec l'acétate de vinyle.⁷

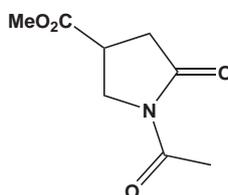
Les résultats des vylations réalisées au laboratoire sont résumés dans le tableau 2.8.

Le meilleur résultat est obtenu avec la méthode de Brice *et al.*. La quantité de catalyseur peut facilement être diminuée jusqu'à 1,5 mol% tout en conservant de bons rendements (Entrées 1-4). En diminuant davantage la quantité de catalyseur, le rendement de la réaction baisse à 60 % (entrée 5). Le catalyseur a pu être recyclé et réutilisé trois fois sans perte d'activité. Après plusieurs utilisations du catalyseur (phen)Pd(OCOCF₃)₂, toutefois, la formation minoritaire de la *N*-acétylpyrrolidone peut être observée. Ce résultat a été décrit par Baig *et al.*¹¹⁷ et Cheng *et al.*¹¹⁸ (Figure 2.2).

Tableau 2.8 – Vinylation des pyrrolidones

MCP **4** + $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$ $\xrightarrow{\text{cat. [Pd]}^{\text{II}}}$ MCVP **12**
R = Bu, COMe

Entrée	Réactif	Catalyseur (en mol%)	T (°C)	Rendement (%)
1	BVE	(phen)Pd(OCOCF ₃) ₃ (10)	75	98
2	BVE	(phen)Pd(OCOCF ₃) ₃ (5)	75	97
3	BVE	(phen)Pd(OCOCF ₃) ₃ (2,5)	75	91
4	BVE	(phen)Pd(OCOCF ₃) ₃ (1,5)	75	85
5	BVE	(phen)Pd(OCOCF ₃) ₃ (1)	75	60
6	VOAc	PdCl ₄ Na ₂ (10), K ₂ CO ₃ (1,5)	60	32
7	VOAc	Hg(OAc) ₂ ¹¹⁶ (10)	60	-

FIGURE 2.2 – *N*-acétylpyrrolidone formée lors de la vinylation de la MCP **4**.

Avec la méthode de Digenis *et al.*, la conversion est également bonne, mais la formation de l'*N*-acétylpyrrolidone est plus rapide que celle de la MCVP **12** et un mélange 2/1 est obtenu en fin de réaction (entrée 6). Le mécanisme de cette vinylation par couplage croisé entre l'amide et le vinyléther a été décrit par Brice *et al.* (Schéma 2.9).

Les mêmes méthodes ont ensuite été appliquées à la vinylation de la CAP **5** (Schéma 2.10).

Avec la méthode de Digenis *et al.*, comme précédemment, seule une très faible conversion a pu être observée. Lors de l'utilisation de la méthode de Brice *et al.*, la conversion est totale, mais un mélange complexe de produits inséparables est obtenu. Compte tenu de la compétition entre les deux groupements amide dans la molécule et de la réactivité *a priori* supérieure de l'amide extra-cyclique, une multitude de sous-produits est envisageable (Figure 2.3).

Par ailleurs, les groupements vinyle peuvent subir une seconde vinylation dans les conditions réactionnelles employées. La réaction de vinylation de la CAP **5** s'est donc révélée inexploitable.

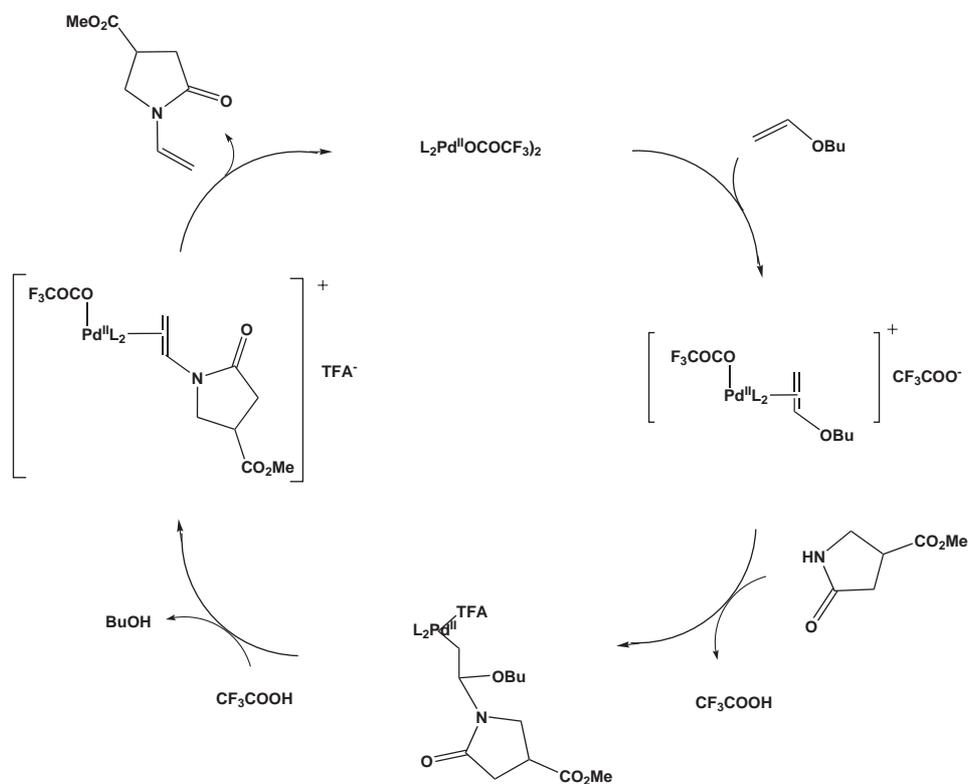


Schéma 2.9 – Mécanisme de la vinylation de la MCP 4.

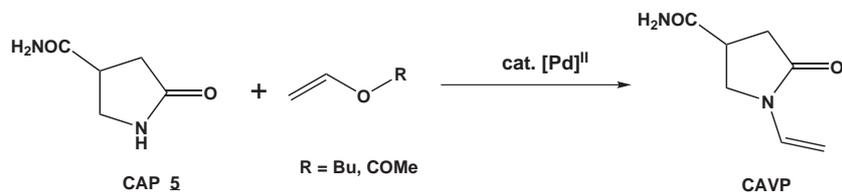


Schéma 2.10 – Vinylation de la CAP.

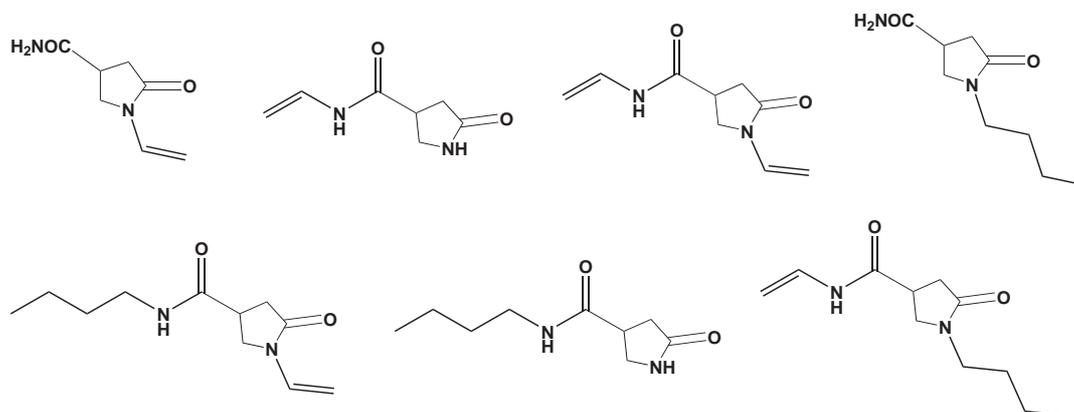


FIGURE 2.3 – Sous-produits envisageables pour la vinylation de la CAP 5.

B Synthèse de pyrrolidones bis-substituées

Comme présenté précédemment (cf. C) les pyrrolidones bis-substituées sont obtenues par addition de Michaël d'une amine sur la double liaison de l'acide itaconique suivie d'une lactamisation et sont largement décrites dans la littérature, essentiellement dans les brevets.⁸¹⁻⁸³ Dans notre cas, ces dérivés seront étudiés pour la synthèse de polycondensats et leurs applications. De plus, toujours dans l'optique d'obtenir des vinyl-pyrrolidones, nous nous sommes intéressés à une voie de synthèse alternative faisant intervenir des aminoalcools.

1 Réaction de dérivés de l'acide itaconique avec des aminoalcools

La réaction de dérivés de l'acide itaconique avec des aminoalcools conduit à des *N*-hydroxyalkyl pyrrolidones. Les résultats de ces réactions réalisées au laboratoire sont résumés dans le tableau (2.9).

Tableau 2.9 – Réaction des dérivés de l'acide itaconique avec des aminoalcools.

13	R = Me	n = 1	MHEP
14	R = Me	n = 2	
15	R = Me	n = 3	
16	R = Me	n = 4	
17	R = H	n = 1	
18	R = Et	n = 1	

Entrée	Substrat	Amine n	Solvant	Température	Rendement (%)	Produit
1	AI 1	1	H ₂ O	reflux	96	17
2	DMI 2	1	MeOH	TA	90	13
3	DMI 2	2	MeOH	TA	98	14
4	DMI 2	3	MeOH	TA	12	15
5	DMI 2	4	MeOH	TA	79	16
6	DEI 3	1	EtOH	TA	30	18
7	DEI 3	1	H ₂ O	reflux	35 ^a	18

(a) 35 % de l'acide 17 ont également été isolés.

Les rendements obtenus avec l'AI 1 et le DMI 2 sont très bons (entrées 1,2,3 et 5), sauf dans le cas de la 1,4-butanolamine (entrée 4). Les essais de synthèse de l'ester 18 se sont en revanche révélés moins fructueux. Un faible rendement (30 %) est obtenu dans l'éthanol (entrée 6), et l'emploi d'eau comme solvant a causé l'hydrolyse partielle de l'ester (entrée 7). Remarquons que, plus la chaîne alkyle est longue, plus la purification de la pyrrolidone est simple, puisqu'elle est moins polaire et donc facilement séparable de l'AI et de l'amine par extraction.

2 Réaction des dérivés de l'acide itaconique avec des diamines

La réaction des dérivés de l'AI avec des diamines peut mener à deux types de pyrrolidones :

- des pyrrolidones simples.
- des bis-pyrrolidones.

Les pyrrolidones simples sont obtenues en faisant réagir les deux réactifs en quantité stoechiométrique. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2.10.

Les résultats de ces réactions sont résumés dans le tableau 2.10 ci-dessous.

Tableau 2.10 – Réaction des dérivés de l'acide itaconique avec l'éthylènediamine (EDA).

AI **1** R = H
DMI **2** R = Me

19 R = Me
20 R = H

Entrée	Substrat	Solvant	Température	Rendement (%)	Produit
1	AI 1	H ₂ O	reflux	63	20
2	AI 1	dioxane	reflux	37	20
3	DMI 2	H ₂ O	reflux	55	20
4	DMI 2	dioxane	reflux	98	20
5	DMI 2	MeOH	TA	98	19

Dans le cas de la réaction de l'AI avec l'éthylènediamine(EDA), des rendements moyens voire médiocres ont été obtenus (entrée 1 et 2), du fait de la formation concomitante de bis-pyrrolidone. La purification de **20** par chromatographie sur colonne est impossible de par sa polarité; le composé est isolé par recristallisation ce qui explique aussi en partie les rendements moyens. Lors de la réaction entre le DMI **2** et l'EDA à reflux dans l'eau, curieusement, probablement à cause d'une présence d'une faible quantité d'eau dans le dioxane, on observe l'hydrolyse de l'ester méthylique et la formation de l'acide **20** (entrée 3). Il y est de même dans le dioxane, dans ce cas, l'absence de formation de bis-pyrrolidone conduit à un excellent rendement en acide **20** (entrée 4). Enfin, le composé **19** a pu être obtenu dans le méthanol à TA avec un rendement quantitatif (entrée 5).

Nous avons également essayé d'obtenir la pyrrolidone avec l'hydrazine. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.11. Lors de la réaction avec l'AI, le produit majoritaire est la pipérazine **22** (entrée 1).

Tableau 2.11 – Réaction avec l'hydrazine.

1 R = H
2 R = Me

21 R = H
22 R = Me

23 R = H
24 R = Me

Entrée	Substrat	21	22	Rendement (%)	23	24
1	AI 1	-	61	-	-	20 ^a
2	DMI 2	- ^b	-	-	- ^b	-

a : composé impur après purification. Contient 30 % de la pipérazine **22**

b : mélange inséparable des composés **23** et **24**

Dans le cas du DMI **2**, un mélange inséparable des composés **21** et **23** est obtenu (entrée 2). D'après Lipp *et al.*,⁶⁸ il existe un équilibre entre la formation de la pyrrolidone et de la pipérazine. Selon ces auteurs le pipérazine **22** peut être transformée en pyrrolidine **24** par chauffage, mais nous n'avons pas réussi à reproduire ce résultat. Cette approche s'est donc avérée inexploitable.

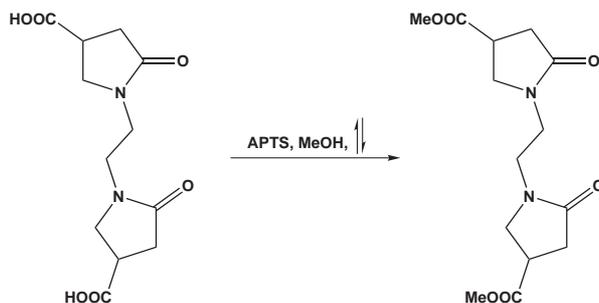
3 Synthèse de bis-pyrrolidones

Les bis-pyrrolidones sont obtenues par réaction de deux équivalents du dérivé de l'acide itaconique avec la diamine. Les résultats de la synthèse sont résumés dans le tableau 2.12.

Tableau 2.12 – Formation de bis-pyrrolidones.

Entrée	Substrat	Amine n	Solvant	Température	Conversion (%)	Rendement (%)	Produit
1	AI 1	2	H ₂ O	reflux	100	90	27
2	AI 1	6	H ₂ O	reflux	100	89	29
3	AI 1	8	H ₂ O	reflux	15	-	-
4	DMI 2	0	MeOH	reflux	66	62	22
5	DMI 2	2	MeOH	TA	70	53	28
6	DMI 2	8	MeOH	reflux	20	15	31

La formation de la bis-pyrrolidone **27** se fait très facilement avec un bon rendement (entrée 1). La bis-pyrrolidone *N*-hexylénique **29** est facilement obtenue puis recristallisée (entrée 2). En revanche, les deux réactions avec l'octylènediamine n'ont pas donné satisfaction puisque la conversion dans les deux cas était très faible (entrées 3 et 6). Ceci peut éventuellement être expliqué par la longueur de la chaîne aliphatique qui pose un problème de solubilité dans le milieu polaire. Comme précédemment, la réaction avec l'hydrazine ne nous a pas permis d'obtenir la bis-pyrrolidone mais a conduit à la pipérazine **22** (entrée 4). Enfin, la réaction du DMI **2** avec l'éthylènediamine ne conduit qu'à un rendement moyen (entrée 5). Ceci peut être dû d'une part à la température de réaction, plus faible dans le méthanol, et d'autre part à un problème de purification que nous avons rencontré. Nous avons donc essayé d'obtenir la bis-pyrrolidone **28** par estérification de l'acide **27** avec l'APTS dans le méthanol à reflux, qui conduit à un rendement de 80 % (Schéma 2.11).

Schéma 2.11 – Estérification de l'acide **27**.

4 Activation de la 4-méthoxycarbonyl-*N*-hydroxyéthyl pyrrolidin-2-one (MHEP)

Afin de pouvoir accéder à la MCVP **12** d'une autre manière que *via* la synthèse de la MCP **4**, suivie de sa vinylation pallado-catalysée, nous avons envisagé la séquence « activation/élimination » du groupement hydroxyle de la MHEP **13**. Les groupements activants ont été choisis en fonction de leur capacité à être éliminés facilement par la suite. Pour ce faire, différentes transformations ont été réalisées au laboratoire, les résultats sont résumés dans le tableau 2.13.

Tableau 2.13 – Fonctionnalisation de la MHEP **13**.

MHEP **13**

Réactif

32 X = OCS₂CH₃
33 X = OSO₂CH₃
34 X = Cl
35 X = OCOCH₃
36 X = I
37 X = OTs

Entrée	Réactif	Solvant	T °C	Temps	Conv.	Rdt (%)	Produit
1	(1) KHMDS, CS ₂ (2) MeI	THF	(1) - 78 °C-TA (2) TA	1 h 1 h	100 %	74	32
2	(1) NaH (2) CS ₂ (3) MeI	THF 0 °C-TA	(1) reflux (2) TA (3) TA	30 min 1 h 30 min	100 %	75	32
3	(1) CS ₂ (2) NaH (3) MeI	THF	(1) TA (2) 0 °C (3) TA	15 min 45 min 3 h	100 %	30	32
4	MeSO ₂ Cl, Et ₃ N	CH ₃ CN	0 °C - TA	4 h	100 %	90	33
5	SOCl ₂	DCM	TA	2 h 30	100 %	95	34
6	SOCl ₂	CH ₃ CN	TA	16 h	10 %	-	-
7	SOCl ₂	CH ₃ OH	TA	24 h	faible	-	-
8	Ac ₂ O	AcOH	TA	36 h	100 %	98	35
9	I ₂ , PPh ₃	pyridine	reflux	4 h	100 %	-	^a
10	p-TsCl	pyridine	- 5 °C - TA	24 h	12 %	-	-

(a) : mélange complexe

Pour l'obtention du xanthate **32**, différentes méthodes ont été testées. La méthode, où la base (KHMDS ou NaH) est introduite en premier, avant l'ajout du disulfure de carbone et de l'iode de méthyle^{101,119} conduit dans les deux cas à un bon rendement (respectivement 74 % et 75 %) (entrées 1 et 2). Par contre, en inversant l'ordre d'ajout des réactifs, d'après la méthode White *et al.*,¹²⁰ une baisse significative du rendement a été observée (entrée 3). Au vu du mécanisme de la réaction de formation

d'un xanthate (Schéma 2.12), la formation préalable de l'alcoolate est importante pour qu'il puisse y avoir réaction avec le disulfure de carbone.

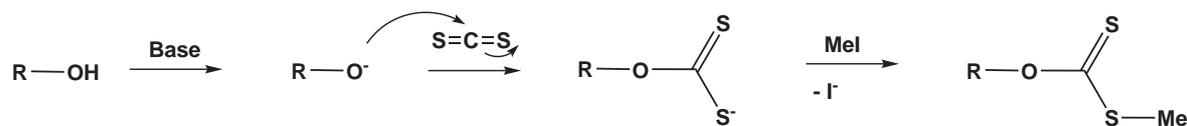


Schéma 2.12 – Mécanisme de formation d'un xanthate.

La formation du mésylate **33** se fait avec un très bon rendement dans les conditions classiques (entrée 4).¹⁰⁴ L'obtention du chlorure **34** a été testée avec le chlorure de thionyle.⁹⁷ Dans le dichlorométhane, un excellent rendement de 95 % a été obtenu (entrée 5). Nous avons également voulu réaliser la réaction dans un solvant polaire puisque la MHEP est un substrat polaire, mais ni dans l'acétonitrile, ni dans le méthanol, la formation du produit n'a pu être observée (entrées 6 et 7). Ceci peut être expliqué par le fait que cette réaction se fait d'après un mécanisme de type S_N2 , favorisé par les solvants apolaires aprotiques, comme le dichlorométhane. La formation de l'acétate **35** se fait d'après une méthode classique avec l'anhydride acétique dans l'acide acétique avec un rendement quantitatif (entrée 8).⁹⁹ Nous avons également essayé de synthétiser l'iodure **36**,⁹⁶ mais un mélange complexe de produits s'est formé. Cela peut être dû à la décomposition partielle de la pyrrolidone dans la pyridine à reflux. Quant au tosylate **37**, seule une faible conversion du produit de départ dans les conditions utilisées¹⁰³ a été observée (entrée 10).

5 Élimination des groupements activés

Les pyrrolidones fonctionnalisées précédemment sont ensuite soumises à des réactions d'élimination pour former le groupement vinyloxy. Différentes méthodes ont été trouvées dans la littérature. La méthode la plus simple serait l'élimination directe d'eau à partir de la MHEP. D'après Kantaka *et al.*,⁸ il est par exemple possible de produire la *N*-vinylpyrrolidone à partir de *N*-hydroxyéthylpyrrolidone en présence d'oxyde de zinc, de cérium, de chrome, de thorium ou de zirconium, en phase gazeuse à pression atmosphérique et à des températures de 400 °C (Schéma 2.13).

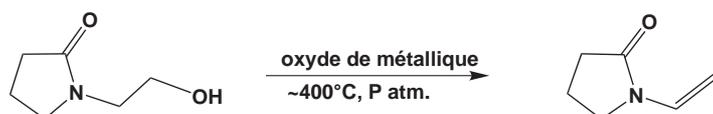


Schéma 2.13 – Formation de NVP à partir de *N*-hydroxyéthylpyrrolidone.⁸

D'après Shimasaki *et al.*,⁹⁵ le procédé peut être amélioré en utilisant un catalyseur de type oxyde de métaux alcalins sur SiO_2 . Malheureusement, ces méthodes nécessitent des installations lourdes puisqu'il s'agit de réactions en phase gazeuse à de très hautes températures. Ne possédant pas le matériel nécessaire, nous n'avons pas pu tester ces conditions.

D'autres méthodes d'élimination ont donc été réalisées (Tableau 2.14).

Nous avons testé la méthode de Shimasaki *et al.*⁹⁵ en présence d'un oxyde métallique, où nous avons observé la décomposition du substrat (entrée 1). Nous avons également testé des méthodes d'élimination thermique,^{99,100,121} où nous avons observé la décomposition de **32** (entrée 2), aucune conversion de **35**

Tableau 2.14 – Elimination des groupements activés.

13 X = OH
32 X = OCS₂CH₃
33 X = OSO₂CH₂
34 X = Cl
35 X = OCOCH₃

Entrée	Substrat	Réactif	Solvant	T °C	Temps	Résultat
1	13	SiO ₂ , SrO	-	150 °C	48 h	décomposition
2	32	pyrolyse		150 °C	24 h	décomposition
3	33	BnN ⁺ Cl ⁻	NaOH (50 %)	40 °C	3 h	aucune conv.
4	34	MeONa	toluène	reflux	5 h	aucune conv.
5	34	<i>t</i> -BuOK	<i>t</i> -BuOH	TA	4 h	mél. complexe
6	36	-	Toluène	reflux	24 h	aucune conv.
7	35	pyrolyse		150 °C	2 h	polymère
8	35	KHMDS	Toluène	TA	32 h	mél. complexe

dans le toluène à reflux (entrée 6) et polycondensation de **35** par pyrolyse (entrée 7). Enfin, nous avons testé des méthodes d'élimination en milieu basique^{104, 122, 123} pour les composés **33**, **34** et **35** sans toutefois réussir à obtenir la vinylpyrrolidone (entrées 3, 4, 5 et 8). Aucune méthode n'a donc permis de donner la MCVP désirée.

C Conclusion

Dans un premier temps nous avons cherché à obtenir la 4-méthoxycarbonyl-*N*-vinylpyrrolidin-2-one (MCVP). Celle-ci a été synthétisée avec succès en trois étapes avec un rendement global de 63 %. Nous avons réussi à mettre au point des réactions pouvant être réalisées sur des échelles multigrammes pour aborder les études de polymérisation :

- de l'ordre de 100 g pour l'estérification de l'acide itaconique.
- de l'ordre de 30 g pour la formation de la pyrrolidone MCP.
- de l'ordre de 10 g pour la vinylation de la MCP.

Nous avons également réalisé une étude approfondie de la formation de la pyrrolidone MCP avec l'ammoniac, mais nos tentatives pour éliminer les sous-produits de cette réaction n'ont pas donné les résultats escomptés.

Dans un second temps, nous avons synthétisé une gamme de pyrrolidones *N*-fonctionnalisées et de bis-pyrrolidones avec de bons rendements. Là encore, il a nous été possible d'obtenir des quantités importantes des produits finaux, critère indispensable pour la poursuite des travaux.

Dans un troisième temps, nous avons essayé d'activer la 4-méthoxycarbonyl-*N*-hydroxyéthylpyrrolidin-2-one (MHEP) afin d'accéder d'une autre manière à la MCVP, *via* des méthodes d'élimination, mais ces essais ne furent pas concluants.

Les différents produits obtenus à partir de l'acide itaconique ou son ester méthylique sont présentés sur la figure 2.4. Ils seront ensuite utilisés en polymérisation radicalaire (cf. chapitre 3) et pour la polycondensation (cf. chapitre 4).

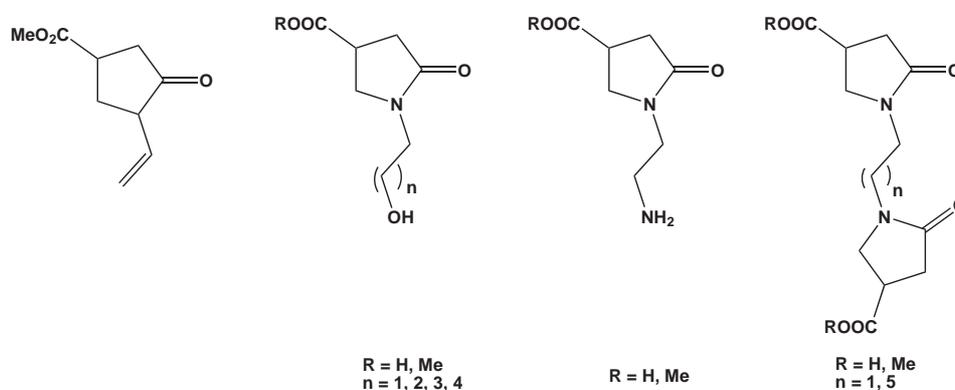


FIGURE 2.4 – Composés obtenus à partir de l'acide itaconique.

D Partie Expérimentale

1 Conditions générales

1.a Purification des solvants et réactifs :

Le THF est séché et distillé sur sodium et benzophénone sous atmosphère d'argon. Le DCM est séché et distillé sur CaH_2 sous argon. Le MeOH est séché sur CaCl_2 et distillé. Les autres réactifs et solvants sont commerciaux et utilisés tels quels.

1.b Chromatographies :

Les chromatographies sur couche mince (CCM) sont réalisées sur des plaques d'aluminium recouvertes de silice (Merck Kieselgel 60F254) et visualisées par une lampe UV et une solution éthanolique de ninhydrine (pour les amines) ou une solution aqueuse de permanganate de potassium et chauffage. Les purifications par chromatographie flash sont réalisées sur gel de silice (Macherey-Nagel GmbH und Co KG - 0,040-0,063mm, ASTM for column chromatography).

L'avancement des réactions est suivi par chromatographie gazeuse sur un chromatographe HP 5890 avec une colonne capillaire de type polyméthylsiloxane DB-1 (30m x 0.25 mm ID x 0.25 m).

1.c Caractérisation des produits :

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire sont enregistrés sur un spectromètre BRUKER AC-250, dans le chloroforme deutéré, le méthanol deutéré ou l'eau deutérée. Pour le proton, les spectres sont enregistrés à 250 MHz et, pour le carbone à 62,9 MHz. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm, par rapport au Me_4Si comme référence interne. Les constantes de couplage J sont exprimées en Hertz et la multiplicité des signaux est représentée comme suit : s : singulet, sl : singulet large, d : doublet, dd : doublet dédoublé, t : triplet, q : quadruplet, m : multiplet,...

Les spectres de masse haute résolution (HRMS) sont enregistrés sur un spectromètre Q-TOF micro de Micromass équipé d'une source électrospray, en mode négatif (ES+, EC = 30 V).

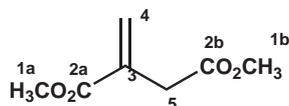
Les points de fusion (non corrigés) sont mesurés sur un appareil Tottoli Electrothermal RCM 1311.

2 Préparation d'esters de l'acide itaconique

2.a Préparation des diesters de l'acide itaconique (2,3)

À une solution d'acide itaconique dans l'alcool correspondant est ajouté, à TA, l'acide paratoluènesulfonique (0,1 éq.). Le mélange réactionnel est porté à reflux jusqu'à conversion totale de l'acide de départ en diester (suivi CPG). Le mélange réactionnel est alors concentré directement sous pression réduite. Le résidu est repris dans l'AcOEt. La phase organique est neutralisée en trois fois avec une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium (0,1 éq.), lavée deux fois avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, séchée sur MgSO_4 , filtrée et concentrée sous pression réduite.

Itaconate de diméthyle (2)¹²⁴



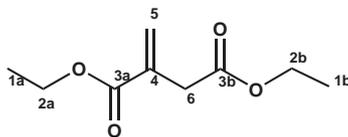
Une solution d'acide itaconique (100 g, 769 mmol) et d'acide paratoluènesulfonique (14,6 g, 76,9 mmol, 0,1 éq.) dans du MeOH (300 ml) est portée à reflux pendant 16 heures. Après neutralisation avec une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium (6,45 g, 76,9 mmol, 0,1 éq.), extraction et concentration, le diester **2** (103 g, 85 %) est obtenu sous forme d'une huile incolore.

CPG (100 - 250°C ; 10°C/min) $t_R = 3,7$ min.

RMN ^1H : (δ) (ppm) 3,35 (s, 2 H, CH_2 -5), 3,71 (s, 3 H, CH_3 -1b), 3,78 (s, 3 H, CH_3 -1a), 5,73 (s, 1 H, H-4), 6,34 (s, 1 H, H-3).

RMN ^{13}C : (δ) (ppm) 38,4 (C-5), 53,0 (C-1), 53,1 (C-1), 129,5 (C-4), 134,6 (C-3), 167,5 (C-2a), 172,1 (C-2b).

Itaconate de diéthyle (3)



Une solution d'acide itaconique (10 g, 76,9 mmol) et de l'acide paratoluènesulfonique (1,46 g, 7,7 mmol, 0,1 éq.) dans de l'EtOH (100 ml) est portée à reflux pendant 17 heures. Après neutralisation avec une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium (650 mg, 7,7 mmol), extraction et concentration le diester **3** (12 g, 84 %) est obtenu sous forme d'une huile jaune claire.

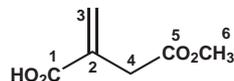
CPG (100 - 250°C ; 10°C/min) $t_R = 4,9$ min.

RMN $^1\text{H}^{125}$: (δ) (ppm) 1,25(t, $^3\text{J}_{1,2} = 7,0$ Hz, 3 H, CH_3 -1), 1,29(t, $^3\text{J}_{1,2} = 7,0$ Hz, 3 H, CH_3 -1),

3,33(s, 2 H, CH₂-6), 4,13(q, ³J_{2,1} = 7,0 Hz, 3 H, CH₂-2), 4,23(q, ³J_{2,1} = 7,0 Hz, 3 H, CH₂-2), 5,70(s, 1H, H-5a), 6,32(s, 1H, H-5b).

RMN ¹³C : (δ) (ppm) 13,1(C-1a, C-1b), 36,8(C-6), 59,8(C-2a, C-2b), 127,0(C-5), 133,2(C-4), 165,1(C-3a), 169,7(C-3b).

Préparation d'itaconate de monométhyle non conjugué (**9**)¹²⁶



A une solution d'acide itaconique (5 g, 38,5 mmol) dans de l'acétonitrile (30 ml) sont ajoutés, à TA, l'acide paratoluènesulfonique (0,73 g, 3,9 mmol, 0,1 éq.) et du MeOH (1,56 ml, 38,5 mmol, 1 éq.). Le mélange réactionnel est chauffé à 60°C pendant 18 heures, concentré directement sous pression réduite et repris dans du DCM. La phase organique est lavée deux fois avec le l'eau, puis basifiée (pH = 9) avec une solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de sodium, puis lavée avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, séchée, filtrée et concentrée sous pression réduite pour donner le diester **2** (0,60 g, 10%), sous forme d'huile incolore. La phase aqueuse est acidifiée avec une solution diluée d'acide chlorhydrique (4M) (pH = 5) et extraite trois fois avec du DCM. Cette phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, séchée, filtrée et concentrée sous pression réduite pour donner le monoester **9** (2,99 g, 54 %) sous forme d'un solide blanc.

CPG (100 - 250°C ; 10°C/min) $t_R = 5,2$ min.

F : 74 - 76 °C (lit. 72°C¹²⁷).

RMN ¹H : (δ) (ppm) 3,35(s, 2H, CH₂-4), 3,71(s, 3 H, CH₃-6), 5,85(s, 1 H, H-3), 6,48(s, 1 H, H-3), 10,62(COOH).

RMN ¹³C : (δ) (ppm) 37,4 (C-4), 52,6(C-6), 131,4(C-3), 133,6(C-2), 171,6 et 172,0(C-1, C-5).

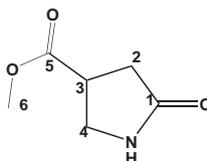
3 Préparation de pyrrolidin-2-ones

3.a Préparation de pyrrolidin-2-ones non N-substituées (**4,5,6**)

A une solution d'itaconate de dialkyle dans du MeOH est ajouté à TA un excès d'ammoniac gazeux, solubilisé dans la solution par bullage en présence ou non de NH₄Cl (0,1 éq). Après conversion totale (suivi CPG) l'ammoniac et le solvant sont évaporés sous pression réduite en présence d'un piège à acide chlorhydrique. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (AcOEt/MeOH) ou recristallisé.

4-Méthoxycarbonyl pyrrolidin-2-one (**4**)⁷⁰

A une solution de itaconate de diméthyle **2** (15 g, 34,9 mmol) dans du MeOH (150 ml) est ajouté du chlorure d'ammonium (1,52 g, 3,49 mmol, 0,1 éq.), puis un excès d'ammoniac gazeux est solubilisé dans la solution par bullage pendant 15 minutes à 0,3 bar. La réaction est agitée pendant 16 heures à TA (suivi CCM). Après purification par chromatographie sur gel de silice (AcOEt/MeOH : 90/10), suit



d'une recrystallisation dans l'AcOEt, la pyrrolidone **4** (9,128 g, 68 %) est isolée sous forme d'un solide blanc.

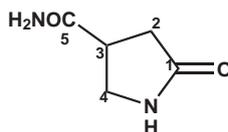
CPG (100 - 250°C; 10°C/min) $t_R = 7,3$ min.

F : 61 - 63 °C (lit. 61 - 62 °C).

RMN ^1H (MeOD) : (δ) (ppm) 2,47(m, 2 H, CH₂-2), 3,32(m, 1 H, CH₃), 3,48(m, 2 H, CH₂-4), 3,67(s, 3 H, CH₃-6).

RMN ^{13}C (MeOD) : (δ) (ppm) 38,5(C-4), 44,1(C-3), 50,0(C-2), 57,2(C-6), 179,4 et 183,2(C-1, C-5).

4-Carboxamide pyrrolidin-2-one (**5**)⁷⁷



Dans une solution de itaconate de diméthyle **2** (15 g, 94,5 mmol) dans du MeOH (150 ml) est ajouté un excès d'ammoniac gazeux, solubilisé dans la solution par bullage pendant 20 minutes à 0,3 bar. Le mélange réactionnel est agité pendant 36 heures à TA puis filtré et séché pour donner la pyrrolidone **5** (11,7 g, 96 %) sous forme d'un solide blanc.

CPG (100 - 250°C; 10°C/min) $t_R = 11,5$ min.

F : 198 - 200°C (lit. 193-195°C).

RMN ^1H (D₂O) : δ (ppm) 2,35 (dd, $^3J_{2,3} = 7,0$ Hz, $^2J_{2a,2b} = 17,5$ Hz, 1 H, H-2a), 2,83 (dd, $^3J_{2,3} = 9,0$ Hz, $^3J_{2b,2a} = 17,5$ Hz, 1 H, H-2b), 3,25 (m, 1 H, CH-3), 3,29 (m, 1 H, H-4), 3,48 (m, 1 H, H-4).

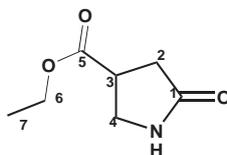
RMN ^{13}C (D₂O) : δ (ppm) 34,0 (C-4), 39,0 (C-3), 45,7 (C-2), 178,7 et 179,7 (C-1, C-5).

HRMS (ES+) pour [C₅H₈N₂O₂+H]⁺ :

- m/z calculée : 129,0664

- m/z trouvée : 129,0658

4-Ethoxycarbonyl pyrrolidin-2-one (**6**)¹²⁸



Dans une solution d'itaconate de diéthyle **3** (3 g, 16,1 mmol) dans du MeOH (50 ml) est ajouté

un excès d'ammoniac gazeux, solubilisé dans la solution par bullage pendant 10 minutes à 0,3 bar. Le mélange réactionnel est agité pendant 36 heures pour donner après purification par chromatographie sur gel de silice (AcOEt/MeOH : 95/5) la pyrrolidone **6** (1,2 g, 48 %) sous forme d'une huile jaune claire.

CPG (100 - 250°C; 10°C/min) $t_R = 6,3$ min.

RMN ^1H (D_2O) : δ (ppm) 1,08 (t, $^3J_{7,6} = 7,0$ Hz, 3 H, CH_3 -7), 2,41 (dd, $^3J_{2a,3} = 7,5$ Hz, $^2J_{2a,2b} = 17,5$ Hz, 1 H, H-2a), 2,52 (dd, $^3J_{2b,3} = 9,5$ Hz, $^3J_{2b,2a} = 17,5$ Hz, 1 H, H-2b), 3,34 (m, 1 H, H-3), 3,39 (m, 1 H, H-4), 3,47 (m, 1 H, H-4), 3,89 (q, $^3J_{6,7} = 7,0$ Hz, 2 H, CH_2 -6).

RMN ^{13}C (D_2O) : δ (ppm) 12,4 (C-7), 35,5 (C-4), 36,5 (C-3), 49,1 (C-2), 64,7 (C-6), 175,1 (C-5), 178,9 (C-1).

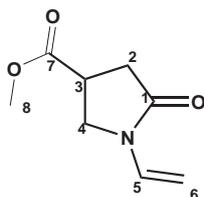
HRMS (ES⁺) pour $[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_3+\text{H}]^+$:

– m/z calculée : 158,0818

– m/z trouvée : 158,0820

4 Préparation de *N*-vinylpyrrolidin-2-ones

4-Méthoxycarbonyl *N*-vinylpyrrolidin-2-one (**12**)



Une solution de $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$ (280 mg, 8,5 mmol, 0,025 éq.) et de 1,10-phénantroline (16 mg, 0,85 mmol, 0,025 éq.) dans du butylvinyléther (30 ml) est agitée sous argon pendant 15 minutes à TA. Une solution de la pyrrolidone **4** (5 g, 35 mmol) dans du butylvinyléther (30 ml) est alors ajoutée et le mélange est chauffé à 75°C pendant 20 heures. Le milieu réactionnel est refroidi puis directement purifié par chromatographie sur gel de silice (EP/Et₂O : 10/90) pour donner le produit **12** (4,870 g, 86 %) sous forme de solide jaune.

F : 40 - 42°C.

RMN ^1H : δ (ppm) 2,76 (dd, $^3J_{2a,3} = 10,0$ Hz, $^2J_{2a,2b} = 18,0$ Hz, 1 H, H-2a), 2,83 (dd, $^3J_{2b,3} = 7,0$ Hz, $^3J_{2b,2a} = 18,0$ Hz, 1 H, H-2b), 3,34 (m, 1 H, CH-3), 3,77 (m, 2 H, CH_2 -4), 3,77 (s, 3 H, CH_3 -8), 4,46 (d, $^3J_{6a,5} = 9,0$ Hz, 1 H, H-6a), 4,51 (d, $^3J_{6b,5} = 16,0$ Hz, 1 H, H-6b), 7,07 (dd, $^3J_{5,6a} = 9,0$ Hz, $^3J_{5,6b} = 16,0$ Hz, 1 H, CH-5).

RMN ^{13}C : δ (ppm) 34,7 (C-2), 35,9 (C-3), 47,0 (C-4), 53,0 (C-8), 95,6 (C-6), 129,2 (C-5), 171,1 et 173,3 (C-1, C-7).

HRMS (ES⁺) pour $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3+\text{H}]^+$:

– m/z calculée : 170,0817

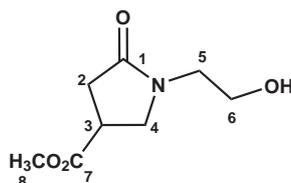
– m/z trouvée : 170,0815

5 Préparation de pyrrolidin-2-ones *N*-substitués

5.a Préparation de alkylcarbonyl-pyrrolidin-2-ones *N*-substitués avec des amino-alcools (**13**, **14**, **15**, **16**, **17**, **18**)

Une solution d'itaconate de dialkyle (**2**, **3**) et d'amine (1 éq.) dans du MeOH est agitée à TA jusqu'à conversion totale du diester en pyrrolidin-2-one (suivi CPG). Le produit est concentré sous pression réduite puis éventuellement purifié par chromatographie sur gel de silice.

4-Méthoxycarbonyl *N*-(2-hydroxyéthyl)-pyrrolidin-2-one (**13**)⁷⁰



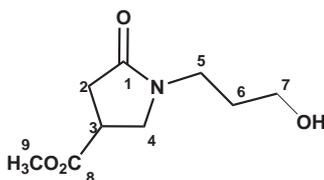
Une solution d'itaconate de diméthyle **2** (15 g, 94,9 mmol) et d'éthanolamine (5,73 ml, 94,9 mmol, 1 éq.) dans du MeOH (150 ml) est agitée à TA pendant 16 heures. Après purification par chromatographie sur gel de silice (AcOEt/MeOH : 90/10) est obtenu le produit **13** (15,39 g, 86 %) sous forme d'une huile rose.

CPG (100 - 250°C ; 10°C/min) $t_R = 10,2$ min.

RMN ¹H (D₂O) : δ (ppm) 2,72 (m, 2 H, CH₂-2), 3,34 (m, 1 H, CH-3), 3,42 (m, 2 H, CH₂-4), 3,69 (t, ³J_{5,6} = 5,5 Hz, 2H, CH₂-5), 3,76 (s, 3 H, CH₃-8), 3,83 (m, 2 H, CH₂-6).

RMN ¹³C (D₂O) : δ (ppm) 34,3 (C-2), 36,2 (C-3), 45,1 (C-4), 50,5 (C-5), 53,3 (C-8), 58,7 (C-6), 176,1 et 176,3 (C-1, C-7).

4-Méthoxycarbonyl *N*-(2-hydroxypropyl)-pyrrolidin-2-one (**14**)



Une solution d'itaconate de diméthyle **2** (2 g, 12,6 mmol) et de 1,3-propanolamine (0,97 ml, 12,6 mmol, 1 éq.) dans du MeOH (30 ml) est agitée à TA pendant 18 heures. Une purification par chromatographie sur gel de silice (AcOEt/MeOH/Et₃N : 89/10/1) donne le produit **14** (2,512 g, 98 %) sous forme d'une huile rose foncé.

CPG (100 - 250°C ; 10°C/min) $t_R = 10,8$ min.

RMN ¹H (D₂O) : δ (ppm) 1,72 (m, 2 H, CH₂-6), 1,87 (m, 1 H, H-2a), 2,57 (m, 1 H, H-2b), 2,70 (m, 1 H, CH-3), 3,20 (m, 2 H, CH₂-5), 3,55 (m, 2 H, CH₂-7), 3,58-3,70 (m, 2 H, CH₂-4), 3,71 (s, 3 H, CH₃-9).

RMN ¹³C (D₂O) : δ (ppm) 29,8 (C-6), 34,4 (C-2), 37,5 (C-3), 39,4 (C-4), 49,8 (C-5), 52,9 (C-9),

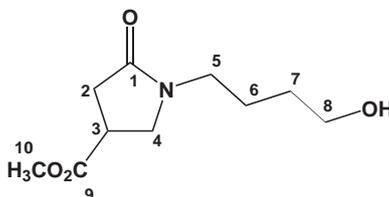
58,8 (C-7), 174,4 et 174,8 (C-1, C-8).

HRMS (ES⁺) pour [C₉H₁₅NO₄+Na]⁺ :

– m/z calculée : 224,0899

– m/z trouvée : 224,0908

4-Méthoxycarbonyl *N*-(2-hydroxybutyl)-pyrrolidin-2-one (**15**)



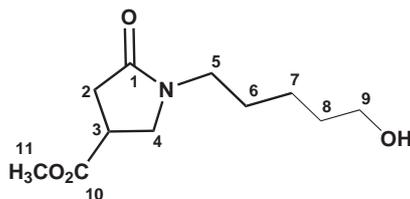
Une solution d'itaconate de diméthyle **2** (0,1 g, 0,63 mmol) et de 1,4-butanolamine (0,06 ml, 0,63 mmol, 1 équ.) dans du MeOH (5 ml) est agitée à TA pendant 20 heures. Le brut réactionnel est hydrolysé et extrait trois fois avec du DCM. La phase organique est extraite, lavée avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, séchée sur sulfate de sodium, filtrée et concentré sous pression réduite pour donner le produit **15** (0,76 g, 12 %) sous forme d'une huile jaune.

CPG (100 - 250°C ; 10°C/min) $t_R = 12,3$ min.

RMN ¹H : δ (ppm) 1,52 (m, 4 H, CH₂-6, CH₂-7), 2,63 (m, 2 H, CH₂-2), 3,30 (m, 3 H, CH-3, CH₂-4), 3,56 (m, 4 H, CH₂-5, CH₂-8), 3,67 (s, 3 H, CH₃-10), 4, 01 (OH).

RMN ¹³C : δ (ppm) 24,0 (C-6), 30,0 (C-7), 34,6 (C-2), 36,3 (C-3), 42,6 (C-4), 49,3 (C-5), 52,9 (C-10), 62,4 (C-8), 173,0 et 173,8 (C-1, C-9).

4-méthoxycarbonyl *N*-(2-hydroxypentyl)-pyrrolidin-2-one (**16**)



Une solution d'itaconate de diméthyle **2** (2 g, 12,6 mmol) et de 1,5-pentanolamine (1,30 ml, 12,6 mmol, 1 équ.) dans du MeOH (30 ml) est agité à TA pendant 16 heures puis à reflux pendant 20 h. Après purification par chromatographie sur gel de silice (AcOEt/MeOH : 95/5) le produit **16** (2,74 g, 95 %) est obtenu sous forme d'une huile brune.

CPG (100 - 250°C ; 10°C/min) $t_R = 13,0$ min.

RMN ¹H (D₂O) : δ (ppm) 1,17 (m, 2 H, CH₂-7), 1,43 (m, 4 H, CH₂-6, CH₂-8), 2,60 (dd, ³J_{2a,3} = 6,5 Hz, ²J_{2a,2b} = 17,5 Hz, 1 H, H-2a), 2,63 (dd, ³J_{2b,3} = 9,0 Hz, ²J_{2b,2a} = 17,5 Hz, 1 H, H-2b), 3,16 (m, 3 H, CH-3, CH₂-4), 3,47 (t, ³J_{5,6} = 6,5 Hz, 2 H, CH₂-5) 3,62 (m, 5 H, CH₂-9, CH₃-11).

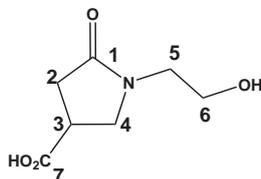
RMN ¹³C (D₂O) : δ (ppm) 22,7 (C-7), 26,3 (C-6), 31,4 (C-8), 34,2 (C-2), 36,2 (C-3), 42,8 (C-4), 50,0 (C-5), 53,3 (C-11), 62,0 (C-9), 175,7 et 176,3 (C-1, C-10).

HRMS (ES⁺) pour $[C_{11}H_{19}NO_4+Na]^+$:

– m/z calculée : 252,1212

– m/z trouvée : 252,1205

4-Hydroxycarbonyl *N*-(2-hydroxyéthyl)-pyrrolidon-2-one (17)

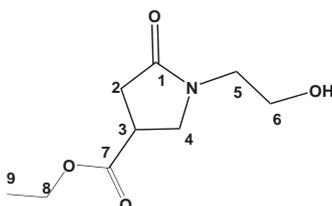


Une solution d'acide itaconique (5 g, 38,5 mmol) et d'éthanolamine (2,33 ml, 38,5 mmol, 1 éq.) dans l'eau (50 ml) est chauffée à reflux pendant 16 heures. Le mélange réactionnel est refroidi à TA et extrait avec de l'AcOEt. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et concentrée sous pression réduite pour donner l'alcool **17** (6,43 g, 96 %) sous forme d'une huile jaunâtre.

RMN ¹H (D₂O) : δ (ppm) 2,84 (m, 2 H, CH₂-2), 3,51 (m, 3 H, CH-3, CH₂-4), 3,82-3,98 (m, 4 H, CH₂-5, CH₂-6).

RMN ¹³C (D₂O) : δ (ppm) 34,3 (C-2), 36,2 (C-3), 45,1 (C-4), 50,7 (C-5), 58,7 (C-6), 176,5 et 177,5 (C-1, C-7).

4-Ethylcarbonyl *N*-(2-hydroxyéthyl)-pyrrolidin-2-one (18)



Une solution d'itaconate de diéthyle **3** (1 g, 5,37 mmol) et d'éthanolamine (0,32 ml, 5,37 mmol, 1 éq.) dans de l'EtOH (10 ml) est agitée à TA pendant 16 heures. Le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite, dissous dans du DCM et lavé avec de l'eau. La phase organique est extraite, séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et concentrée sous pression réduite pour donner du produit **15** pur. La phase aqueuse est concentrée sous pression réduite et purifiée par chromatographie sur gel de silice (EP/AcOEt : 25/75) pour donner le produit **18** sous forme d'une huile orange (rendement total 80 mg, 60 %).

CPG (100 - 250°C ; 10°C/min) $t_R = 15,6$ min.

RMN ¹H (D₂O) : δ (ppm) 1,45 (t, ³J_{9,8} = 7,0 Hz, 3 H, CH₃-9), 2,94 (m, 2 H, CH₂-2) 3,62 (m, 3 H, CH-3, CH₂-4), 3,92 (m, 4 H, CH₂-5, CH₂-6), 4,80 (q, ³J_{8,9} = 7,0 Hz, 2 H, CH₂-8).

RMN ¹³C (D₂O) : δ (ppm) 13,7 (C-9), 34,8 (C-2), 36,9 (C-3), 46,4 (C-4), 50,8 (C-5), 61,3 et 62,0 (C-6, C-8), 175,7 et 176,4 (C-1, C-7).

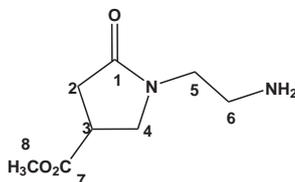
HRMS (ES⁺) pour $[C_9H_{15}NO_4+H]^+$:

– m/z calculée : 201,1080

– m/z trouvée : 201, 1076

5.b Préparation d'alkoxycarbonyl-pyrrolidin-2-ones *N*-substituées avec des diamines (19, 20)

4-Méthoxycarbonyl *N*-(2-aminoéthyl)-pyrrolidin-2-one (19)



Une solution d'itaconate de diméthyle **2** (2 g, 12,6 mmol) et d'éthylènediamine (0,85 ml, 12,6 mmol, 1 éq.) dans du MeOH (50 ml) est agitée à TA pendant 16 heures. Le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite pour donner l'amine **19** (2,32 g, 99 %) sous forme d'une huile jaune.

CPG (100 - 250°C ; 10°C/min) $t_R = 9,6$ min.

RMN ^1H (MeOD) : δ (ppm) 2,59 (m, 2 H, CH₂-2), 3,30 (s, 3 H, CH₃-8), 3,51 (m, 3 H, CH-3, CH₂-4), 3,82-3,98 (m, 4 H, CH₂-5, CH₂-6).

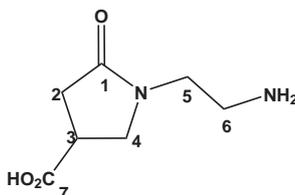
RMN ^{13}C (D₂O) : δ (ppm) 34,8 (C-2), 37,0 (C-3), 37,4 (C-4), 39,0 (C-6), 51,3 (C-5), 53,4 (C-8), 176,0 et 176,4 (C-1, C-7).

HRMS (ES⁺) pour [C₈H₁₃N₂O₃+H]⁺ :

– m/z calculée : 187,1083

– m/z trouvée : 187,1085

4-Hydroxycarbonyl *N*-(2-aminoéthyl)-pyrrolidon-2-one (20)



Une solution d'acide itaconique (5 g, 38,5 mmol) et d'éthylène diamine (2,57 ml, 38,5 mmol, 1 éq.) dans l'eau (50 ml) est portée à reflux pendant 16 heures. L'eau est éliminée par distillation avec un Dean Stark et l'amine **20** (4,19 g, 63 %) est obtenue sous forme d'un solide blanc par recristallisation (MeOH/AcOEt) du brut réactionnel.

F : 270 - 273 °C.

RMN ^1H (D₂O) : δ (ppm) 2,60 (dd, $^3J_{2a,3} = 6,0$ Hz, $^2J_{2a,2b} = 17,5$ Hz, 1 H, H-2a), 2,71 (dd, $^3J_{2b,3} = 9,5$ Hz, $^2J_{2b,2a} = 17,5$ Hz, 1 H, H-2b), 3,11 (m, 1 H, CH-3), 3, 20 (m, 2 H, CH₂-4), 3,51-3,69 (m, 4 H, CH₂-5, CH₂-6).

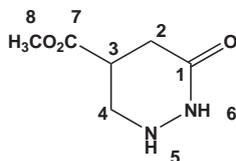
RMN ^{13}C (D₂O) : δ (ppm) 35,6 et 37,5 (C-2, C-4), 38,9 (C-3), 40,6 (C-6), 51,3 (C-5), 178,3 et 181,9 (C-1, C-7).

HRMS (ES⁺) pour [C₇H₁₂N₂O₃+H]⁺ :

– m/z calculée : 173,0926

– m/z trouvée : 173,0921

4-Méthoxycarbonyl 6-oxopipérazine (**21**)⁶⁸



Une solution d'itaconate de diméthyle **2** (2 g, 12,6 mmol) et d'hydrazine monohydrate (0,63 g, 12,6 mmol, 1 éq.) dans le méthanol (20 ml) est agitée à TA pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est concentré et purifié par chromatographie sur gel de silice (AcOEt/MeOH 1/1) pour donner **21** (1,25 g, 61 %) sous forme d'une huile orange.

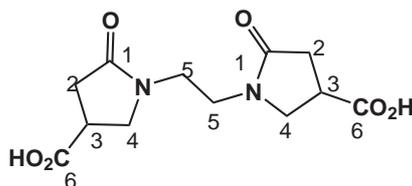
CPG (100 - 250°C ; 10°C/min) $t_R = 8,9$ min.

RMN ¹H : δ (ppm) 2,74 (m, 2H, CH₂-2), 3,02 (m, 1H, CH-3), 3,26 (m, 2 H, CH₂-4), 3,75 (s, 3 H, CH₃-8), 4,72 (sl, NH-5), 7,57 (sl, NH-6).

RMN ¹³C : δ (ppm) 31,5 (C-2), 39,8 (C-3), 47,4 (C-4), 52,9 (C-8), 169,4 et 172,9 (C-1, C-7).

5.c Préparation de bis-pyrrolidones (**27** - **31**)

Bis-1,2 -(4-hydroxycarbonyl-pyrrolidin-2-on-1yl)-éthane (**27**)⁸²



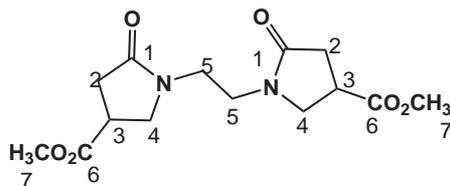
L'acide itaconique (6 g, 46,15 mmol) et l'éthylènediamine (1,54 ml, 23,1 mmol, 0,5 éq.) dans l'eau (50 ml) sont portés à reflux pendant 16 heures. L'eau est éliminée par distillation avec un Dean Stark et l'amine **27** (5,36 g, 90 %) est obtenue sous forme d'un solide blanc par recristallisation (MeOH/AcOEt) du brut réactionnel.

F : 239 - 243 °C.

RMN ¹H (D₂O) : δ (ppm) 2,95 (m, 4 H, 2 CH₂-2), 3,63 (m, 2 H, 2 CH-3), 3,78 (m, 4 H, 2 CH₂-5), 4,01 (m, 4 H, 2 CH₂-4).

RMN ¹³C (D₂O) : δ (ppm) 34,2 (2 C-2), 36,1 (2 C-3), 39,9 (2 C-5), 49,9 (2 C-4), 176,5 et 177,3 (2 C-1, 2 C-6).

Bis-1,2 -(4-méthoxycarbonyl-pyrrolidin-2-on-1yl)-éthane (**28**)



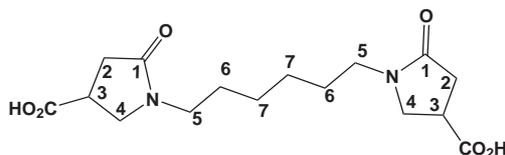
Une solution de la pyrrolidone **27** (5 g, 17,61 mmol) et d'APTS (500 mg, 10 % en masse) dans le méthanol (50 ml) est portée à reflux pendant 24 heures. Le mélange réactionnel est refroidi à TA et extrait trois fois avec du DCM. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium (3 fois 30 mL) et est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et concentrée sous pression réduite pour donner **28** (3,30 g, 60 %) sous forme d'un solide blanc.

F : 228 - 231 °C.

RMN ^1H : δ (ppm) 2,64 (m, 4 H, 2 CH₂-2), 3,23 (m, 4 H, 2 CH-3, et 2 H de 2 CH₂-4), 3,45-3,87 (m, 12 H, 2 H de 2 CH₂-5, 2 CH₂-5, 2 CH₃-7), 4,01 (m, 4 H, 2 CH₂-4).

RMN ^{13}C : δ (ppm) 34,1 (2 C-2), 36,2 (2 C-3), 39,7 (2 C-5), 49,1 (2 C-4), 52,9 (2 C-6), 173,6 et 174,0 (2 C-1, 2 C-6).

Bis-1,2 -(4-hydroxycarbonyl-pyrrolidin-2-on-1-yl)-hexane(**29**)



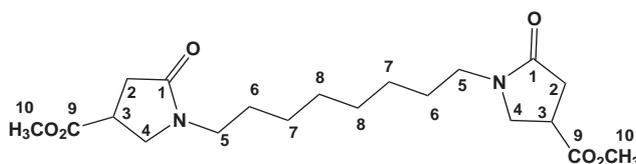
L'acide itaconique (20 g, 158,84 mmol) et l'hexylènediamine (9,21 g, 79,42 mmol, 0,5 éq.) dans l'eau (200 ml) sont portés à reflux pendant 48 heures. L'eau est éliminée par distillation avec un Dean Stark et la bispyrrolidone **29** (22,5 g, 83 %) est obtenue sous forme d'un solide blanc par recristallisation (MeOH/AcOEt) du brut réactionnel.

F : 245 - 247 °C.

RMN ^1H (DMSO) : δ (ppm) 1,06 (m, 4 H, 2 CH₂-7), 1,28 (m, 4H, 2 CH₂ -6), 2,31 (m, 4 H, 2 CH₂-2), 3,03 (m, 6 H, 2 CH-3, 2 CH₂ -5), 3,39 (m, 4 H, 2 CH₂-4).

RMN ^{13}C (DMSO) : δ (ppm) 26,0 (2 C-7), 26,8 (2 C-6), 34,1 (2 C-2), 35,9 (2 C-3), 41,6 (2 C-5), 48,8 (2 C-5), 172,3 et 175,1 (2 C-1, 2 C-6).

Bis-1,2 -(4-méthoxycarbonyl-pyrrolidin-2-on-1-yl)-octane (**31**)



L'itaconate de diméthyle **2** (0,5 g, 3,16 mmol) et l'octylènediamine (0,23 g, 1,58 mmol, 0,5 éq.) dans

le méthanol (10 ml) sont portés à reflux pendant 20 heures. Le mélange réactionnel est extrait avec du DCM et la phase organique est lavée successivement avec de l'eau, une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium et est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et concentrée sous pression réduite pour **31** (0,134 g, 20 %) sous forme d'un solide jaune.

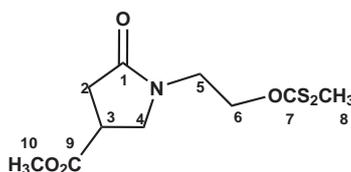
F : 251 - 254 °C.

RMN ^1H : δ (ppm) 1,29 (m, 8 H, 2 CH₂-7, 2 CH₂-8), 1,51 (m, 4 H, 2 CH₂-6), 2,71 (m, 4 H, 2 CH₂-2), 3,25-3,28 (m, 6 H, 2 CH-3, 2 CH₂-5), 3,59 (m, 4 H, 2 CH₂-4), 3,75 (m, s, 6 H, 2 CH₃-10).

RMN ^{13}C : δ (ppm) 27,0 (2 C-8), 27,9 (2 C-7), 29,5 (2 C-6), 34,2 (2 C-2), 36,0 (2 C-3), 40,2 (C-4), 47,6 (2 C-5), 173,1 et 173,5 (2 C-1, 2 C-9).

5.d Préparation de dérivés de la 4-méthoxycarbonyl pyrrolidin-2-one (**32** - **35**)

4-Méthoxycarbonyl pyrrolidin-2-on-*N*-[2-*O*-(méthylthio (thiocarbonyl))-éthyle] (**32**)

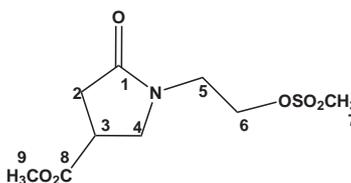


A une solution de l'alcool **13** (0,5 g, 2,66 mmol) dans du THF (30 ml) est ajouté à -78°C et sous argon du CS₂ (0,48 ml, 7,88 mmol, 3 éq.) puis goutte à goutte du KHMDS (0,5 M dans THF) (16 ml, 7,88 mmol, 3 éq.). Le milieu réactionnel est agité pendant 1 heure à TA, puis du MeI (0,5 ml, 7,89 mmol, 3 éq.) est ajouté et le mélange est agité à TA pendant 1 heure supplémentaire. Le mélange réactionnel est hydrolysé avec une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium (15 ml) puis extrait avec du AcOEt. La phase organique est séchée sur du sulfate de sodium, filtrée et concentrée sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur gel de silice (EP/AcOEt : 1/1) pour donner le produit **32** (524 mg, 74 %) sous forme d'un liquide jaune.

RMN ^1H : δ (ppm) 2,67 (s, 3 H, CH₃-8), 3,28 (m, 2 H, CH₂-2), 3,73 (m, 3 H, CH-3, CH₂-4), 3,77 (s, 3 H, CH₃-10), 4,10 (d, $^2J_{5a,5b} = 10,5$ Hz, 1 H, CH₂-5), 4,27 (d, $^2J_{5b,5a} = 10,5$ Hz, 1 H, CH₂-5), 4,72 (t, J = 5,0 Hz, 2 H, CH₂-6).

RMN ^{13}C : δ (ppm) 20,8 (C-8), 22,1 (C-3), 42,8 et 43,1 (C-2, C-4), 55,4 (C-10), 57,6 (C-5), 72,4 (C-6), 171,9 et 172,7 (C-1, C-9), 217,2 (C-7).

4-Méthoxycarbonyl *N*-(2-mésyléthyl) pyrrolidin-2-one (**33**)



A une solution d'alcool **13** (1 g, 5,35 mmol) dans du MeCN (5 ml) sont ajoutés à 0°C sous argon de

la Et₃N (0,82 ml, 5,89 mmol, 1,1 éq.) puis du chlorure de méthansulfonyle (0,46 ml, 5,89 mmol, 1,1 éq.) goutte à goutte pendant environ 15 min. Après agitation pendant 4 heures à TA, le mélange réactionnel est hydrolysé par une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, puis extrait avec du DCM. La phase organique est lavée avec de l'eau, une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, séchée sur sulfate de sodium, filtrée et concentrée sous pression réduite pour donner le mésylate **33** (1,18 g, 83 %) sous forme d'une huile orange.

RMN ¹H : δ (ppm) 2,69 (dd, ³J_{2a,3} = 10,0 Hz, ²J_{2a,2b} = 17,5 Hz, 1 H, H-2a), 2,73 (dd, ³J_{2b,3} = 7,5 Hz, ²J_{2b,2a} = 17,5 Hz, 1 H, H-2b), 3,05 (s, 3 H, CH₃-7), 3,29 (m, 1 H, CH-3), 3,63 (m, 2H, CH₂-4), 3,73 (m, 5 H, CH₂-5, CH₃-9), 4,38 (t, ³J_{4,5} = 5,0 Hz, 2 H, CH₂-6).

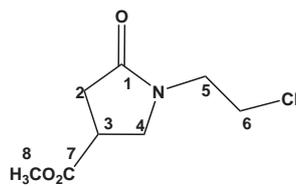
RMN ¹³C : δ (ppm) 34,4 (C-2), 36,1 (C-3), 38,8 (C-7), 41,8 (C-4), 45,1 (C-5), 53,2 (C-9), 58,7 (C-6), 171,5 et 173,5 (C-1, C-8).

HRMS (ES+) pour [C₉H₁₅NO₆S+H]⁺ :

– m/z calculée : 266,0698

– m/z trouvée : 266,0701

4-Méthoxycarbonyl *N*-(2-chloroéthyl) pyrrolidin-2one (**34**)



A une solution de l'alcool **13** (0,5 g, 2,66 mmol) dans du DCM (5 ml) est ajouté goutte à goutte à 0 °C du chlorure de thionyle (0,39 ml, 5,34 mmol, 2 éq.). Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3 heures, puis est refroidi à TA. La réaction est hydrolysée avec une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium puis est extrait avec du DCM. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et concentrée sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié par chromatographie sur gel de silice (AcOEt) pour donner le chlorure **34** (0,60 g, 99 %) sous forme d'une huile jaune.

CPG (100 - 250°C ; 10°C/min) $t_R = 9,3$ min.

RMN ¹H : δ (ppm) 2,68 (dd, ³J_{2,3} = 9,0 Hz, ³J_{2a,2b} = 17,5 Hz, 1 H, H-2a), 2,74 (dd, ³J_{2,3} = 7,5 Hz, ²J_{2b,2a} = 17,5 Hz, 1 H, H-2b), 3,26 (m, 1H, CH-3), 3,65 (m, 4 H, CH₂-4, CH₂-5), 3,70 (s, 3 H, CH₃-8), 3,76 (m, 2 H, CH₂-6).

RMN ¹³C : δ (ppm) 34,2 (C-2), 36,7 (C-3), 42,0 (C-4), 45,1 (C-6), 50,6 (C-5), 53,0 (C-8), 171,5 et 173,5 (C-1, C-7).

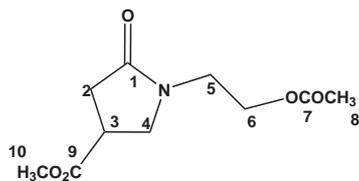
HRMS (ES+) pour [C₈H₁₂NO₄+H]⁺ :

– m/z calculée : 206,0584

– m/z trouvée : 206,0578

4-Méthoxycarbonyl *N*-(2-acétoxyéthyl) pyrrolidin-2one (**35**)

Une solution de l'alcool **13** (0,5 g, 2,66 mmol) et d'anhydride acétique (4 ml) dans de l'acide acétique



(4 ml) est agitée à TA pendant 36 heures. Le mélange réactionnel est ensuite concentré sous pression réduite pour donner l'acétate **35** (0,56 g, 99 %) sous forme d'une huile rose.

RMN ¹H : δ (ppm) 2,00 (s, 3 H, CH₃-8), 2,63 (m, 2 H, CH₂-2), 3,19 (m, 1 H, CH-3), 3,48 (m, 2 H, CH₂-4), 3,63 (m, 2 H, CH₂-5) 3,68 (s, 3 H, CH₃-10), 4,15 (m, 2 H, CH₂-6).

RMN ¹³C : δ (ppm) 21,2 (C-8), 34,2 (C-2), 36,5 (C-3), 42,0 (C-4), 50,1 (C-5), 52,9 (C-10), 62,0 (C-6), 171,1, 173,1 et 173,5 (C-1, C-7, C-9).

HRMS (ES+) pour [C₁₀H₁₅NO₅+Na]⁺ :

– m/z calculée : 252,0848

– m/z trouvée : 252,0847

Chapitre 3

Polymérisation radicalaire de pyrrolidones vinylées dérivées de l'acide itaconique



Introduction

L'utilisation de ressources renouvelables dans l'obtention de nouveaux monomères constitue une alternative jugée économiquement et écologiquement prometteuse pour obtenir des nouveaux polymères de synthèse. La polymérisation radicalaire est relativement peu étudiée sur des molécules issues de ressources renouvelables contrairement à la polycondensation.

La synthèse et l'étude de monomères d'origine végétale adaptés à une polymérisation en chaîne (de type radicalaire essentiellement) après un aménagement fonctionnel minimal, fait partie des grandes axes de recherche de l'équipe Polymères Fonctionnels et Réseaux (PFR). Dans le cadre de la valorisation de l'acide itaconique, nous avons cherché à synthétiser un monomère vinylique, la MCVP. Ce monomère peut être considéré comme étant un analogue formel, mais fonctionnalisé et « vert » de la *N*-vinylpyrrolidone (NVP). La NVP est un monomère possédant de nombreuses propriétés avantageuses et connaît de multiples applications dans le domaine médical, la cosmétique, les peintures etc.

Afin de mettre en évidence des possibles différences par rapport à la NVP en terme de réactivité et de propriétés, nous avons cherché à étudier l'homopolymérisation de la MCVP en comparaison avec celle de la NVP. La réactivité de la MCVP en copolymérisation avec des monomères classiques a également été étudiée. Enfin nous avons exploré quelques pistes d'application des produits obtenus.

La partie intitulée « **Contexte général** » présente dans un premier temps quelques généralités sur la NVP et les NVP fonctionnalisées décrites dans la littérature ainsi qu'un rappel théorique sur la polymérisation et les méthodes de caractérisation des polymères. Puis vient ensuite l'**Homo-** et la **Copolymérisation de la MCVP** et nous présenterons enfin quelques propriétés en relation avec des **Applications** potentielles des polymères obtenus.

A Contexte général

1 La N-vinylpyrrolidone (NVP)

La N-vinylpyrrolidone (NVP), un des nombreux produits de la chimie de l'acétylène de Reppe,⁹⁰ est un monomère et comonomère largement étudié et utilisé. Ce monomère est hydrophile, non-ionique et relativement insensible aux variations de pH ce qui permet une application en biotechnologie du polymère. La NVP est un composé stable dans les conditions normales de température et de pression. Elle peut cependant se polymériser sous l'action d'acides ou de générateurs de radicaux libres lors d'un stockage prolongé.

1.a Polymérisation et réactivité de la NVP

Le polymère de la NVP, la polyvinylpyrrolidone (PVP) est obtenu soit par voie thermique soit sous rayonnement. La réaction peut se faire en solution, en émulsion ou en masse.¹²⁹⁻¹³¹ Le polymère peut être obtenu sous forme d'homopolymères, de copolymères et de polymères réticulés. La teneur en monomère résiduel des polymères à base de N-vinylpyrrolidone varie de 1 à 100 ppm. La polymérisation cationique avec BF_3 mène uniquement à des oligomères. La polymérisation radicalaire conduit à des macromolécules de degrés de polymérisation allant de 10 à 100000. Industriellement, on produit essentiellement des PVP ayant une masse molaire de 2500 à 1 million $g.mol^{-1}$.

La PVP obtenue par polymérisation en solution donne probablement un polymère en pelote statistique, selon la masse molaire, la taille de la pelote en solution aqueuse de NaCl varie de 1 à 100 nm (diamètre).

Le mécanisme de polymérisation de la NVP en solution aqueuse en présence d'eau oxygénée en tant qu'amorceur est présentée dans le Schéma 3.1.

1.b Propriétés et applications de la PVP

Les PVP possèdent de nombreuses propriétés avantageuses qui permettent des applications dans des domaines très variés¹²⁹ (Tableau 3.1). Ces polymères sont réputés pour être biocompatibles, bioactifs et possèdent une cytotoxicité faible ce qui permet leur utilisation dans le domaine de la santé.^{132, 133}

La PVP est utilisée dans l'industrie pharmaceutique¹³⁴ où son caractère amphiphile et sa capacité à former des hydrogels permettent son utilisation en tant que vecteur de principes actifs. Dans le médical, la PVP est utilisée comme adjuvant médicamenteux où elle constitue à fortes concentrations (de l'ordre de 25 % en masse) un excipient retard et possède de par sa viscosité une action dispersive dans les suspensions.¹³⁵

Elle est également utilisée comme substitut de plasma parce qu'elle possède en solution (0,035 % en masse) une pression osmotique comparable à celle du plasma. Néanmoins, les polymères d'un poids moléculaire supérieur à 12 000 $g.mol^{-1}$ étant séquestrés par les reins et la rate, les préparations contenant

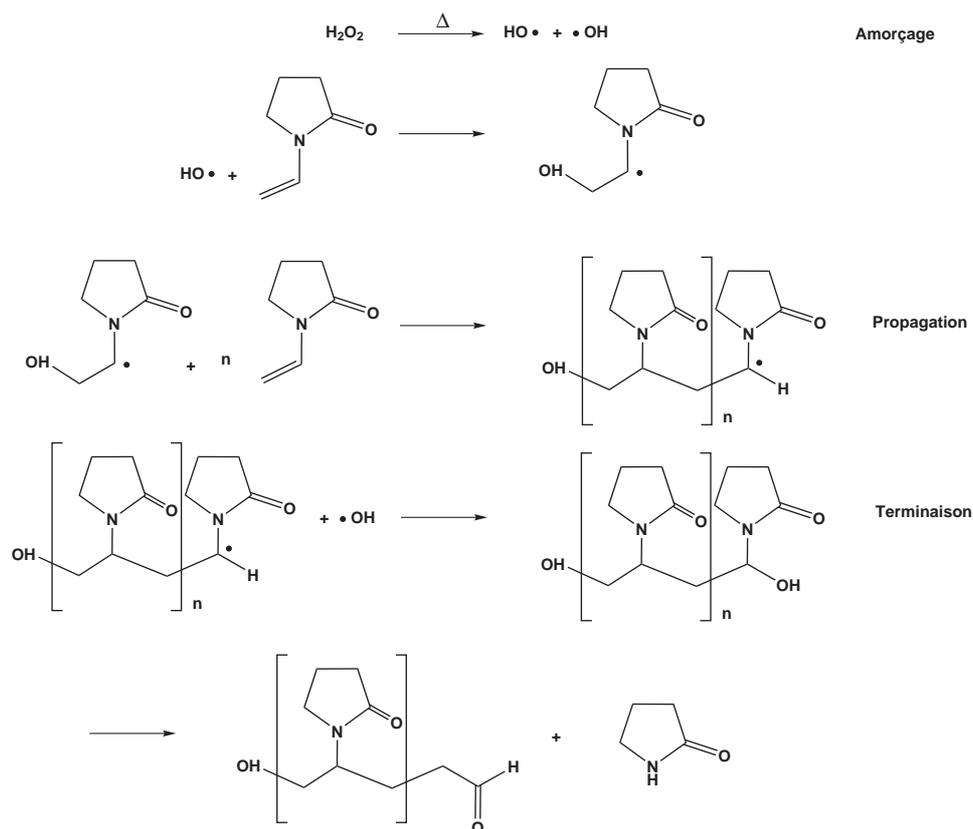


Schéma 3.1 – Polymérisation de la NVP en phase aqueuse.

ces PVP ont donc été interdites dans certains pays.¹³⁶

Tableau 3.1 – Propriétés et applications de la PVP

Domaine	Applications
Pharmaceutique/Médical	Liant, enrobage, et désintégrant pour comprimés Stabilisant et solubilisant pour solutions et suspensions Désinfectant, absorbant Substitut de plasma sanguin Lentilles de contact
Cosmétique	Films pour laques, lotions, shampooings
Alimentaire	Stabilisant de boissons, films alimentaires
Adhésifs	Bâtons de colle, bioadhésifs
Polymères	Agent de phase, encres et laques UV
Textile	Agent décolorant et éclaircissant

Le caractère adhésif¹³⁷ des PVP est par exemple utilisé dans des implants chirurgicaux en textiles adhésifs.¹²⁹ L'implant textile est imprégné d'une solution aqueuse du polymère biocompatible, biodégradable et hydrosoluble. Il doit posséder l'aptitude à faire adhérer l'implant de façon repositionnable sur les tissus humains uniquement sous l'action conjuguée d'une force de pression et de l'humidité des tissus. La composition polymère peut être mélangée à des agents pharmaceutiques actifs qui sont relâchés pendant l'action de l'implant.¹³⁸ Ces caractéristiques des PVP peuvent être combinées à sa capacité à réticuler sous rayons UV pour fermer des blessures.

Dans le secteur alimentaire, les films de PVP offrent une bonne flexibilité, transparence, résistance

et mouillabilité.⁸² De nombreuses études ont été menées pour trouver de nouvelles PVP fonctionnalisées capables de modifier la bioactivité des molécules, de créer de nouvelles architectures moléculaires ou d'améliorer la réactivité en copolymérisation.¹³⁹

2 Les dérivées de la NVP

Comme montré précédemment, la NVP possède des propriétés qui font qu'elle est utilisée dans de nombreuses applications. Toutefois, elle ne présente pas de groupements réactifs qui pourraient conférer de nouvelles propriétés au polymère.

Il est bien connu que la copolymérisation peut être un moyen intéressant pour obtenir des macromolécules avec une construction chimique particulière tout en contrôlant leurs propriétés comme la solubilité, la polarité et leur hydrophilie ou hydrophobie. La NVP a été copolymérisée avec de nombreux monomères tels que l'acide méthacrylique.^{140,141} Malheureusement, la faible réactivité de la NVP par rapport à une grande partie des monomères mène à une dérive de composition au cours de la copolymérisation. Ce qui complique l'introduction de groupements réactifs par cette méthode. L'utilisation de comonomères dérivés de la NVP, pourrait résoudre ces problèmes de réactivité relative et permettrait de préparer des polymères avec des propriétés ajustables.

A cette fin, de nombreuses études ont été menées pour trouver de nouvelles PVP fonctionnalisées capables de modifier la bioactivité des molécules, de créer de nouvelles architectures moléculaires ou d'améliorer la réactivité dans des copolymérisations.^{120,142-152} Les NVP fonctionnalisées existantes, utilisées en tant qu'agent de transfert,^{144,145} ou dans la reconstruction de tissus,¹⁴³ sont substituées en position 3 ou 3 et 5 (Schéma 3.2). La NVP est fonctionnalisée d'après une réaction de modification des lactames, où il y a déprotonation en α du carbonyl en présence de LDA dans le THF puis addition du groupement souhaité.

Engström *et al.* ont réalisés des fonctionnalisations avec des groupements comportant des alcènes terminaux, capables de réticuler, sans réussir à garder un nombre suffisant d'alcènes dans le polymère terminal.¹⁴⁶ Ils ont également essayé d'obtenir des groupements hydroxyle, par déprotection de groupements OSiMe₂tBu (avec TFA), introduits sur le cycle pyrrolidone par lithiation, puis alkylation par une bromure d'alkyle comportant le groupement OSiMe₂tBu, sans obtenir de résultats satisfaisants.¹⁴⁷ Par contre, ils ont réussi à introduire des diols protégés sous forme d'acétals pouvant être employés dans la libération contrôlée de principes actifs.¹⁴⁹

D'après He *et al.*¹⁴³ il est possible de copolymériser la NVP avec la 3-*t*-BOC-NVP. Le groupement BOC peut par la suite être facilement déprotégé en acide carboxylique. La solubilité du polymère s'en voit alors améliorée ce qui permet de l'utiliser par exemple en tant que résine photosensible (Schéma 3.3).

En effet, sous l'action de la lumière UV, un générateur de photoacide libère un proton, capable d'attaquer le groupement *t*-BOC et de le transformer en acide carboxylique. Le polymère ainsi obtenu est soluble dans l'eau et peut donc être éliminé par lavage avec de l'eau.

Bencini *et al.* ont réalisé des NVP fonctionnalisées par des esters carboxyliques pouvant, après polymérisation subir des réactions d'amidification pour fixer de nouvelles molécules sur le squelette polymère.^{144,145}

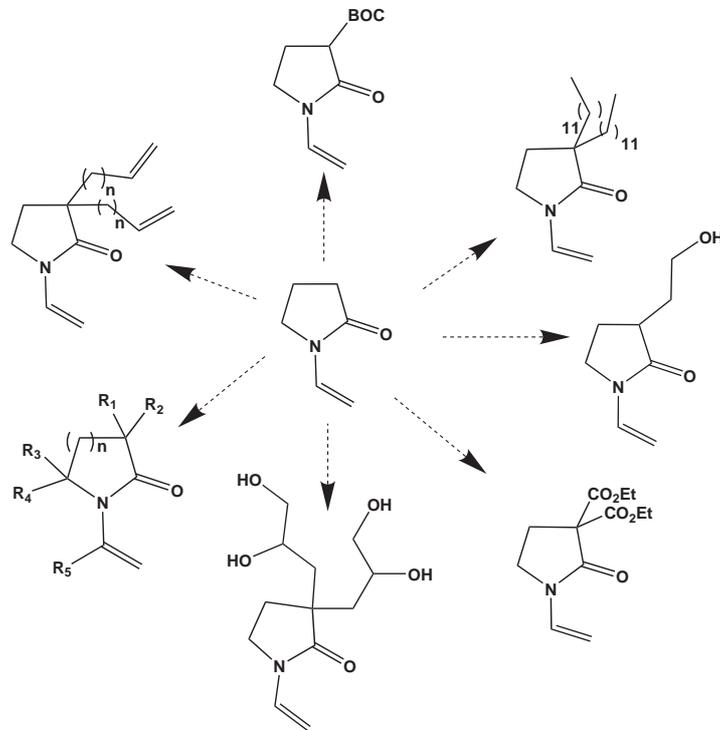


Schéma 3.2 – Dérivés de la NVP de la littérature.

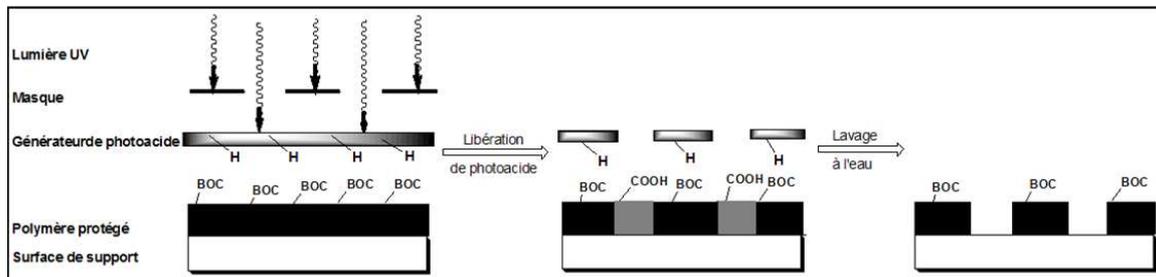


Schéma 3.3 – Schéma d'une résine photosensible avec NVP fonctionnalisée.

Dans la littérature, nous n'avons trouvé qu'un seul exemple où la NVP est fonctionnalisée en position 4. D'après Nguyen *et al.*,⁸² ce genre de polymères peut être obtenu par formation de la pyrrolidone par réaction des amines d'un prépolymère de type polyvinylamide avec les dérivés de l'acide itaconique (Schéma 3.4).

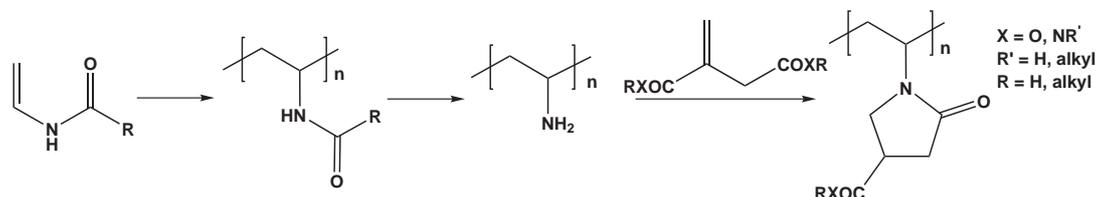


Schéma 3.4 – Schéma de formation d'une PVP fonctionnalisée en position 4.

Le produit final ne comporte pas une quantité définie de pyrrolidone, contrairement à ce que nous souhaitons réaliser (Schéma 3.5).

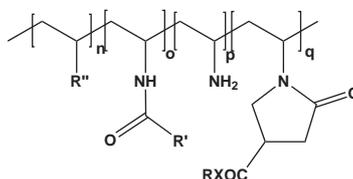


Schéma 3.5 – Polymère final.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons souhaité réaliser des homo- et copolymères à partir de la MCVP, une *N*-vinylpyrrolidone dérivée de l'acide itaconique et fonctionnalisée en position 4.

3 La polymérisation radicalaire en solution^{1,2}

3.a Homopolymérisation radicalaire de monomères vinyliques

La polymérisation en chaîne est caractérisée par le fait que, contrairement à la polycondensation, la formation de centre actifs ne préexistant pas dans le monomère, est requise. Les centres actifs peuvent soit être engendrés *in situ*, soit provenir d'un amorceur que l'on ajoute au milieu réactionnel. Les centres actifs ainsi formés sont beaucoup plus réactifs que le monomère et assurent la croissance rapide du polymère. Dans le cadre des polymérisations radicalaires, les centres actifs sont des radicaux libres qui s'ajoutent à l'un des carbones de la double liaison pour reformer un radical sur le carbone voisin. Le mécanisme de la polymérisation en chaîne comprend trois étapes principales :

- l'amorçage,
- la propagation,
- la terminaison.

L'amorceur est souvent de type peroxyde ou un dérivé azoïque. L'amorçage peut se faire par décomposition thermique de l'amorceur, comme c'est le cas pour l'azobisisobutyronitrile (AIBN) (Schéma 3.6).

L'amorçage peut également se faire par amorçage photochimique, où les radicaux sont formés par dissociation photolytique, comme dans le cas de la 2-hydroxy-2-1-phénylpropanone (nom commercial : Darocur 1173) (Schéma 3.7).

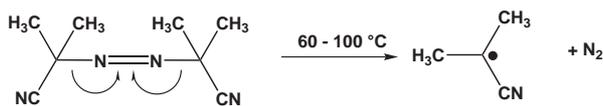


Schéma 3.6 – Mécanisme de décomposition de l'AIBN.

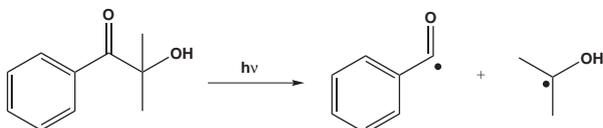


Schéma 3.7 – Mécanisme de décomposition du Darocur 1173.

La propagation se fait entre l'amorceur électrophile et le monomère vinylique électrodonneur. Pendant cette étape, la macromolécule s'édifie avec une vitesse 10^3 à 10^4 fois plus élevée que l'amorçage. Lors de cette étape deux types d'orientations de l'insaturation du monomère peuvent se produire. Il peut y avoir addition « tête-queue » ou « tête-tête ». En général, l'addition « tête-queue » est favorisée, puisqu'elle forme des radicaux plus stabilisés par résonance (Schéma 3.8).

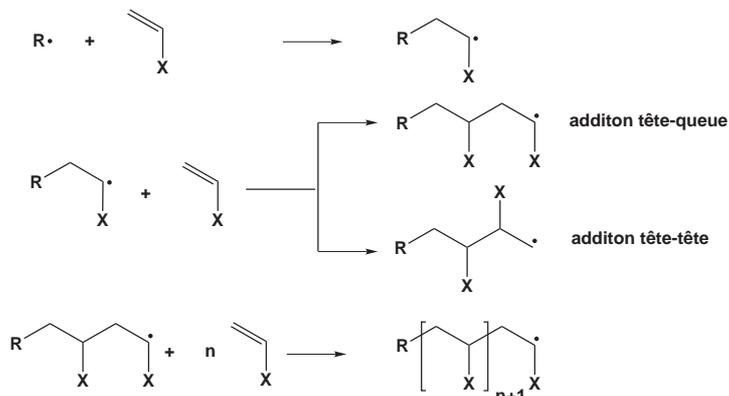


Schéma 3.8 – Mécanisme de propagation.

La réaction de terminaison peut se faire soit par addition (ou recombinaison) de deux radicaux propageants, soit par dismutation. La proportion relative des deux mécanismes dépend de la nature du monomère.

Outre ces trois étapes, il existe un certain nombre de réactions secondaires, dont les réactions de transfert, qui se produisent sans interruption de la chaîne cinétique et les réactions d'inhibition qui entraînent un arrêt de la réaction de propagation. Parmi les réactions de transfert, on distingue le transfert au solvant, au monomère, à l'amorceur et même, si le taux de conversion est suffisant, au polymère. Elles induisent des défauts de structure au sein du polymère formé (Schéma 3.9).

3.b Copolymérisation radicalaire

3.b.1 Equation de composition des copolymères

Comme en polymérisation radicalaire, le mécanisme réactionnel de la copolymérisation radicalaire

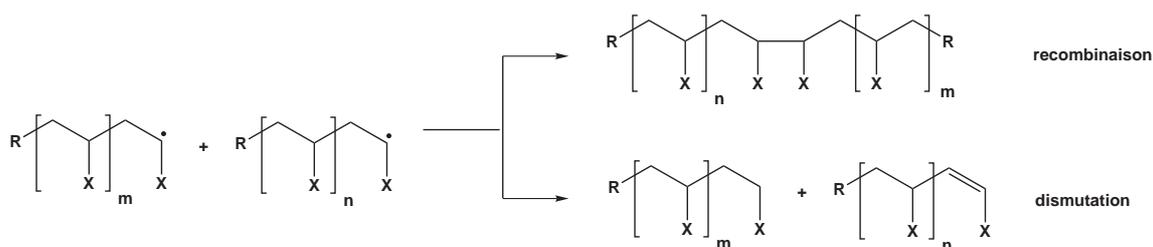


Schéma 3.9 – Mécanisme de terminaison.

comporte trois étapes principales qui sont résumées dans le schéma 3.10. Toutefois, la copolymérisation fait intervenir deux ou plusieurs monomères différents.

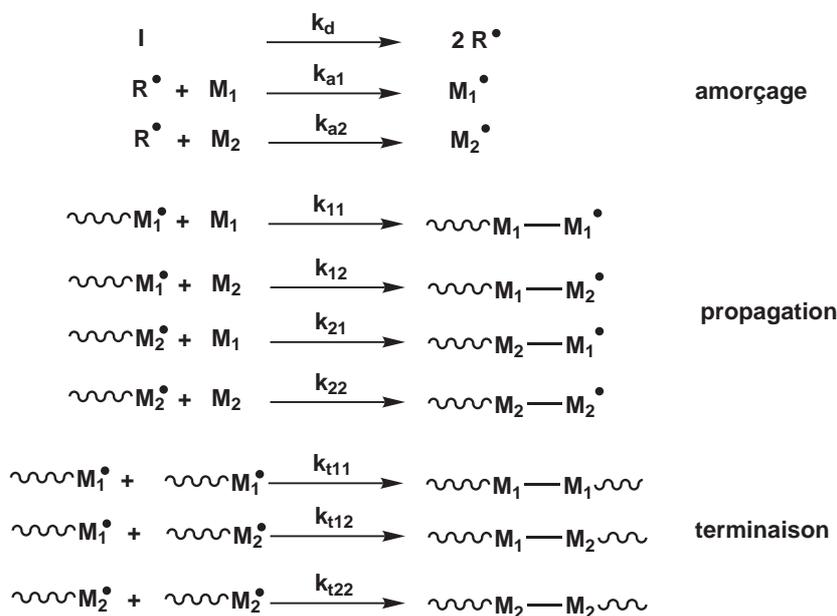


Schéma 3.10 – Mécanisme de copolymérisation radicalaire.

La composition du copolymère formé est donnée par l'équation d'Alfrey, Mayo et Lewis^{153, 154} (Equation 3.1 et 3.2).

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ et } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (3.1)$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]r_1[M_1] + [M_2]}{[M_2]r_2[M_2] + [M_1]} \quad (3.2)$$

Les rapports de réactivité (r_1 et r_2) sont caractéristiques du couple de monomères M_1 et M_2 . Dans le cas où $r_1 r_2 = 1$, on parle d'une copolymérisation idéale, où les réactivités des radicaux M_1^\bullet et M_2^\bullet vis-à-vis des monomères M_1 et M_2 sont dans les mêmes proportions. Dans le cas où $r_1 r_2 > 1$, avec $r_1 > 1$ et $r_2 > 1$, les monomères ont tendance à homopolymériser ou former des copolymères à blocs. Dans le cas où $r_1 r_2 < 1$, avec $r_1 < 1$ et $r_2 < 1$, la réactivité du radical M_1^\bullet est plus forte vis-à-vis du monomère M_2 et vice-versa. La propagation croisée est favorisée et les séquences homogènes sont courtes dans ce type de copolymère. Les différents types de copolymérisations sont résumés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 – Types de copolymérisations.

$r_1 r_2$	r_1	r_2	type de copolymérisation
1	≈ 1	≈ 1	idéale
>1	$\gg 1$	$\gg 1$	formation de homopolymères
>1	>1	>1	séquencée
0	0	0	alternée
≈ 0	<1	<1	tendance à l'alternance
<1	<1	>1	copolymère avec dérive de composition

4 Propriétés intrinsèques des polymères

4.a Paramètres de solubilité de Hansen

Les forces non-covalentes jouent un rôle important dans les interactions soluté/solvant. Elles sont décrites dans la littérature selon différents modèles faisant intervenir des paramètres de solubilité. A titre d'exemple, dans l'industrie, ces paramètres sont utilisés pour sélectionner des solvants et pour prédire la compatibilité entre polymères. En 1916, Hildebrand a proposé pour la première fois une théorie basée sur le lien entre la solubilité et l'énergie interne du solvant et du soluté. Pour cela, l'utilisation d'un paramètre de solubilité (δ) est préconisée, la polarité de la molécule et les interactions spécifiques n'étant pas prises en compte. Cette théorie stipule que les forces d'interactions sont les plus élevées lorsque les molécules sont soumises à la même énergie interne, pour une chaleur de mélange qui tend vers zéro. Le rapport de l'énergie interne/volume molaire noté E/V (cm^3/mol) correspond à la densité d'énergie de cohésion (DEC), V étant la masse moléculaire divisée par la masse volumique. Par définition, le paramètre de solubilité de Hildebrand est égal à la racine carrée de la valeur de la DEC (Equation 3.3).^{155, 156}

$$\delta = DEC = \left[\frac{\Delta E}{V} \right]^{1/2} = \left[\frac{\Delta H - RT}{V} \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

avec

δ = Paramètre de solubilité de Hildebrand (cal.cm^{-3})^{1/2}

T = Température absolue (K)

R = Constante universelle des gaz parfaits ($\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}$)

V = volume molaire ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)

H = enthalpie de vaporisation (cal.mol^{-1})

E = énergie de vaporisation (cal.mol^{-1})

On définit la DEC comme étant l'énergie qui assure la cohésion de l'ensemble des molécules pour une unité de volume de liquide ou solide. La DEC s'exprime en calories par unité de volume ou bien en MPa et le paramètre de solubilité de Hildebrand δ en $\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ sachant que $1 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2} = 2,05 \text{ MPa}^{1/2}$.

D'après la théorie d'Hildebrand, la dissolution est effective quand un soluté est entouré d'un solvant dont la valeur de DEC est similaire à celle du soluté. En l'état, ce paramètre δ est de faible d'utilité pratique.

Hansen a eu l'idée de scinder ce paramètre δ global en 3 de ses composantes principales : dispersives

(δ_d), polaires (δ_p) et liaison hydrogène (δ_h)¹⁵⁷ (Equation 3.4).

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (3.4)$$

Les interactions « non-polaires », correspondant à la composante δ_d sont dues aux atomes qui les constituent et concernent de ce fait l'ensemble des molécules. En effet, toutes les molécules possèdent des électrons qui peuvent causer un moment dipolaire temporaire (interaction dipôle induit - dipôle induit). Même s'ils changent constamment, ces dipôles induits génèrent des forces d'attraction d'autant plus grandes que le poids moléculaire est élevé (nombre d'électrons élevés).

Le second paramètre de solubilité partiel δ_p est lié aux interactions polaires, hors liaison hydrogène. Il existe entre les molécules polaires des forces d'attraction électrostatique, le pôle positif de l'une attirant le pôle négatif d'une autre. Les interactions liées à des forces d'orientation entre dipôles permanents sont appelées forces de Keesom.

Le troisième paramètre de solubilité partiel δ_h est lié aux interactions mettant en jeu une liaison hydrogène entre un atome d'hydrogène doté d'une charge partielle positive et un atome fortement électronégatif.

Les composés qui ont des paramètres de Hansen similaires ont une grande affinité. A l'inverse, le paramètre de Hildebrand ne parvient pas à rendre compte de ce type d'interaction. Par exemple, l'éthanol et nitrométhane ont des paramètres de Hildebrand similaires (respectivement 26,1 et 25,1 MPa^{1/2}), mais n'ont pas d'affinité particulière, et ont un comportement différents vis-à-vis de l'eau : soluble dans le cas de l'un et insoluble dans le cas de l'autre.¹⁵⁸

Hansen a proposé un espace à trois dimensions dans lequel toutes les substances solides et liquides peuvent être positionnées. Dans l'espace de Hansen, on calcule la distance Ra entre deux composés i et j selon la relation :

$$Ra = \left[4(\delta_{p,i} - \delta_{p,j})^2 + (\delta_{d,i} - \delta_{d,j})^2 + (\delta_{h,i} - \delta_{h,j})^2 \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

Par ailleurs, pour un soluté donné, on définit un rayon d'interaction R_0 qui correspond à la distance maximale entre le soluté et un bon solvant. Cette distance permet de calculer le nombre adimensionnel RED (*Relative Energy Distance*) défini comme :

$$RED = \frac{Ra}{R_0} \quad (3.6)$$

On distingue alors trois cas :

- $RED > 1$, les deux composés ne sont pas miscibles.
- $RED = 1$, la miscibilité est partielle.
- $RED < 1$, les deux composés sont miscibles

Pour déterminer les paramètres de solubilité de Hansen, différentes méthodes expérimentales et théoriques existent.

Une des méthodes consiste à utiliser des paramètres de Hansen déjà connus pour un groupe de solvants. D'après cette méthode la solubilité d'un soluté dans un grand nombre de solvants est déterminé expérimentalement. Pour chaque solvant, un point dont les coordonnées sont les trois paramètres de Hansen est positionné dans l'espace tridimensionnel de Hansen. Une sphère de solubilité du soluté

comprennant tous les solvants dans lesquels il a été soluble est alors définie. Elle est caractérisée par quatre paramètres : les 3 coordonnées du centre (δ_d , δ_p et δ_h) et son rayon (R_0).

La deuxième méthode dite théorique consiste à calculer les paramètres de solubilité de Hansen du composé grâce à la contribution des groupements fonctionnels qui composent la structure chimique de la molécule. Cette méthode a été décrite par Barton^{155,156} et développée entre autres par Van Krevelen¹⁵⁹ et Stefanis.¹⁶⁰

4.b Tensiométrie

La tensiométrie est basée sur la mesure de l'évolution de la tension de surface d'une solution d'amphiphiles en fonction de la concentration en tensioactifs. Les molécules de tensioactifs sont capables d'abaisser la tension de surface de l'eau depuis des concentrations inférieures à la concentration micellaire critique (CMC) jusqu'à la CMC. Au-delà, la tension de surface n'est généralement plus altérée même pour des concentrations très supérieures à la CMC.

En 1928, Gibbs¹⁶¹ a démontré qu'il était possible de relier l'évolution de la tension de surface au logarithme de la concentration en tensioactifs *via* l'utilisation d'une grandeur, l'excès superficiel Γ . Cet excès correspond à l'excès de tensioactifs contenus dans la surface par rapport à ceux contenus dans le liquide (Equation 3.7).

$$d\gamma = -RTn\Gamma d(\ln C) \quad (3.7)$$

avec

γ = tension de surface (N.m^{-1})

Γ = excès superficiel par unité de surface (mol.m^{-1})

n = constante de dissociation ; $n = 1$ si tensioactif est non ionique et $n = 2$ si le tensioactif est ionique

C = concentration en tensioactif (mol.L^{-1})

R = constante des gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T = température (K)

La relation de Gibbs permettant de calculer l'excès superficiel Γ en fonction de la pente de la courbe $\gamma = f(C)$ prend la forme de l'équation 3.8.

$$d\Gamma = -\frac{1}{nRT} \left[\frac{\delta\gamma}{\delta \ln C} \right]_T \quad (3.8)$$

L'aire de la molécule à l'interface A , apporte des informations sur le degré d'assemblage et d'orientation du tensioactif à l'interface. Elle est déterminée à partir de l'excès superficiel selon la relation 3.9.

$$A = \frac{10^{20}}{N_a * \Gamma} \quad (3.9)$$

avec

A = aire de la molécule à l'interface (\AA^2)

N_a = nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ atomes.mol⁻¹)

Enfin, la construction des courbes $A = f(\Gamma)$ va nous permettre la détermination de la C_{20} , grandeur correspondant à la concentration à laquelle le tensioactif abaisse la tension de surface de 20 mN.m⁻¹. Ainsi, dans le cas de l'eau, la tension de surface passe de 73 à 53 mN.m⁻¹. Elle a été introduit par Rosen¹⁶² et elle traduit l'efficacité d'un tensioactif. Rosen a constaté qu'à cette concentration, l'excès de surface a quasiment atteint sa saturation. Elle est souvent exprimé sous la forme pC_{20} correspondant au logarithme négatif de la C_{20} . Plus cette valeur est forte et plus l'efficacité du tensioactif à s'adsorber à une interface et à réduire la tension de surface est grande.

4.c Angle de contact

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité.¹⁶³ Elle permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface et de déterminer le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. La méthode consiste à mesurer l'angle θ de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat¹⁶⁴ (Figure 3.1).

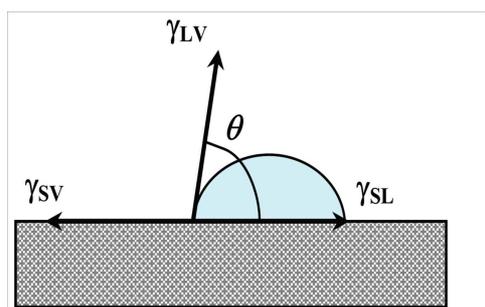


FIGURE 3.1 – Illustration de l'angle de contact.

La mesure de cet angle nous donne deux types d'information :

- Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déterminer le caractère hydrophobe (faible énergie de surface) ou hydrophile (grande énergie de surface) de la surface.
- Si on utilise plusieurs liquides différents de référence, on peut accéder à l'énergie libre de la surface, tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires de cette énergie.

La forme de la goutte est régie par 3 paramètres : la tension interfaciale solide-liquide γ_{SL} , la tension interfaciale solide-vapeur γ_{SV} (ou γ_S) et la tension interfaciale liquide-vapeur γ_{LV} (ou γ_L). Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young (Equation 3.10).

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3.10)$$

De plus, le travail d'adhésion entre un solide et un liquide, W_a , peut être exprimé par l'équation de Dupré (Equation 3.11).

$$W_a = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \quad (3.11)$$

D'après les équations 3.10 et 3.11, le travail d'adhésion peut s'écrire sous la forme de l'équation de

Young-Dupré (Equation 3.12).

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) \tag{3.12}$$

La mesure de l'angle de contact n'est valable que s'il n'y a pas pénétration du liquide dans le substrat et se fait au moment de l'équilibre de la goutte sur le substrat.

B L'homopolymérisation de la MCVP

La 4-méthoxycarbonyl-N-vinylpyrrolidin-2-one (MCVP) est un composé qui n'a, d'après nos recherches bibliographiques, pas encore été synthétisé. Nous avons donc envisagé d'utiliser cet analogue de la N-vinylpyrrolidone en tant que monomère pour l'obtention de nouveaux polymères issus d'agroressources. La NVP est principalement destinée à être homopolymérisée par voie radicalaire. Pour l'obtenir nous avons mis au point une synthèse en trois étapes à partir de l'acide itaconique (AI). En passant par l'itaconate de dialkyle puis la 4-alkylcarbonyl pyrrolidon-2-one on obtient la vinylpyrrolidone par substitution vinylique avec un rendement global de 63%.

1 Homopolymérisation par voie photochimique

1.a Etude cinétique préliminaire

Dans un premier temps, nous avons voulu comparer la réactivité de la MCVP à celle de la NVP. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude préliminaire, où nous avons suivi la cinétique de photopolymérisation des deux composés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). La polymérisation a été réalisée en utilisant comme photoamorceur une molécule photosensible classiquement utilisée en photopolymérisation : la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropanone (le Darocur 1173) sous une irradiation monochromatique de 365 nm.

Les conditions expérimentales ont été choisies de manière à être dans des conditions optimales en terme de photochimie. En effet, la longueur d'onde de faible énergie (365 nm) ne vient recouvrir qu'une partie de la bande du photoamorceur sans atteindre celle du monomère. En outre, la faible concentration en photoamorceur permet l'établissement d'une cinétique de photolyse d'ordre 1 avec donc une photopolymérisation homogène en profondeur dans l'échantillon irradié.¹⁶⁵

Les formulations ont été préparées en mélangeant la NVP avec le photoamorceur (0,1 à 1 % en masse). Après homogénéisation, 15 μL de ce mélange sont placés entre deux faces de NaCl (taille : 0,7x3x0,4 cm). Le film liquide formé, d'une épaisseur comprise entre 15 et 20 μm , est exposé à différentes doses cumulées d'UV. La source de rayonnement UV utilisée est une source monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 365$ nm et de puissance $P = 8$ mW.cm⁻².

La disparition des bandes caractéristiques de l'insaturation du monomère permet de suivre l'avancement de la polymérisation par IRTF. La figure 3.2 présente la superposition des spectres infrarouge de la polymérisation en masse de la NVP avec 0,5 % en masse d'amorceur.

La bande à 985 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation hors du plan de la double liaison de la NVP. La disparition de cette bande est suivie en fonction de la dose d'irradiation (en J.cm⁻¹). Cette méthode est quantitative puisque, d'après la loi Beer-Lambert, l'intensité de la bande d'absorption est directement proportionnelle à la concentration de l'insaturation considérée. Il est possible de calculer la conversion du monomère en fonction de la dose d'irradiation en utilisant la formule suivante (Equation 3.13).

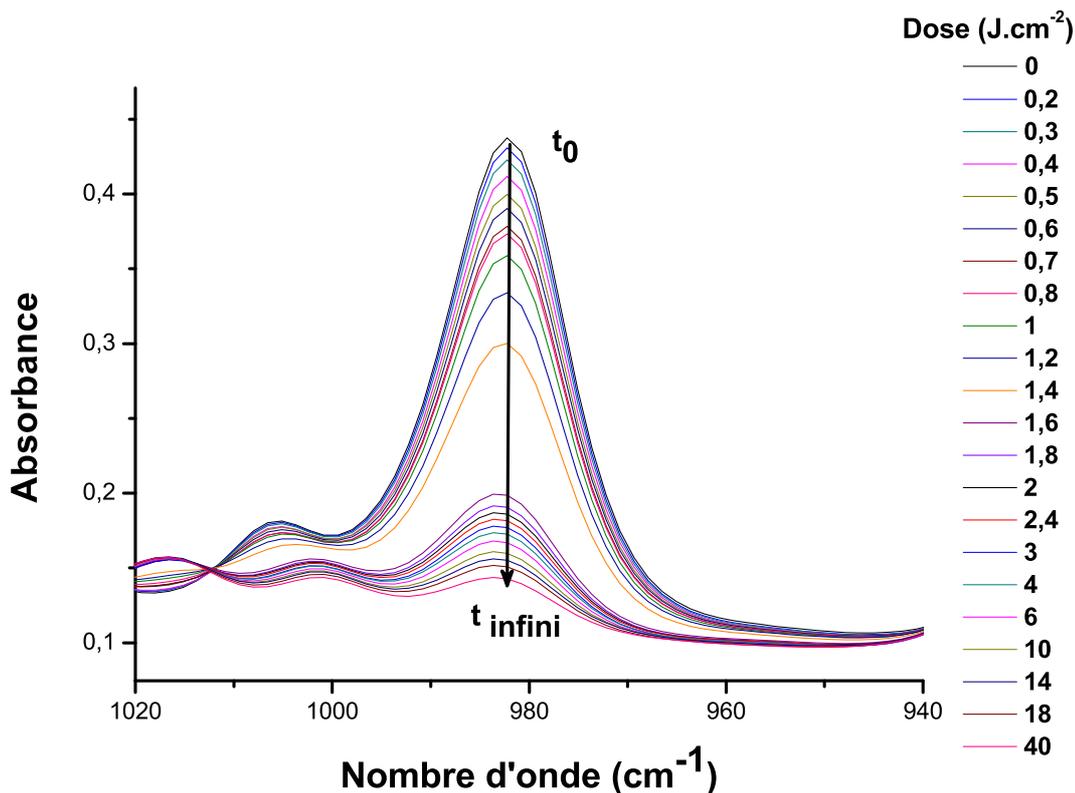


FIGURE 3.2 – Spectre IR du suivi cinétique de la polymérisation de la NVP en masse en présence de 0,5 % massique de Darocur 1173.

$$\pi_{985} = 1 - \frac{A_{985}^d - A_{985}^\infty}{A_{985}^0 - A_{985}^\infty} \quad (3.13)$$

avec

π_{985} = conversion de la NVP

A_{985}^d = absorbance à 985 cm^{-1} pour la dose d

A_{985}^0 = absorbance initiale à 985 cm^{-1}

A_{985}^∞ = absorbance à 985 cm^{-1} pour une dose infinie

On trace alors la conversion en fonction de la dose d'irradiation. Les différentes courbes obtenues pour des concentrations en photoamorceur de 0,1 à 1 % en masse sont présentées dans la figure 3.3.

Ces suivis cinétiques permettent d'étudier de manière quantitative la réactivité de la NVP en homopolymérisation, en extrayant deux grandeurs fondamentales : la vitesse de polymérisation initiale $(R_p)_0$ et la conversion finale π_∞ . Nous émettons l'hypothèse que l'absorbance est proportionnelle à la quantité d'amorceur. La conversion finale est lue directement sur le graphe (??), alors que la vitesse initiale de polymérisation est obtenue en multipliant la pente à l'origine de la courbe, k par la concentration initiale en monomère $[M]_0$ (Equation 3.14). La pente k initialement lue sur le graphe en $\text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$ est convertie en s^{-1} en la multipliant par la puissance de la lampe ($8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$).

$$(R_p)_0 = k[M]_0 \quad (3.14)$$

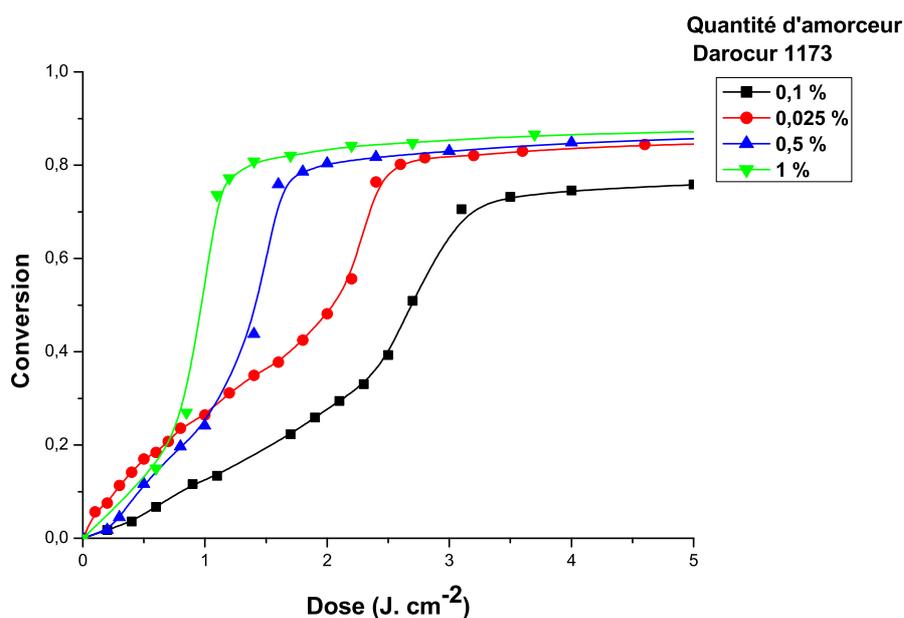


FIGURE 3.3 – Profils cinétiques de la photopolymérisation en masse de la NVP.

avec

$(R_p)_0$ = la vitesse de polymérisation initiale en $\text{mmol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$

k = la pente initiale de la courbe cinétique en s^{-1}

$[M]_0$ = la concentration initiale en monomère en mmol.kg^{-1}

Les deux grandeurs caractéristiques de la photopolymérisation de la NVP sont représentées dans le tableau 3.3

Tableau 3.3 – Grandeurs caractéristiques de l'homopolymérisation de la NVP photoamorcée par le Darocur 1173 en quantité variable.

Qté d'amorceur (% en masse)	k ($\text{mmol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	$(R_p)_0$ ($\text{mmol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	π_∞ (%)
0,1	1,216	10,944	90
0,25	1,8088	16,2792	91
0,5	2,0824	18,7416	92
1	2,4368	21,9312	93

avec $[M]_0 = 9 \text{ mmol.kg}^{-1}$

Les réactivités obtenues sont comparables à celle obtenues par White *et al.*¹⁵¹ pour la photopolymérisation de la NVP et de ses dérivés en masse avec la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophenone (DMPA). Les profils cinétiques reflètent une réactivité classique en polymérisation radicalaire. Trois zones peuvent être observées :

- une première pente faible au début de la réaction,
- une deuxième pente plus forte au cours de la majeure partie de la réaction,

– enfin, un plateau est atteint jusqu'à la conversion finale.

La pente plus faible en début de réaction peut être expliquée en partie par une inhibition du milieu par l'oxygène, qui est encore présent. L'accélération de la réaction en deuxième partie peut s'interpréter par l'effet Trommsdorff.

L'effet Trommsdorff, également appelé effet d'autoaccélération ou effet de gel, est dû à une diminution de la vitesse de terminaison quand la viscosité du milieu réactionnel augmente. Dans un milieu devenu plus visqueux, les radicaux polymères (de grande taille) diffusent moins bien que les radicaux monomères (de petite taille), ce qui défavorise la terminaison par rapport à la propagation, la première faisant intervenir la concentration en radicaux plus que la deuxième. La rencontre entre deux radicaux polymères est plus difficile. Les radicaux habituellement détruits lors de la terminaison le sont moins et leur concentration augmente. La propagation étant favorisée du fait du plus grand nombre de centres actifs, la réaction globale s'accélère.

A des taux de conversion compris entre 60 et 90 % suivant la température de polymérisation, on assiste à une vitrification progressive du système. Dans ce cas, la mobilité des molécules de monomère est également ralentie et la constante de propagation diminue progressivement. Ce phénomène permet d'expliquer pourquoi la réaction s'arrête à un taux de conversion de 90 à 95 % pour cette polymérisation en masse.¹

Quand nous avons voulu réaliser ces mêmes réactions avec la MCVP, nous avons rencontré un problème de cristallisation de ce monomère dans les conditions de la réaction. Nous avons donc réalisé les mêmes essais non en masse, mais en solution concentrée dans le dichlorométhane à 1/1 (v/v). Pour pouvoir comparer les résultats, nous avons également refait les mesures sur la NVP. Les différentes courbes obtenues avec la NVP pour des concentrations en photoamorceur de 0,1 à 1 % en solution dans le dichlorométhane sont présentées dans la figure 3.4.

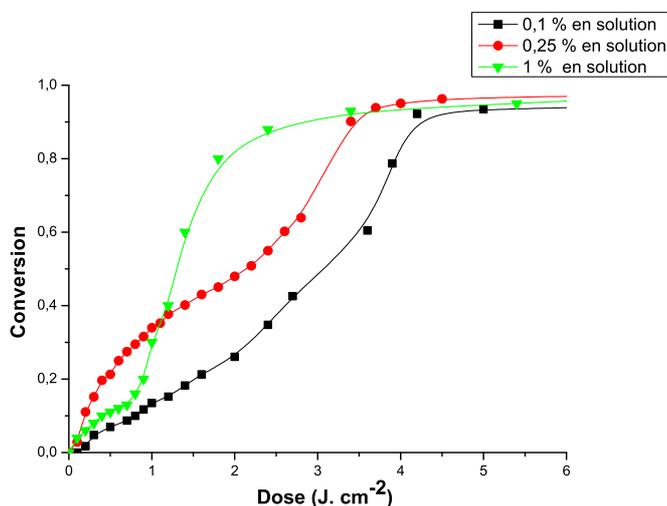


FIGURE 3.4 – Profils cinétiques de la photopolymérisation en solution de la NVP dans le dichlorométhane amorcée par différentes quantités de darocur 1173.

Le profil cinétique de la photopolymérisation en solution présente globalement le même type de tracé que celui obtenu pour la réaction en masse. Cependant, quelques différences peuvent être observées :

– La conversion finale π_{∞} est plus élevée que pour la réaction en masse. Dans ce cas nous obtenons des conversions finales de 100 % quelle que soit la concentration en photoamorceur. Ceci peut s'expliquer par une plus grande mobilité des chaînes de polymère, même à très forte concentration.

L'effet de vitrification cité précédemment n'intervient pas.

- La pente initiale de la courbe reste du même ordre de grandeur que celle obtenue pour la polymérisation en masse, mais l'effet d'autocatalyse intervient plus tardivement. Ceci s'explique également par une viscosité du milieu plus faible pendant une période prolongée du fait de la dilution.
- Le profil cinétique à 0,25 % d'amorceur est un peu au dessus de celui à 1 % en début de réaction. Ceci peut être dû, soit à un comportement particulier du milieu à ce taux d'amorceur, soit à une déviation expérimentale.

Une superposition des courbes obtenues par photopolymérisation en masse et en solution pour trois exemples rend bien compte des phénomènes décrits (Figure 3.5).

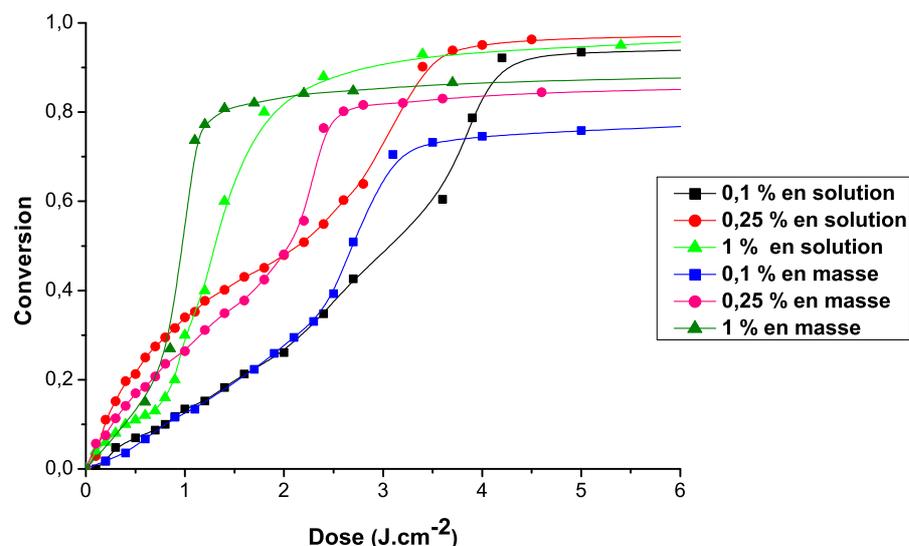


FIGURE 3.5 – Superposition des courbes cinétiques de la polymérisation de la NVP en masse et en solution.

Le changement d'allure se retrouve très clairement pour les trois exemples. Même si nous obtenons des résultats comparables, l'utilisation du dichlorométhane nous incite à considérer les résultats avec prudence puisqu'il peut y avoir des réactions de transfert avec le solvant et évaporation du solvant. Pour cette raison, nous ne calculons pas de vitesse de polymérisation dans ce cas. Malgré les points faibles de cette méthode, elle nous a permis d'obtenir des cinétiques de photopolymérisation de la MCVP présentées dans la figure 3.6 en comparaison avec la NVP.

Encore une fois nous obtenons les mêmes allures caractéristiques avec une pente à l'origine faible, suivie de l'augmentation de la vitesse de polymérisation et enfin atteinte d'un plateau. La conversion finale avec la MCVP est identique à celle de la NVP et on atteint 100 % de conversion. Par contre, la vitesse initiale de polymérisation de la MCVP est un peu plus élevée que celle de la NVP, nous pouvons donc en conclure que le monomère MCVP homopolymérise mieux que la NVP dans ces conditions.

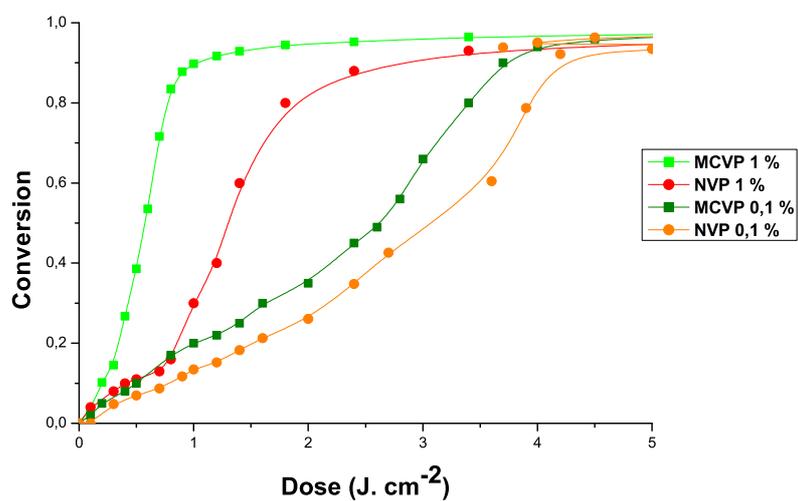


FIGURE 3.6 – Profils cinétiques de la photopolymérisation de la MCVP et de la NVP en solution dans le dichlororméthane et amorcée par le darocur 1173 (% en masse).

1.b Synthèse de la PMCVP par photopolymérisation en solution

Dans un deuxième temps nous avons synthétisé la poly(MCVP) (PMCVP) par polymérisation en solution par voie photochimique. Les monomères sont dilués à 10 % en masse dans l'acétate d'éthyle préalablement déoxygené par bullage d'argon. La polymérisation est photoamorcée par le Darocur 1173. Une large gamme de concentrations d'amorceur (10 ; 2,5 ; 1 ; 0,5 ; 0,25 % en masse par rapport au monomère) a été testée. Les solutions sont irradiées dans des tubes munis d'un septum en l'absence d'oxygène dans un réacteur photochimique à carrousel équipé de tubes UV, émettant à 350 nm ($P = 13$ à 14 mW.cm^{-2}). Les essais ont été réalisés avec deux durées d'irradiation (15 min et 30 min). Le solvant est ensuite évaporé sous vide à 50 °C. Des analyses RMN ^1H ont été réalisées sur les bruts réactionnels, afin de déterminer la conversion de la réaction. Les polymères sont ensuite séparés du monomère résiduel par précipitation à froid dans l'éther diéthylique. Des analyses RMN ^1H du polymère pur ont été réalisées afin de vérifier l'absence de signaux aux déplacements chimiques caractéristiques des insaturations des monomères.

Les conversions ont également été confirmées par gravimétrie (Equation 3.15).

$$\pi = \frac{m_{polym}^f}{m_{monom}^i} \quad (3.15)$$

avec

m_{polym}^f = la masse finale du polymère en g

m_{monom}^i = la masse initiale du monomère en g

Les expériences ont été réalisées plusieurs fois et sont reproductibles. L'influence de différents facteurs (temps d'irradiation, concentration en photoamorceur) sur la cinétique de polymérisation a été étudiée.

1.b.1 Influence du temps de réaction

L'évolution de la conversion en fonction de la quantité d'amorceur est présentée dans la figure 3.7.

Grâce à ces réactions nous pouvons confirmer les résultats préliminaires concernant la réactivité de la MCVP. La conversion au même temps de réaction est plus élevée pour la MCVP que pour la NVP. Comme attendu, la conversion augmente avec le temps d'irradiation.

Les masses molaires moyennes obtenues par chromatographie d'exclusion stérique dans l'eau, ont été déterminées pour la MCVP et la NVP polymérisées à différents temps d'irradiation et différentes quantités de photoamorceur (3.4) après purification par précipitation. A titre d'exemple, nous avons également analysé un échantillon PVP obtenu après 15 et 30 minutes d'irradiation respectivement, ainsi que deux échantillons de PVP industrielle que nous avons acheté chez Acros (10K ($10\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) et 50K ($30\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) d'après le fournisseur). Les conditions de ces analyses sont détaillées dans la partie matériel et méthodes. Le tableau 3.4 présente les masses molaires moyennes en nombre \bar{M}_n (équivalents pullulanes) ainsi que les indices de polymolécularité (IP) pour les deux monomères.

Les chromatogrammes sont monomodaux pour la MCVP et multimodaux pour la NVP. Les masses molaires obtenues par photopolymérisation sont moyennes (de $6\,000$ à $35\,000 \text{ g.mol}^{-1}$). En effet, dans ces conditions, les vitesses d'amorçage sont beaucoup plus importantes qu'avec un amorçage thermique classique. Pour une polymérisation radicalaire en absence de réactions de transfert, les longueurs de chaînes

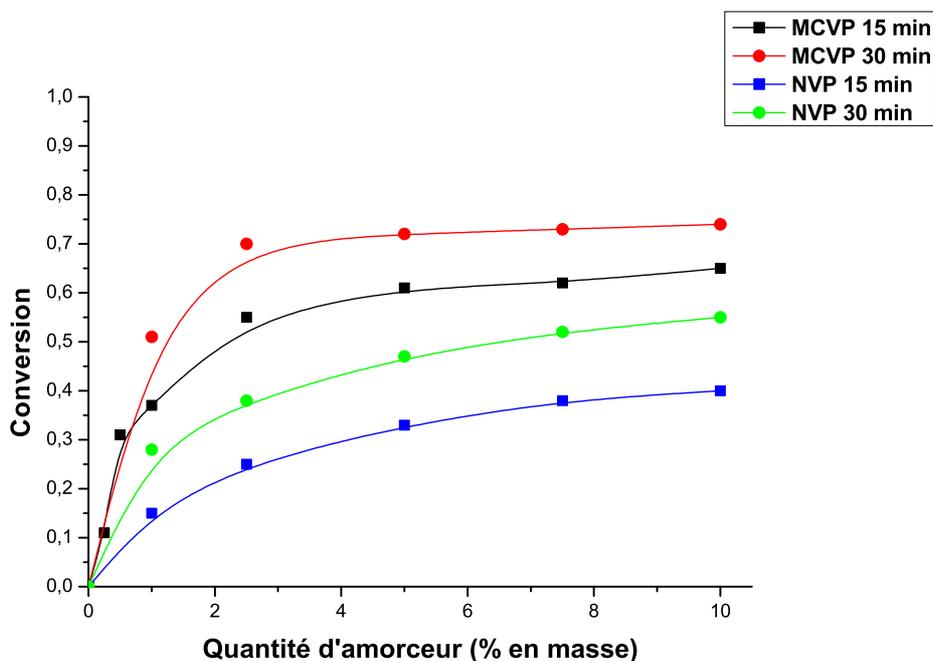


FIGURE 3.7 – Influence du temps d'irradiation (min) sur la cinétique de photopolymérisation de la MCVP et de la NVP en solution, amorcés par la darocur 1173.

cinétiques sont inversement proportionnelles à la vitesse d'amorçage. La taille des radicaux propageants va donc être plus faible pour des polymérisations photo-amorcées.

Pour la MCVP, nous observons bien une diminution de la \bar{M}_n et une augmentation de l'indice de polymolécularité avec l'augmentation de la conversion. Ce résultat peut être expliqué par une diminution de la concentration en monomère au cours de la polymérisation et du greffage par transfert au polymère. La différence de \bar{M}_n et de la modalité des pic entre la MCVP et la NVP est probablement due à la différence de structure entre ces deux monomères. La polymodalité de la NVP est induit par des réactions de transfert au polymère. En effet, la NVP possède un site CH_2 en α de l'azote (position 5) propice aux réactions de transfert, alors que le groupement ester méthylique en position 4 sur la MCVP protège ce site et rend le cycle pyrrolidone moins vulnérable vis-à-vis les réactions de transfert. De plus, concernant la différence de \bar{M}_n , le volume hydrodynamique mesuré par CES est plus grand pour la MCVP que pour la NVP pour une même longueur de chaîne. Les indices de polymolécularité en partie très faibles, sont peut être dus à la purification du polymère préalable aux analyses par CES.

1.b.2 Influence de la concentration en photoamorceur

Comme attendu, la conversion des deux systèmes (MCVP, NVP) augmente avec la teneur en photoamorceur. Nous pouvons également constater qu'à partir de 5 % de photoamorceur (en masse par rapport au monomère), il n'y a plus beaucoup d'évolution de la conversion en général (3.4). L'analyse des masses molaires permet de mettre en évidence la présence de réactions de transfert lors de la polymérisation de la MCVP. On considère ν la longueur de chaîne cinétique. La longueur de chaîne cinétique est définie comme étant le rapport de la vitesse de propagation sur la vitesse de terminaison additionnée à la somme des vitesses de transfert (Equation 3.16).

Tableau 3.4 – Résultats CES des photopolymérisations de la MCVP et de la NVP

Composé	Temps de Réaction	[A] (% mass.)	Conversion (%)	\bar{M}_n g.mol ⁻¹	IP	Distribution de pic
PMCVP	15 min	0,25 %	11	35272	1,74	monomodale
PMCVP	15 min	0,5 %	31	32645	1,63	monomodale
PMCVP	15 min	1 %	37	30972	1,52	monomodale
PMCVP	15 min	2,5 %	55	23600	1,36	monomodale
PMCVP	15 min	10 %	65	14571	1,24	monomodale
PMCVP	30 min	0,25 %	12	32523	1,76	monomodale
PMCVP	30 min	0,5 %	34	30986	1,65	monomodale
PMCVP	30 min	1 %	51	20748	1,55	monomodale
PMCVP	30 min	2,5 %	70	16743	1,38	monomodale
PMCVP	30 min	10 %	75	10867	1,26	monomodale
PVP	15 min	2,5 %	25	5689	1,83	multimodale
PVP	30 min	2,5 %	38	6392	1,94	multimodale
PVP 10 K			-	5893	2,2	multimodale
PVP 50 K			-	6907	2,2	multimodale

$$\nu = \frac{R_p}{R_{am} + \sum R_t} \quad (3.16)$$

avec

R_p = vitesse de propagation

R_{am} = vitesse d'amorçage

R_t = vitesse de transfert

La longueur de chaîne cinétique est directement proportionnelle au degré de polymérisation $D\bar{P}_n$ ($D\bar{P}_n = k\nu$ avec $1 < k < 2$ en fonction du mode de terminaison) et donc à \bar{M}_n (Equation 3.17).

$$\bar{M}_n = MD\bar{P}_n \quad (3.17)$$

avec

\bar{M}_n = masse molaire moyenne en nombre en g.mol⁻¹

$D\bar{P}_n$ = degré de polymérisation moyen en nombre

M = la masse molaire de l'unité monomère en g.mol⁻¹

En cas d'absence de réactions de transfert, ν est égale au rapport de la vitesse de propagation sur la vitesse d'amorçage et peut être exprimée comme décrit dans l'équation 3.18.

$$\nu = \frac{k_p[M]}{2(fk_d k_t[I])^{1/2}} \quad (3.18)$$

avec

k_p = constante de vitesse de propagation

[M] = concentration en monomère en mmol.kg⁻¹

k_d = constante de vitesse de dissociation de l'amorceur

k_t = constante de vitesse de terminaison

$[I]$ = concentration en photoamorceur en mmol.kg^{-1}

Par conséquent, en cas d'absence de réactions de transfert, la longueur de chaîne cinétique et la masse molaire moyenne en nombre seraient inversement proportionnelles à la racine carrée de la concentration en photoamorceur. En traçant $\bar{M}_n = f(1/[A]^{1/2})$, pour la réaction de la MCVP pendant 15 minutes, nous n'avons pas pu obtenir de droite répondant à cette équation, mais une équation polynomiale du second ordre (Figure 3.8).

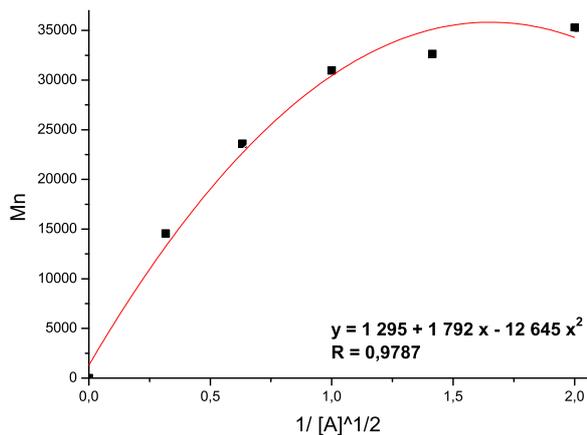


FIGURE 3.8 – Evolution de la \bar{M}_n avec la concentration en photoamorceur.

Plusieurs hypothèses existent pour expliquer la déviation de la loi cinétique.

- L'équation 3.18 est valable seulement à faible absorbance ($< 0,1$), pour que l'absorbance soit proportionnelle à la quantité en amorceur.
- Les \bar{M}_n obtenus ne reflètent pas forcément la réalité dans le milieu réactionnel, étant obtenu après purification du polymère.
- Il s'agit d'une équation instantanée, alors que nous travaillons sur un grand domaine de conversion (jusqu'à 75 %).
- La masse molaire des chaînes MCVP doit être surévaluée par rapport au volume hydrodynamique assez grand à cause du groupement ester.

Nous pouvons toutefois conclure que la MCVP photopolymérise mieux que la NVP, avec obtention de masses molaires moyennes plus élevées, des indices de polymolécularité plus faibles et une distribution des pics monomodale.

2 Homopolymérisation de la MCVP par voie thermique

Ayant démontré qu'il était possible de photopolymériser la MCVP avec de meilleurs résultats que la NVP, nous avons synthétisé la PMCVP par voie thermique ce qui devrait permettre d'obtenir des meilleurs résultats en terme de masse molaire moyenne et de polymolécularité. Ainsi, la polymérisation en solution par voie thermique devra aussi permettre d'obtenir du PMCVP de manière quasi-quantitative, pour une utilisation ultérieure.

2.a Synthèse

La MCVP et la NVP sont dilués à 10 % en masse dans l'acétate de butyle. Le changement de solvant par rapport à la photopolymérisation est motivé par des raisons de température d'ébullition plus élevée pour l'acétate de butyle que pour l'acétate d'éthyle. La polymérisation est amorcée par l'AIBN. Une large gamme de concentrations d'amorceur (10; 2,5; 1; 0,5; 0,25 % en masse par rapport au monomère) a été testée. Les échantillons sont congelés à moitié et désoxygénés par plusieurs cycles consécutifs de vide-argon. La polymérisation est réalisée à 65 °C. Le solvant est ensuite évaporé sous vide à 50 °C. Des analyses RMN ¹H ont été réalisées sur les bruts réactionnels, afin de déterminer la conversion de la réaction. Les polymères sont ensuite séparés du monomère résiduel par précipitation à froid dans l'éther diéthylique. Des analyses RMN ¹H du polymère pur ont été réalisées afin de vérifier l'absence de pics caractéristiques des insaturations du monomère. Les conversions ont également été confirmées par gravimétrie. Les masses molaires moyennes ont été évaluées par chromatographie d'exclusion stérique solvant.

Dans un premier temps nous avons réalisé des réactions à forte conversion avec 16 heures de réaction. Le tableau 3.5 présente les masses molaires moyennes en nombre \bar{M}_n (équivalent pullulanes) ainsi que les indices de polymolécularité (IP).

Tableau 3.5 – Résultats CES de la polymérisation de la MCVP et de la NVP après 16 heures de réaction.

Composé	Temps de Réaction	[A] (% mass.)	Conversion (%)	\bar{M}_n g.mol ⁻¹	IP	Distribution de pic
PMCVP	16h	0,25 %	43	25571	1,46	monomodale
PMCVP	16h	0,5 %	50	38881	1,48	monomodale
PMCVP	16h	1 %	67	26741	1,53	monomodale
PMCVP	16h	2,5 %	68	26664	1,67	monomodale
PMCVP	16h	5 %	69	41477	1,73	bimodale
PMCVP	16h	10 %	73	46396	1,76	bimodale
PVP	16h	1 %	72	20480	2,02	multimodale
PVP	16h	5 %	75	17621	2,30	multimodale

Les différents types de spectres CES obtenus sont présentés dans la figure 3.9.

Tout d'abord on peut remarquer qu'il n'y a pas d'évolution linéaire des masses molaires. Après 16 heures de réaction, la distribution des pics de masse est monomodale pour des taux d'amorceur allant jusqu'à 2,5 % et bimodale au dessus.

Dans les deux cas où la concentration en amorceur est de 5 et 10 %, on observe un pic double dont les deux masses au pic M_p sont le double l'une de l'autre ce qui témoigne de réactions de terminaisons. Cela explique également les fortes masses obtenues pour ces taux d'amorceur. Pour la NVP, comme pour la photopolymérisation, nous observons une distribution multimodale des pics de masse en CES. La NVP ne polymérise pas « proprement » dans ces conditions.

2.b Influence de la quantité d'amorceur

L'influence de la quantité d'amorceur sur l'homopolymérisation de la MCVP et la NVP pendant 16 heures a été étudiée. L'évolution de la conversion de la réaction avec la quantité d'amorceur est présentée figure 3.10.

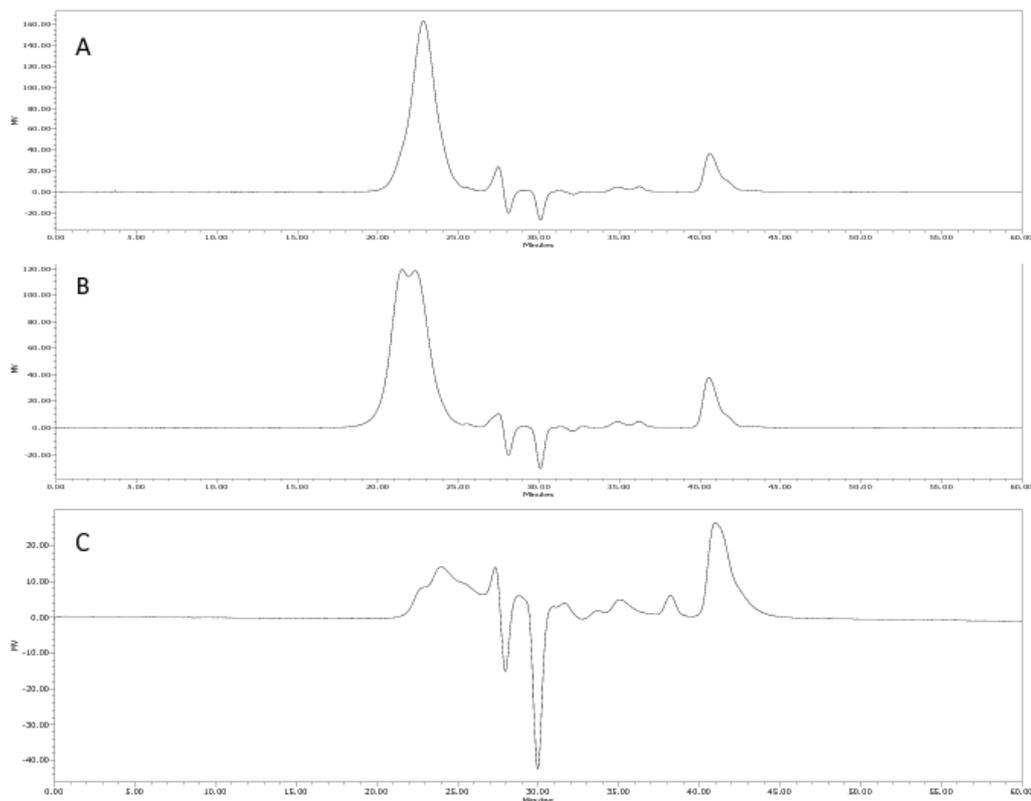


FIGURE 3.9 – Types de distribution de pics. A : PMCVP, 16 h, 1 % d'amorceur, monomodal. B : PMCVP, 16 h, 5 % d'amorceur, bimodal. C : PVP, 16 h, 5 % d'amorceur, multimodal.

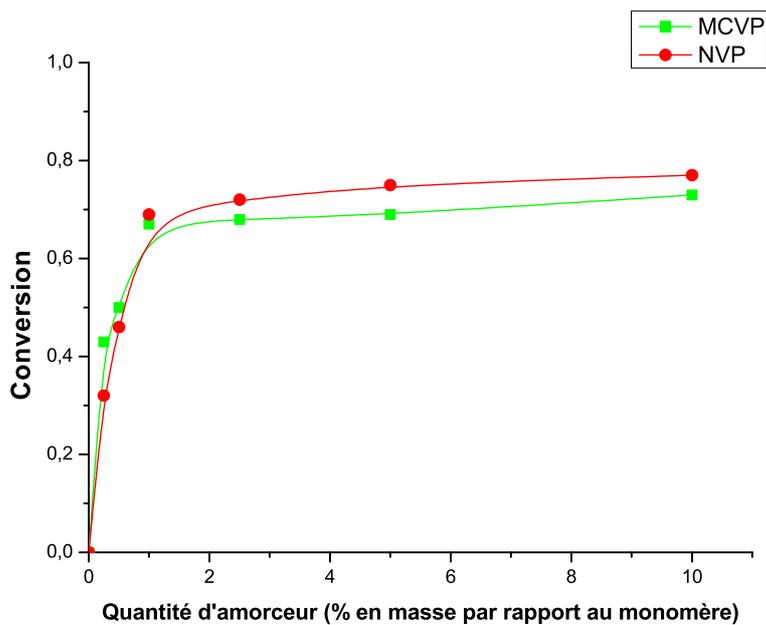


FIGURE 3.10 – Evolution de la conversion de la polymérisation de la MCVP et de la NVP avec la quantité d'amorceur.

Les deux monomères réagissent pratiquement de la même manière. La conversion augmente fortement pour les petites quantités d'amorceur (< 1 % en masse) alors que pour les réactions avec 1 à 10 % d'amorceur elle n'évolue presque plus et atteint un palier. Nous cherchons à obtenir de bonnes conversions du polymère avec le minimum d'amorceur possible. En effet, d'après ce que nous avons vu précédemment, plus la concentration en amorceur est faible, plus la réaction est lente et plus la masse molaire moyenne du polymère sera forte. D'après les résultats de nos expériences, nous pourrions travailler avec 1 % en masse d'amorceur tout en conservant des bonnes propriétés pour le polymère.

2.c Influence du solvant de polymérisation

Nous avons également voulu tester d'autres solvants pour cette polymérisation. Pour ce faire nous avons travaillé dans les meilleures conditions telles que déterminées précédemment, c'est à dire avec 1 % en masse d'amorceur et avec une durée de réaction inférieure à 16 heures afin d'éviter de trop fortes conversions et les réactions de transfert. Nous avons testé différents solvants organiques utilisés pour la polymérisation de la NVP.^{129,141} La NVP étant d'après la littérature^{129,166} souvent polymérisée dans l'eau, nous avons également testé l'eau (amorceur Na₂S₂O₈) comme solvant pour la polymérisation de la MCVP.

Les résultats obtenus par CES sont résumés dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 – Résultats obtenus par CES pour la polymérisation de la MCVP dans différents solvants (6 h de réaction, 1 % en masse d'amorceur).

Composé	Solvant	\bar{M}_n	IP	Distribution de pic
PMCVP	AcO- <i>n</i> -Bu	93060	1,48	monomodale
PMCVP	MeOH	78156	2,35	monomodale
PMCVP	THF	26949	1,41	monomodale
PMCVP	Toluène	92913	1,99	monomodale
PMCVP	H ₂ O (avec Na ₂ S ₂ O ₈)	-	-	-

Toutes les polymérisations dans les solvants organiques mènent à des résultats corrects, où nous avons des distributions de pics de masse monomodales et des \bar{M}_n de l'ordre de 40 000 à 90 000 g.mol⁻¹. On peut constater que le fait de diminuer le temps de réaction de 16 heures à 6 heures augmente considérablement la masse molaire moyenne du polymère dans le cas de la réaction dans l'acétate de butyle. Ceci est un résultat étonnant. Une masse molaire moyenne en nombre du même ordre de grandeur est obtenue avec le toluène (93 000 g.mol⁻¹), mais avec un indice de polymolécularité moins bon (2). Dans le cas du THF, nous obtenons la \bar{M}_n la plus faible (27 000 g.mol⁻¹), avec l'indice de polymolécularité le plus faible (IP = 1,4) alors qu'avec le méthanol nous obtenons également une \bar{M}_n élevée (78 000 g.mol⁻¹), mais avec un mauvais indice de polymolécularité (IP = 2,35), probablement à cause des réactions de transfert.

Dans le cas de la réaction avec l'eau, nous n'avons pas pu obtenir de polymère. En effet d'après Senogles et Thomas,¹⁶⁷ en milieu acide, la NVP peut être hydrolysée en pyrrolidone. Ceci est expérimentalement vérifié car d'après la RMN ¹H de la réaction de la MCVP dans l'eau avec Na₂S₂O₈ nous obtenons les produits décrit par Senogles et Thomas. Le mécanisme de formation des produits d'hydrolyse de la NVP en milieu acide, ainsi que les produits d'hydrolyse de la MCVP que nous avons observé par RMN ¹H sont présentés dans le Schéma 3.11.

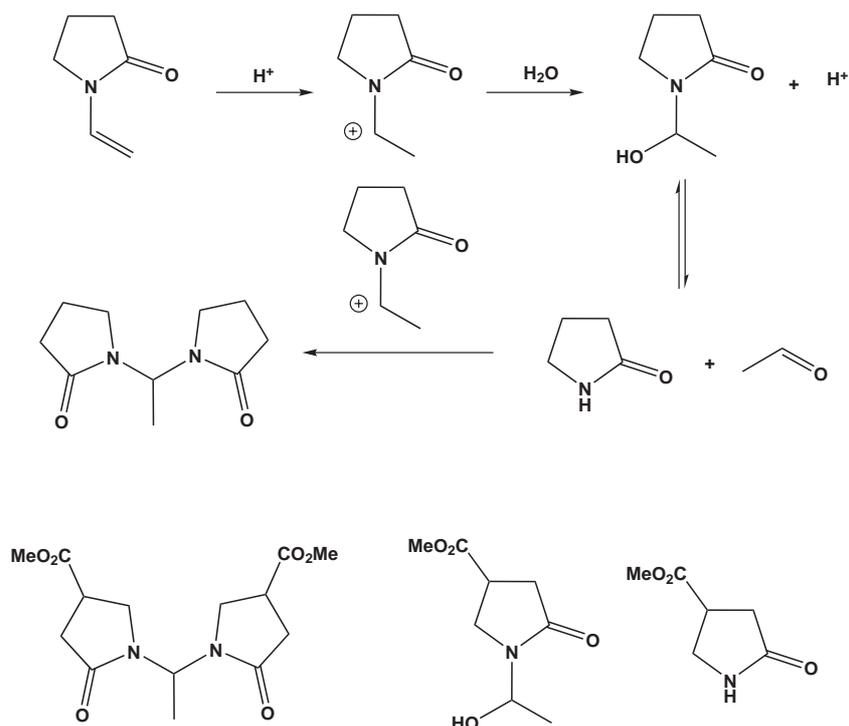


Schéma 3.11 – Hydrolyse de la NVP en milieu acide et produits d'hydrolyse de la MCVP observés par RMN.

Le meilleur solvant pour cette réaction reste donc l'acétate de butyle où nous obtenons une conversion de 31 %, une \bar{M}_n de 93 000 g.mol⁻¹ et un indice de polymolécularité de 1,5.

2.d Analyse en spectroscopie RMN

Les analyses RMN ¹H et ¹³C ont été réalisées afin de déterminer la structure de la PMCVP et de la PVP. Nous avons également voulu caractériser les extrémités des chaînes polymère.

Le spectre RMN ¹H de la PMCVP est présenté dans la figure 3.11.

On observe aisément la bande du CH₂-2 à 2,49 ppm, à partir de laquelle nous déterminons les intégrations. La superposition des bandes entre 3,0 et 4,0 ppm, rend difficile leur attribution. Dans cette zone se trouvent le CH-3, le CH-5, le CH₂-4 et le CH₃-8. Par rapport au spectre du monomère, il y a surtout apparition d'un massif vers 1,2 - 1,7 ppm correspondant au CH₂-6. L'absence de monomère, pour sa part, se vérifie facilement par la disparition des pics caractéristiques du groupement vinylique dans la zone entre 4,7 à 7 ppm. Nous avons identifié la présence de petits signaux supplémentaires à 0,62 et 4,55 ppm, pouvant correspondre aux extrémités des chaînes. Classiquement, dans une réaction avec l'AIBN comme amorceur, la présence d'isobutyronitrile, qui résonne vers 1,46 ppm, pourrait être observée par suite d'une réaction de transfert à l'amorceur. Nous ne pouvons pas exclure cette hypothèse, car étant très minoritaire il serait masqué par le massif CH₂-6. Ce produit n'explique toutefois pas les signaux à 0,62 et 4,55 ppm. On peut cependant envisager qu'il s'agit d'autres produits issus de réactions de transfert.

Le spectre RMN ¹³C de la PMCVP est présenté dans la figure 3.12.

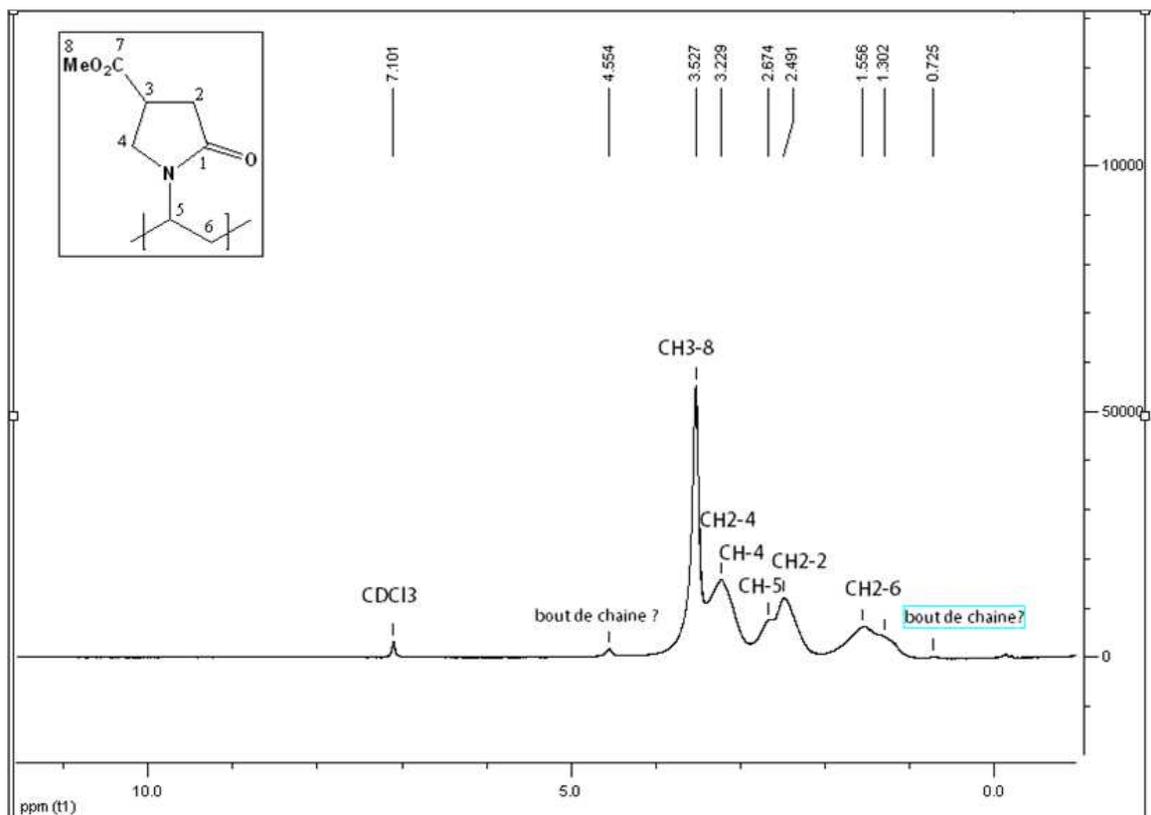


FIGURE 3.11 – ¹H RMN de la PMCVP dans le CDCl₃.

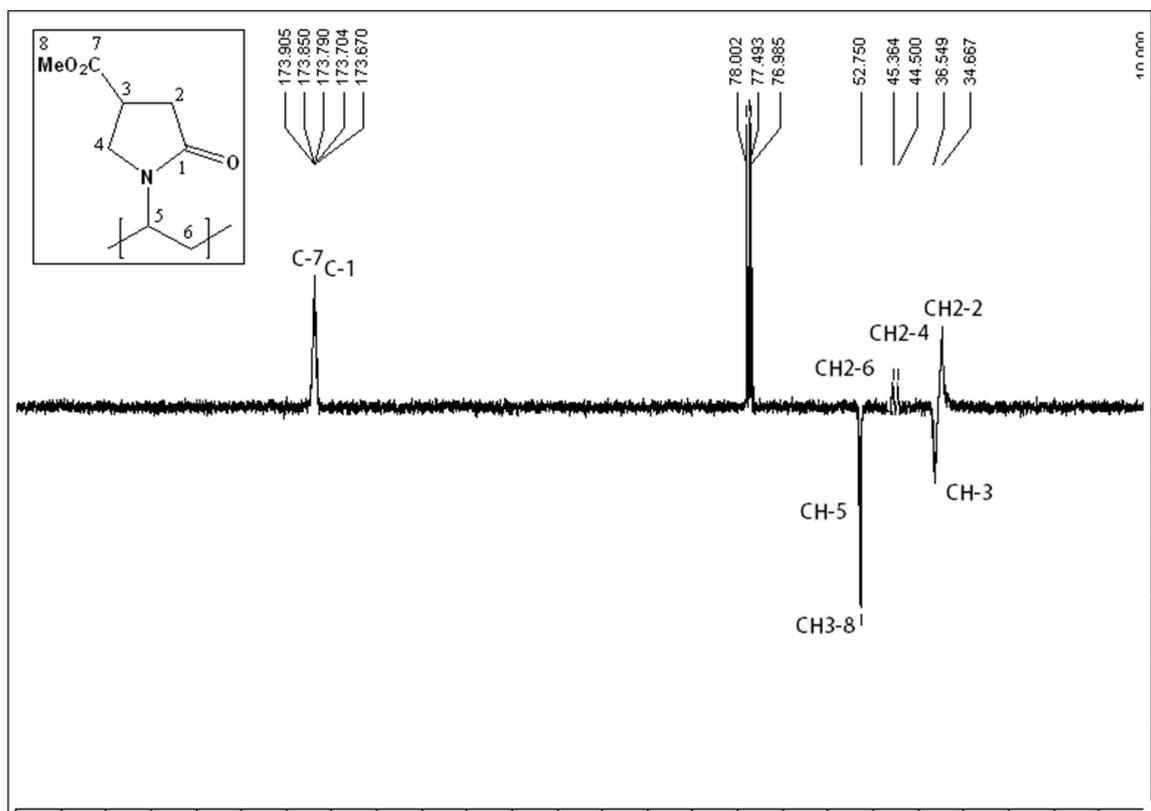


FIGURE 3.12 – MN ¹³C de la PMCVP dans le CDCl₃.

Nous avons pu identifier le CH₂-2 à 34,6 ppm, le CH-3 à 36,5 ppm, les deux CH₂-4 et CH₂-6 à 44,5 et 45,4 ppm, le CH₃-8 et le CH-5 vers 52,8 ppm et les carbones quaternaires C-1 et C-7 de 173,6-173,9 ppm. Les analyses RMN à deux dimensions (COSY, HMBC, HMQC) nous ont permis de confirmer ces attributions. Les analyses RMN de la PVP dans le chloroforme deutéré sont conformes aux spectres de la littérature.¹²⁹

2.e Etude de la solubilité

La solubilité de la PMCVP et de la PVP a été étudiée et mise en relation avec les paramètres de Hansen (cf. Contexte général 4.a).

Pour ce faire, nous avons testés la solubilité des deux polymères en les solubilisant à 20 % en masse dans différents solvants. Chaque solvant est alors représenté dans un espace tridimensionnel par un point dont les coordonnées sont les trois paramètres de solubilité de Hansen (tableau 3.7). Pour une détermination rigoureuse de la sphère de Hansen d'un polymère, il faudrait tester environ 40 solvants. Dans notre cas, nous avons seulement testé les solvants usuels.

Tableau 3.7 – Paramètres de Hansen des solvants testés.

Solvant	δ_d	δ_p	δ_h
	MPa ^{1/2}		
H ₂ O	15,5	16	42,3
MeOH	14,7	12,3	22,3
EtOH	15,8	8,8	19,4
DMF	17,4	13,7	11,3
DMSO	18,4	16,4	10,2
THF	16,8	5,7	8
DCM	19	1,8	7,4
EtOAc	15,8	5,3	7,2
Acétone	15,5	10,4	7
AcCN	15,3	18	6,1
Et ₂ O	14,5	2,9	5,1
Pentane	14,3	0	0

Les solvants capables de solubiliser le soluté étudié sont notés en vert, les autres sont représentés en rouge. La PMCVP s'est avérée soluble dans tous les solvants polaires et non soluble dans l'acétate d'éthyle, l'éther diéthylique et le pentane (Figure 3.13). Bien qu'à l'oeil nu, on ait l'impression que la PMCVP est soluble dans le THF, nous pensons qu'il y a plutôt eu formation de gel. Pour cette raison, nous avons considéré le THF en tant que non-solvant de la PMCVP.

La PVP s'est avérée soluble dans les solvants polaires et insoluble dans l'acétate d'éthyle, l'éther diéthylique et le pentane, faiblement soluble dans l'acétone et le THF (Figure 3.14).

D'un point de vue général, la PVP est donc légèrement moins soluble que la PMCVP dans les solvants peu polaires.

On définit alors une sphère de solubilité qui inclut l'ensemble des bons solvants (points verts) sans exception et qui est caractérisée par quatre paramètres : les 3 coordonnées du centre et son rayon R. Le modèle sphérique permet de calculer les coordonnées du centre de la sphère correspondant aux compo-

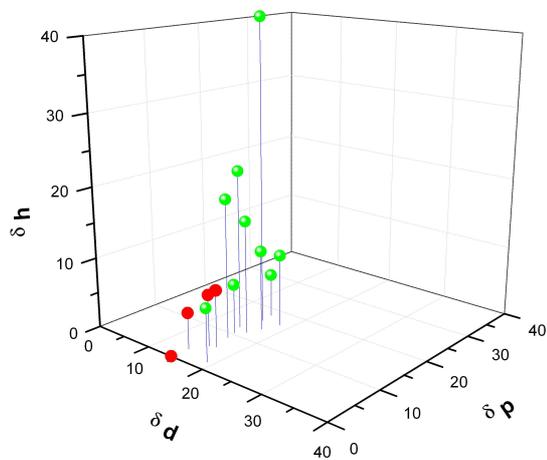


FIGURE 3.13 – Représentation dans l'espace des solvants (en vert) et des non-solvants (en rouge) de la PMCVP.

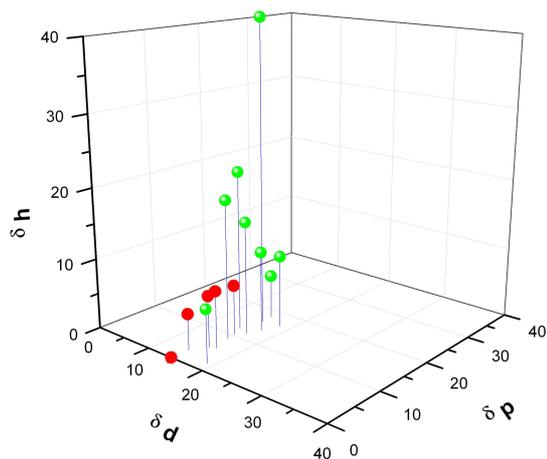


FIGURE 3.14 – Représentation dans l'espace des solvants (en vert) et des non-solvants (en rouge) de la PVP.

santes δ_d , δ_p , δ_h du soluté P à l'aide des équations 3.19.

$$\delta_{dP} = \frac{\sum_{S=1}^N \delta_{dS}}{N} \quad \delta_{pP} = \frac{\sum_{S=1}^N \delta_{pS}}{N} \quad \delta_{hP} = \frac{\sum_{S=1}^N \delta_{hS}}{N} \quad (3.19)$$

avec

δ_{dS} , δ_{pS} , δ_{hS} = paramètres de Hansen des solvants

δ_{dP} , δ_{pP} , δ_{hP} = paramètres de Hansen des polymères

N = nombre de solvants dans lesquels le polymères était soluble

δ_{dP} , δ_{pP} , δ_{hP} désignent respectivement, la composante dispersive, la composante polaire ainsi que celle relative aux liaisons hydrogène de la molécule P. Elles représentent avec R les paramètres de solubilité de Hansen du soluté. Elles sont calculées à partir des paramètres des solvants dans lesquels le soluté P était soluble. N est le nombre total de solvants dans lequel P a été solubilisé.

Le volume de solubilité prenant en compte tous les solvants du soluté, le rayon R_a de la sphère correspond à la distance maximale entre un point vert (le solvant le plus éloigné du centre de la sphère capable de solubiliser P) et le centre de la sphère (Equation 3.20).

$$R_a = \text{Max} \sqrt{4 * (\delta_{dS} - \delta_{dP})^2 + (\delta_{pS} - \delta_{pP})^2 + (\delta_{hS} - \delta_{hP})^2} \quad (3.20)$$

Les valeurs calculées à partir des équations précédentes pour les 12 solvants que nous avons testés sont résumées dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8 – Paramètres de Hansen de PMCVP et PVP déterminés expérimentalement.

Soluté	δ_d	δ_p	δ_h	R_a
	MPa ^{1/2}			
PMCVP	16,5	12,2	15,8	26,9
PVP	16,6	12,4	17,0	25,6

À partir de ces valeurs, nous avons dessiné la sphère de Hansen de la PMCVP et de la PVP (Figures 3.15).

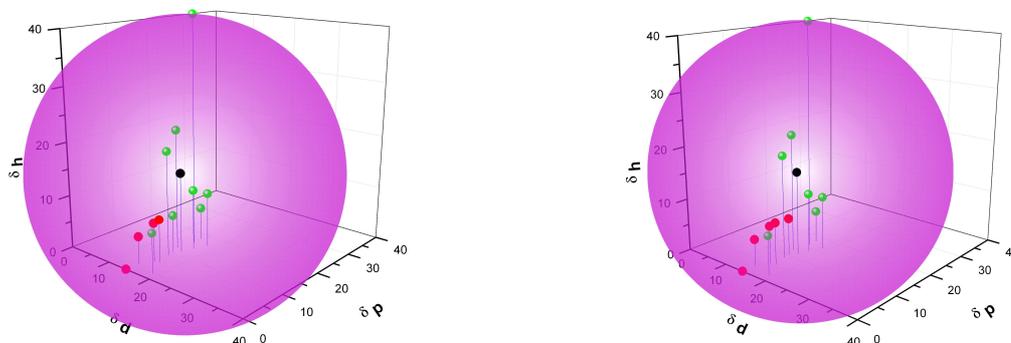


FIGURE 3.15 – Représentation des sphères de Hansen pour la PMCVP et la PVP.

Il est alors possible de classer les solvants potentiels en fonction de la distance les séparant du centre de la sphère. Les plus proches du centre, donc du soluté, sont ceux qui thermodynamiquement ont le

plus de chance de donner une solution stable. D'après la rayon de la sphère de Hansen déterminé par cette méthode, tous les solvants testés devraient solubiliser les deux polymères, ce qui n'est pas le cas. La méthode expérimentale ne nous a donc pas permis de déterminer les paramètres de solubilité de Hansen de façon fiable. On peut en déduire un manque de sensibilité de la méthode expérimentale. Ceci peut être en partie dû au fait que trop peu de solvants ont été testés.

Pour la PVP, il existe des paramètres de Hansen déjà déterminés expérimentalement.¹⁵⁸ D'après Hansen,¹⁵⁷ comme pour beaucoup de polymères solubles dans l'eau, il y a une forte extrapolation dans une zone dite « inconnue », qui est une zone où il n'existe pas de solvant possédant les paramètres de solubilité de Hansen adéquats. La sphère de Hansen pour ce genre de composé n'est donc pas définissable expérimentalement dans tous ses points. A partir de ces valeurs pour la PVP, nous voulions calculer les paramètres de solubilité de Hansen pour la PMCVP avec la méthode de contribution de groupes de Stefanis.¹⁶⁰ Malheureusement, d'après les tables de Stefanis, il est difficile de calculer la contribution d'un groupement ester méthylique. Pour remédier à ce problème nous avons considéré que, la seule différence structurale entre la PVP et la PMCVP est un groupement ester méthylique et d'après la théorie de la contribution des groupes, la contribution de ce groupement devrait être pareille quel que soit le composé. Nous avons donc comparé les paramètres de solubilité de Hansen entre plusieurs composés dont ces paramètres sont connus et qui ne diffèrent en terme de structure que par un groupement ester méthylique. Comme nous retrouvions des valeurs du même ordre de grandeur pour plusieurs composés, nous avons pu en déduire la contribution que doit avoir le groupement ester méthylique. Nous avons ajouté ces contributions aux valeurs de la PVP. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.9.

Tableau 3.9 – Paramètres de Hansen déduits de la littérature.

Soluté	δ_d	δ_p	δ_h
	MPa ^{1/2}		
PVP	21,4	11,6	21,6
Contribution d'un groupement -CO ₂ Me	0,5	4,7	3,7
PMCVP	21,9	16,3	25,3

Il est possible de déterminer les distances R_a entre les solvants et les polymères à l'aide de ces valeurs, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.10.

Tableau 3.10 – Distance R_a entre solvants et polymères.

Solvant	R_a pour la PMCVP	R_a pour la PVP
	MPa ^{1/2}	
H ₂ O	21,3	24,3
MeOH	15,2	12,7
EtOH	15,5	11,0
DMF	16,8	12,2
DMSO	16,6	12,8
THF	22,7	16,7
DCM	23,8	17,5
EtOAc	24,4	18,5
Acétone	23,1	17,9
AcCN	23,4	19,7
Et ₂ O	28,4	22,5
Pentane	33,7	27,7

D'après ces valeurs, la sphère de Hansen pour la PMCVP est délimitée par le dichlorométhane et celle pour la PVP est délimitée par l'eau. Les deux sphères de Hansen obtenues avec les valeurs de la littérature sont présentées dans la figure 3.16.

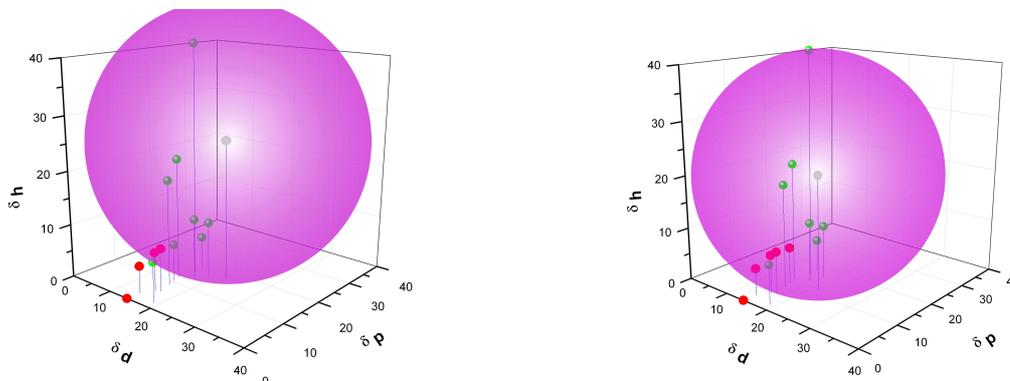


FIGURE 3.16 – Représentation des sphères de Hansen déterminées d'après la littérature pour la PMCVP et la PVP.

Les paramètres de solubilité de Hansen déterminés expérimentalement et ceux déduits de la littérature ont été comparés. Nous avons obtenus des valeurs assez proches entre la PVP et la PMCVP, mais d'après la littérature le groupement ester méthylique a une influence plus forte sur la polarité et les liaisons hydrogène que ce que nous pouvons déduire des tests de solubilité.

En comparant les quatre points, correspondant aux deux valeurs obtenues (une mesurée et une calculée selon la littérature) pour la PMCVP et la PVP dans l'espace de Hansen, le même genre de résultat est obtenu à partir des différentes méthodes. En effet la sphère de Hansen englobe les mêmes solvants (Figure 3.17). D'après tous ces résultats, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide et le méthanol sont

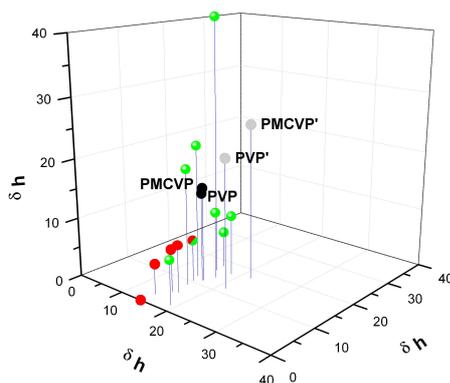


FIGURE 3.17 – Récapitulatif de l'espace de Hansen pour la PMCVP et la PVP. En noir, les valeurs déterminées expérimentalement, en gris les valeurs déduites de la littérature.

les meilleurs solvants pour ces deux polymères tandis que le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et le tétrahydrofurane se trouvent à la limite de solubilité. En effet, nous avons rencontré par exemple un problème de solubilité des deux polymères dans le THF pour la réalisation de la chromatographie par exclusion stérique dans ce milieu. A l'oeil nu, les polymères avaient l'air de se dissoudre, mais nous ne détectons pas de polymères en sortie de colonne. Nous avons soupçonné donc la formation d'un gel qui se déposerait en tête de colonne. Les paramètres de solubilité de Hansen mis en évidence semblent confirmer

la présence d'un tel état intermédiaire.

C La copolymérisation de la MCVP

Après avoir étudié l'homopolymérisation de la MCVP, nous nous sommes intéressés à sa copolymérisation avec des monomères classiques, afin de déterminer sa réactivité vis-à-vis de ces derniers et de rechercher de possibles applications à la molécule. Pour ce faire, nous avons choisi quatre monomères représentant une gamme variée de type de copolymères. Le styrène a été choisi en tant que monomère de référence, le méthacrylate de méthyle (MMA) en tant que représentant des méthacrylates et l'acrylate d'isobornyle en tant qu'acrylate encombré. L'étude de ces copolymérisations nous permettra de mieux comprendre le comportement de la MCVP en copolymérisation. Enfin, nous avons également étudié la copolymérisation de la MCVP avec la NVP, ce qui permettra de fonctionnaliser ce polymère très utilisé. Les copolymères envisagés sont présentés dans le schéma 3.12.

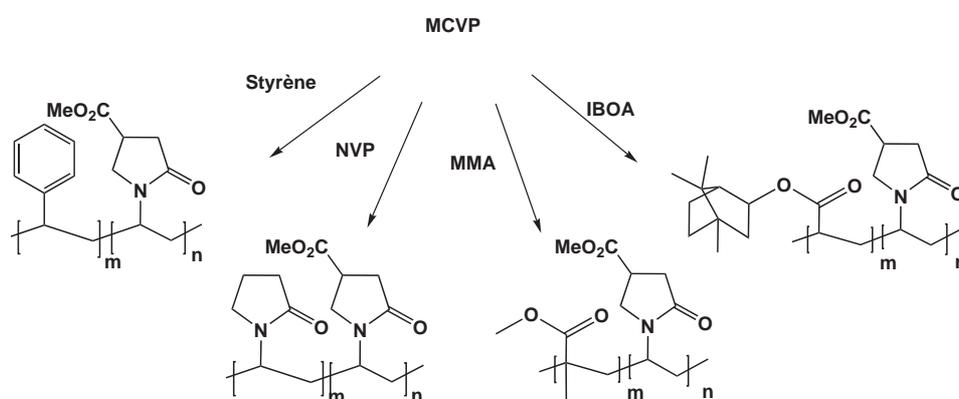


Schéma 3.12 – Copolymères envisagés à partir de la MCVP.

1 Synthèse des Copolymères

Les copolymères ont été préparés à partir de mélanges de comonomères dans des proportions molaires allant de 9/1 à 1/9 dans un bon solvant des monomères et des polymères formés. Les deux comonomères sont dilués à 10 % à 20 % en masse dans l'acétate de butyle. La réaction est amorcée par l'AIBN (0,5 % en masse par rapport aux monomères) et réalisée à 65 °C après désoxygénation du milieu comme décrit précédemment. Les copolymérisations sont conduites de telle manière que la conversion de la réaction soit inférieure à 10 % pour éviter la dérive de composition. Les temps de réaction sont donc adaptés à chaque copolymérisation.

La copolymérisation du styrène avec la MCVP, n'a pas donné de polymère dans ces conditions. Nous avons donc cherché un autre solvant de réaction. Des tests avec une composition équimolaire, avec 0,5 % en masse d'AIBN, à 65 °C, avec un temps de réaction de 6 heures, ont été réalisés sur la NVP, composé commercial. Les résultats obtenus pour les différents solvants sont résumés dans le tableau 3.11.

Au vu de ces résultats, nous avons décidé de réaliser la copolymérisation de la MCVP avec le styrène dans la NMP. Les conditions de réaction des différentes copolymérisations sont résumées dans le tableau 3.12.

Tableau 3.11 – Tests de copolymérisation de la NVP avec le styrène amorcée par l’AIBN à 0,5 % en masse et à 65 °C.

Solvant	Conversion	\bar{M}_n
Cyclohexane	8%	8747
CCl ₄	1,7 %	2224
2-Butanone	1,5 %	13211
<i>N</i> -méthylpyrrolidone (NMP)	2,5 %	16229

Tableau 3.12 – Conditions de copolymérisation.

Comonomères	[Amorceur] % en masse ^a	[Monomères] % en masse ^b	Solvant	Temps de réaction
MCVP-St	0,5	20	NMP	16 h
MCVP-MMA	0,5	10	AcO- <i>n</i> -Bu	4 h
MCVP-IBOA	0,5	10	AcO- <i>n</i> -Bu	1 h 45
MCVP-NVP	0,5	10	AcO- <i>n</i> -Bu	3 h

a : par rapport au monomères, b : par rapport à la quantité totale

Les polymères sont récupérés par précipitation à froid dans un solvant du monomère et un non-solvant du polymère (cf. Matériel et méthodes). Les conversions ont été déterminées par gravimétrie. La composition des copolymères a été déterminée par microanalyse pour les copolymérisations où il n’y a de l’azote que dans un des deux monomères. Elle a été confirmée par RMN ¹H, quand c’était possible. Il est important de préciser que la RMN reste une méthode imprécises. Les masses molaire moyennes en nombre ont été évaluées par CES. Les températures de transition vitreuse (T_g) ont été déterminées par analyse enthalpique différentielle (DSC). En ce qui concerne les temps de réaction, il s’avère déjà que la copolymérisation entre la MCVP et le styrène n’est pas très favorable. Après 16 heures de réaction, il y seulement 10 % de conversion. Par contre la réaction avec l’acrylate IBOA est très rapide, comme le laisse présager la bonne réactivité des acrylates en homopolymérisation. Celle avec le MMA est un peu moins réactive.

2 Détermination des rapports de réactivité des monomères

2.a Rappel théorique

Au lieu d’être exprimée en termes de concentration, l’équation de copolymérisation 3.2 peut également être exprimée en termes de fractions molaires (Equations 3.21, 3.22).

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (3.21)$$

avec

f_1 = fraction molaire du monomère M_1 dans le milieu réactionnel à un moment donné

f_2 = fraction molaire du monomère M_2 dans le milieu réactionnel à un moment donné

$[M_1]$ = concentration du monomère M_1 dans le milieu réactionnel à un moment donné

$[M_2]$ = concentration du monomère M_2 dans le milieu réactionnel à un moment donné

et

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (3.22)$$

avec

F_1 = fraction molaire du monomère M_1 dans le copolymère formé

F_2 = fraction molaire du monomère M_2 dans le copolymère formé

La combinaison de ces deux équations donne l'équation 3.23 :

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (3.23)$$

Cette équation permet la détermination de la composition instantanée du copolymère sous forme de fractions molaires du monomère M_1 présent dans le copolymère. Pour déterminer r_1 et r_2 expérimentalement, il faut déterminer la composition de copolymères issus de mélanges de monomères de compositions initialement différentes. A partir des compositions du copolymère, différentes méthodes permettent le calcul des rapports de réactivité. D'après Mayo et Lewis,¹⁵⁴ l'équation 3.2 est linéarisée et réécrite sous la forme (Equation 3.24) :

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} * \left(\frac{[M_2]}{[M_1]} \left[1 + \frac{r_1 [M_1]}{[M_2]} \right] - 1 \right) \quad (3.24)$$

Pour chaque expérience, une droite est obtenue ; en principe toutes les droites sont censées se recouper en un point de coordonnées (r_1 ; r_2). En pratique d'autres méthodes de linéarisation de l'équation de copolymérisation existent. Finemann et Ross¹⁶⁸ ont réarrangé l'équation sous la forme de l'équation 3.25.

$$G = r_1 H - r_2 \quad (3.25)$$

avec

$$G = \frac{X(Y-1)}{Y} \quad H = \frac{X^2}{Y} \quad X = \frac{f_1}{f_2} \quad \text{et} \quad Y = \frac{F_1}{F_2} \quad (3.26)$$

Lorsqu'on porte G en fonction de H , on obtient une droite dont r_1 est la pente et r_2 l'ordonnée à l'origine. Dans la méthode Fineman-Ross inversé, on trace G/H en fonction de $1/H$, pour obtenir une droite dont la pente est égale à $-r_1$ et l'ordonnée à l'origine égale à r_2 . Le problème des méthodes Mayo-Lewis et Fineman-Ross réside dans la mauvaise distribution des valeurs expérimentales en ce que les petites valeurs prennent un poids trop élevé dans le calcul de r_1 et r_2 et en ce que les résultats peuvent être différents selon l'attribution de 1 et 2. Kelen et Tüdös ont proposé encore une autre méthode de linéarisation. Grâce à l'introduction d'une constante arbitraire α dans l'équation 3.25, un étalement plus régulier des valeurs est rendu possible, ce qui contribue à un poids statistique homogène aux données expérimentales. L'équation 3.27 se présente sous la forme de :

$$\eta = \left[r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right] \zeta - \frac{r_2}{\alpha} \quad (3.27)$$

avec

$$\eta = \frac{G}{\alpha + H} \quad \text{et} \quad \zeta = \frac{H}{\alpha + H} \quad (3.28)$$

$$\alpha = \sqrt{H_{max} * H_{min}} \quad (3.29)$$

Lorsqu'on porte η en fonction de ζ , on obtient une droite avec la pente = $(-r_2/\alpha)$ et l'ordonnée à l'origine = (r_1+r_2/α) .

2.b Détermination des F_1 et F_2 des copolymères

Les compositions des copolymères sont déterminées par microanalyse pour les copolymérisations MCVP-St, MCVP-MMA et MCVP-IBOA. A titre de comparaison, nous avons également réalisé les copolymérisations NVP-MMA et NVP-IBOA. Pour la suite, l'indice « 1 » désignera toujours la MCVP et l'indice « 2 » désignera le comonomère. Comme la synthèse du PMCVP-PS s'est avérée difficile, nous n'avons pas pu réaliser toutes les compositions. Les teneurs en azote déterminées par microanalyse sont présentées dans le tableau 3.13.

Tableau 3.13 – Résultats en microanalyse des copolymérisations.

Rapport		Teneur en azote en masse (%)				
f_1	: f_2	MCVP-St	MCVP-MMA	MCVP-IBOA	NVP-MMA	NVP-IBOA
0,1	: 0,9	0,4201	0,5569	0,7896	0,6385	
0,2	: 0,8		0,8624	1,3314	0,9145	1,8863
0,25	: 0,75	0,4185				
0,3	: 0,7		1,7537	1,777	0,7415	
0,4	: 0,6		2,1218	2,2902	1,7039	
0,5	: 0,5	0,6223	2,3367	2,7895	2,4711	3,3257
0,6	: 0,4		3,1239	2,967	2,6875	
0,7	: 0,3		3,419	3,2734	3,0025	
0,75	: 0,25	2,8271				
0,8	: 0,2		4,1384	3,8577	3,8032	4,2279
0,9	: 0,1	2,834	5,3531	4,6801	5,6842	

Nous appellerons la teneur en azote P_N . A partir du pourcentage massique en azote du copolymère, nous avons déterminé la fraction massique de MCVP (F_1^I) dans le copolymère (Equation 3.30).

$$P_N = \frac{M_N F_1^I}{F_1^I M_1 + F_2^I M_2} \quad (3.30)$$

avec

P_N = la teneur en azote du copolymère en $g.g^{-1}$

F_1 = la fraction molaire du monomère M_1

F_2 = la fraction molaire du monomère M_2

M_1 = la masse molaire du monomère $M_1 = 169 g.mol^{-1}$

M_2 = la masse molaire du monomère M_2

M_N = la masse molaire de l'azote = $14 g.mol^{-1}$

La fraction massique de MCVP F_1^I est transformée en fraction molaire F_1 selon l'équation 3.31.

$$F_1 = \frac{1}{1 + \frac{M_1 - F_1^I M_1}{M_2 F_1^I}} \quad (3.31)$$

avec

F_1 = la fraction molaire du monomère 1 dans le copolymère

F_1^I = la fraction massique du monomère 1 dans le copolymère

M_1 = la masse molaire du monomère 1

M_2 = la masse molaire du monomère 2

Les fractions massiques et les fractions molaires de MCVP et NVP dans les copolymères, calculées par cette méthode, sont résumées dans le tableau 3.14.

Tableau 3.14 – Fractions massiques et fractions molaires de MCVP et NVP dans les copolymères.

Rapport		PMCVP-PS		PMCVP-PMMA		PMCVP-PIBOA		PVP-PMMA	
f_1	f_2	F_1^I	F_1	F_1^I	F_1	F_1^I	F_1	F_1^I	F_1
0,1	: 0,9	0,031	0,019	0,041	0,025	0,115	0,138	0,045	0,041
0,2	: 0,8			0,080	0,049	0,191	0,225	0,066	0,060
0,25	: 0,	0,032	0,020						
0,3	: 0,7			0,115	0,071	0,252	0,293	0,054	0,049
0,4	: 0,6			0,170	0,108	0,320	0,367	0,123	0,112
0,5	: 0,5	0,047	0,029	0,210	0,136	0,386	0,436	0,180	0,165
0,6	: 0,4			0,264	0,175	0,410	0,461	0,186	0,17
0,7	: 0,3			0,294	0,198	0,446	0,497	0,220	0,203
0,75	: 0,25	0,242	0,164						
0,8	: 0,2			0,371	0,259	0,520	0,571	0,280	0,259
0,9	: 0,1	0,500	0,381	0,530	0,400	0,537	0,588	0,425	0,400

Les compositions de la copolymérisation MCVP-NVP sont déterminées par RMN ^1H (méthode imprécise). Le spectre RMN ^1H du copolymère PMCVP-PVP ($f_1/f_2 = 2/8$) est présenté dans la figure 3.18.

Sur le spectre RMN, deux zones peuvent être identifiées. La zone A : comprenant les protons CH-3, CH₂-4, CH₂-12, CH₃-8, CH-13 et CH-5 ; c'est à dire 7 protons provenant de la MCVP et 3 protons provenant de la NVP et la zone B : comprenant les protons CH₂-14, CH₂-6, CH₂-11, CH₂-10 et CH₂-2 ; c'est à dire 4 protons provenant de la MCVP et 6 protons provenant de la NVP. D'après ce constat, deux équations peuvent être posées (Equations 3.32, 3.33).

$$I_A = 7n_{MCVP} + 3n_{NVP} \quad (3.32)$$

avec

I_A = intégration de la zone A

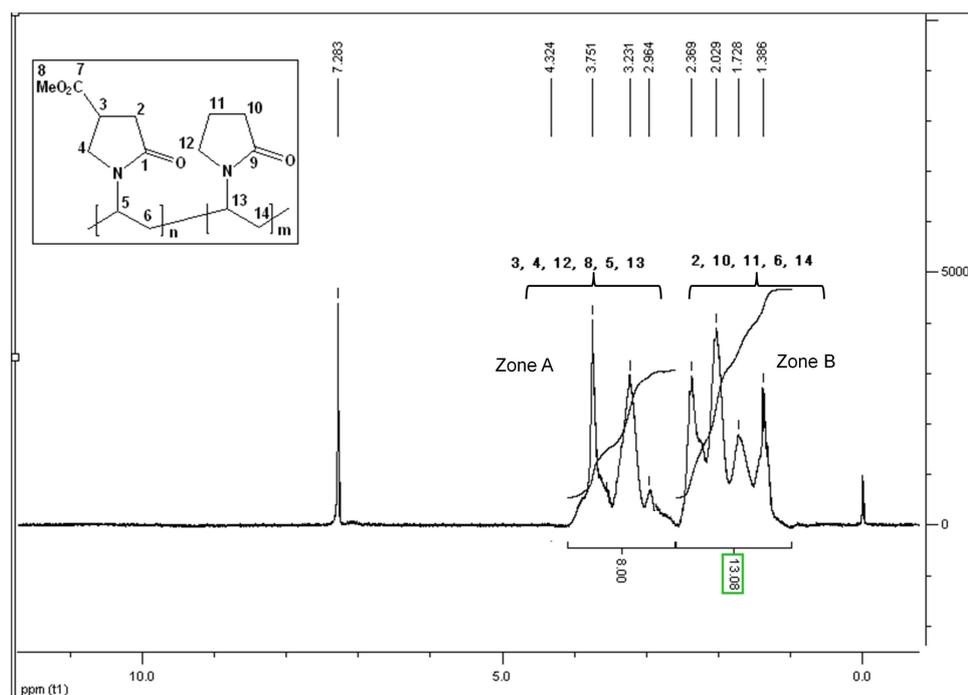
n_{MCVP} = nombre de protons de MCVP

n_{NVP} = nombre de protons de NVP

et

$$I_B = 4n_{MCVP} + 6n_{NVP} \quad (3.33)$$

avec

FIGURE 3.18 – RMN ^1H du copolymère PMCVP-PVP.

I_B = intégration de la zone B

En résolvant ces deux équations à deux inconnues, on obtient les équations 3.34 et 3.35, d'où on déduit la fraction molaire F_{MCVP} par l'équation 3.36.

$$n_{MCVP} = \frac{2I_A - I_B}{10} \quad (3.34)$$

$$n_{NVP} = \frac{7I_B - 4I_A}{30} \quad (3.35)$$

$$F_{MCVP} = \frac{n_{MCVP}}{n_{MCVP} + n_{NVP}} \quad (3.36)$$

A titre d'exemple, les valeurs calculées à partir du spectre 3.18 sont résumées dans le tableau 3.15.

Tableau 3.15 – Valeurs calculées pour la copolymérisation MCVP-NVP (1-9).

I_A	=	8
I_B	=	13,08
n_{MCVP}	=	0,29
n_{NVP}	=	1,98
F_{MCVP}	=	0,13

Les fractions molaires de MCVP, déterminées par cette méthode pour toutes les compositions sont regroupées dans le tableau 3.16.

Tableau 3.16 – Fractions molaires de MCVP déterminées par RMN pour les copolymères PMCVP-PVP.

f_1	f_2	F_{MCVP}
0,1	0,19	0,13
0,2	0,8	0,23
0,3	0,7	0,31
0,4	0,6	0,41
0,5	0,5	0,51
0,6	0,4	0,63
0,7	0,3	0,74
0,8	0,2	0,80
0,9	0,1	0,91

2.c Tracé de composition des copolymères

La variation de la composition du copolymère en fonction de la composition du milieu initial peut être tracée pour donner des courbes caractéristiques de la copolymérisation. Ces tracés pour les quatre copolymérisations réalisées sont présentés dans la figure 3.19.

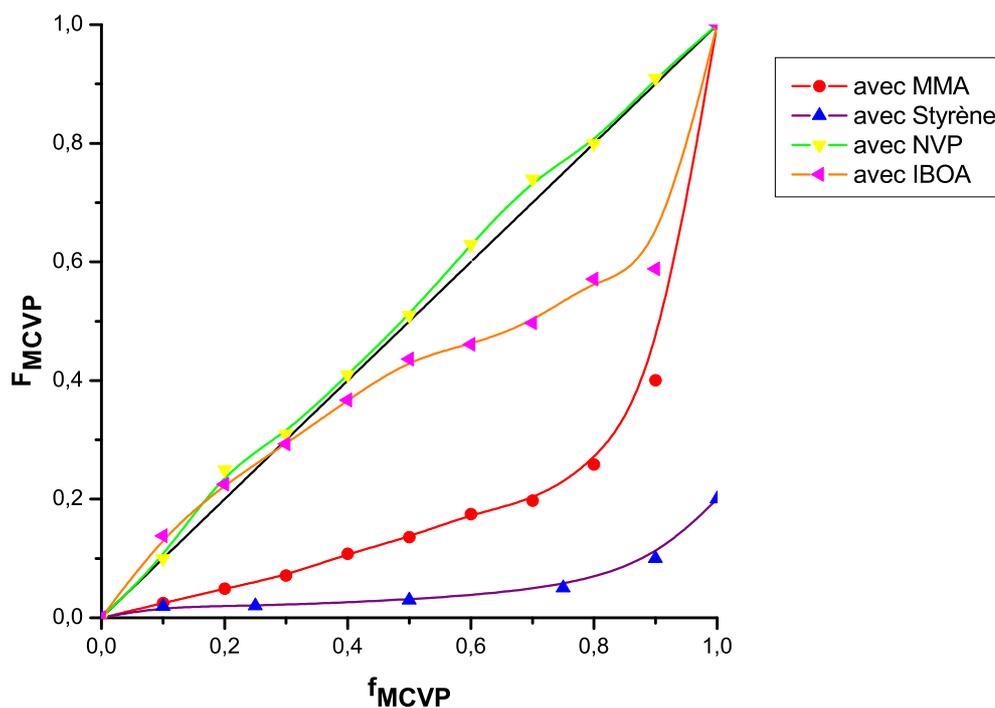


FIGURE 3.19 – Variation de la composition des copolymères en fonction de la composition initiale du milieu.

Les quatre copolymérisations représentent quatre types de comportements. En effet, pour la copolymérisation de la MCVP avec la NVP, la composition du copolymère évolue selon le tracé d'une copolymérisation idéale, avec r_1 et $r_2 = 1$. Cependant, nous appellerons cette copolymérisation plutôt une copolymérisation égale, où chaque monomère a la même affinité pour son comonomère parce qu'ils sont si semblables, qu'il n'y a pas de différence de réactivité. Des copolymères, avec une composition parfaitement définie pourront ainsi être synthétisés. La copolymérisation entre la MCVP et la MMA représente également le tracé d'une copolymérisation idéale avec r_1 de l'ordre de 0,2. Dans ce genre de

système, il sera difficile de synthétiser un copolymère avec $F_{MCVP} > 0,6$. Le MMA s'incorpore plus facilement dans le copolymère. La copolymérisation entre la MCVP et l'IBOA se présente plutôt sous forme d'une copolymérisation alternée, où le tracé décrit une sinusoïde. Dans le cas limite où r_1 et r_2 tendent tous les deux vers zéro, un copolymère alterné est obtenu quel que soit le rapport (M_1/M_2). En comparant le tracé à la théorie, on se trouverait plutôt dans le cadre où $r_1 = 0,1$ et $r_2 = 0,5$. Presque toutes les compositions pourront être atteintes pour le copolymère.

Dans le cas de la copolymérisation de la MCVP avec le styrène, les réactivités entre les monomères sont tellement différentes qu'il n'y a presque pas d'incorporation de MCVP dans le polystyrène (PS). Si r_1 et r_2 sont très différents, la composition du copolymère s'éloigne considérablement de la composition du milieu de copolymérisation et ces copolymères sont très difficiles à obtenir. Nous ne pourrions jamais synthétiser un copolymère PMCVP-PS avec une forte fraction de MCVP. Par contre, il sera possible de synthétiser du PS-PMCVP, correspondant à du polystyrène modifié, par l'incorporation de quelques motifs de MCVP. Nous pourrions travailler avec des fortes conversions sans avoir à nous soucier d'une éventuelle dérive de composition. En effet, même quand la concentration de MCVP dans le milieu augmente fortement, son incorporation reste faible, de l'ordre de $F_1 = 0,1$.

2.d Détermination des rapports de réactivité des copolymères

Les rapports de réactivité ont été déterminés par deux méthodes, celle de Fineman-Ross inversée et la méthode de Kelen-Tüdös. Les paramètres de Fineman-Ross et Kelen-Tüdös sont résumés dans le tableau 3.17.

Tableau 3.17 – Paramètres Fineman-Ross et Kelen-Tüdös pour les différentes copolymérisations.

M_1/M_2	$X = f_1/f_2$	$Y = F_1/F_2$	$G = X(Y-1)/Y$	$H = X^2/Y$	$1/H$	G/H	$\eta = G/(\alpha+H)$	$\zeta = H/(\alpha+H)$
Copolymérisation MCVP-St (avec $\alpha = 9,19$)								
0,1/0,9	0,11	0,019	-5,657	0,641	1,560	-8,827	-0,575	0,065
0,25/0,75	0,33	0,0201	-16,052	5,462	0,183	-2,939	-1,096	0,373
0,5/0,5	1,00	0,030	-32,014	33,014	0,030	-0,970	-0,759	0,782
0,75/0,25	3,00	0,233	-9,873	38,619	0,026	-0,256	-0,207	0,808
0,9/0,1	9,00	0,613	-5,684	132,158	0,008	-0,043	-0,040	0,935
Copolymérisation MCVP-MMA (avec $\alpha = 8,4$)								
0,1/0,9	0,11	0,025	-4,281	0,488	2,049	-8,772	-0,482	0,055
0,2/0,8	0,25	0,041	-5,910	1,540	0,649	-3,838	-0,595	0,155
0,3/0,7	0,43	0,083	-4,736	2,213	0,452	-2,140	-0,446	0,209
0,4/0,6	0,67	0,121	-4,834	3,667	0,273	-1,318	-0,401	0,304
0,5/0,5	1,00	0,157	-5,358	6,358	0,157	-0,843	-0,363	0,431
0,6/0,4	1,50	0,180	-6,849	12,523	0,080	-0,547	-0,327	0,599
0,7/0,3	2,33	0,246	-7,136	22,095	0,045	-0,323	-0,234	0,725
0,8/0,2	4,00	0,349	-7,461	45,844	0,022	-0,163	-0,138	0,845
0,9/0,1	9,00	0,667	-4,488	121,393	0,008	-0,037	-0,035	0,935
Copolymérisation MCVP-IBOA (avec $\alpha = 2,09$)								
0,1/0,9	0,11	0,160	-0,583	0,077	12,968	-7,559	-0,269	0,036
0,2/0,8	0,25	0,290	-0,611	0,215	4,645	-2,839	-0,265	0,093
0,3/0,7	0,43	0,415	-0,605	0,443	2,257	-1,366	-0,239	0,175
0,4/0,6	0,67	0,579	-0,485	0,768	1,303	-0,631	-0,170	0,269
0,5/0,5	1,00	0,773	-0,294	1,294	0,773	-0,227	-0,087	0,382
0,6/0,4	1,50	0,855	-0,254	2,631	0,380	-0,096	-0,054	0,557
0,7/0,3	2,33	0,988	-0,028	5,510	0,181	-0,005	-0,004	0,725
0,8/0,2	4,00	1,331	0,995	12,021	0,083	0,083	0,070	0,852
0,9/0,1	9,00	1,427	2,694	56,755	0,018	0,047	0,046	0,964
Copolymérisation MCVP-NVP (avec $\alpha = 0,94$)								
0,1/0,9	0,11	0,111	0,889	0,111	9,000	8,000	0,846	0,106
0,2/0,8	0,25	0,333	0,500	0,188	5,333	2,667	0,443	0,166
0,3/0,7	0,43	0,449	0,525	0,409	2,446	1,285	0,389	0,303
0,4/0,6	0,67	0,695	0,293	0,640	1,564	0,458	0,185	0,405
0,5/0,5	1,00	1,041	-0,039	0,961	1,041	-0,041	-0,021	0,505
0,6/0,4	1,50	1,703	-0,619	1,321	0,757	-0,468	-0,274	0,584
0,7/0,3	2,33	2,846	-1,514	1,913	0,523	-0,791	-0,531	0,671
0,8/0,2	4,00	4,000	-3,000	4,000	0,250	-0,750	-0,607	0,810
0,9/0,1	9,00	10,111	-8,110	8,011	0,125	-1,012	-0,906	0,895

Les tracés obtenus d'après ces calculs sont présentés dans la figure 3.20 et 3.21.

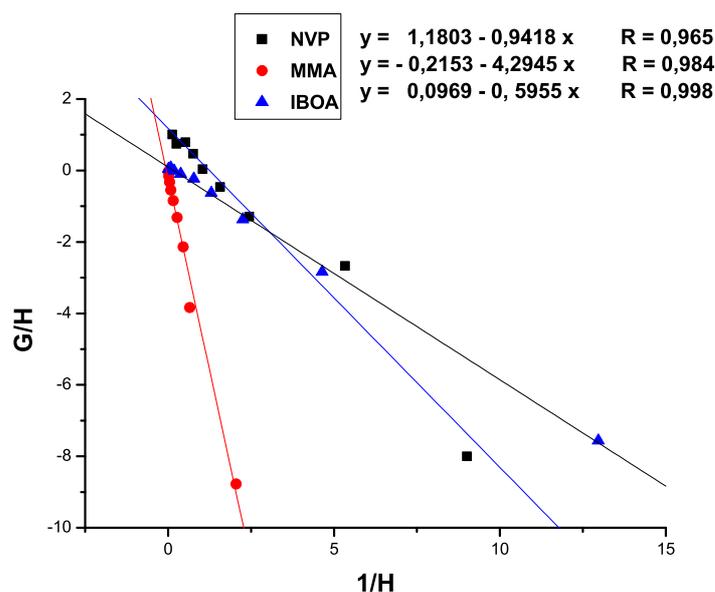


FIGURE 3.20 – Tracés obtenus selon la méthode Fineman-Ross inversée.

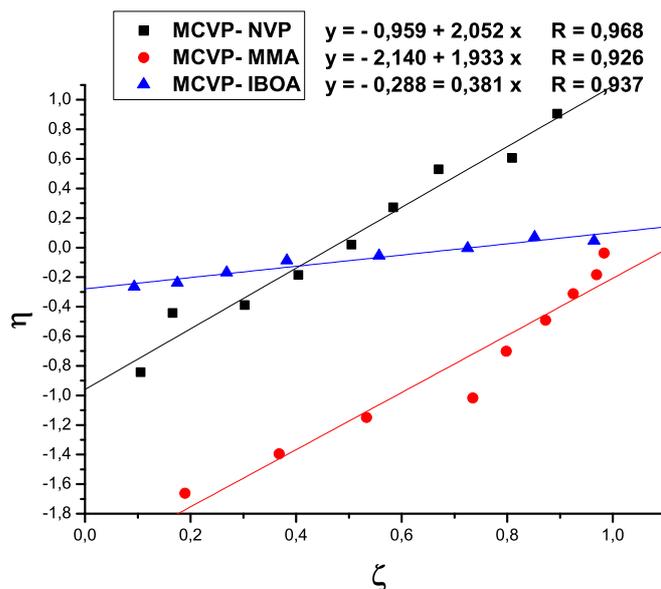


FIGURE 3.21 – Tracés obtenus selon la méthode Kelen-Tüdös.

Nous n'avons pas réussi à obtenir des droites pour la copolymérisation MCVP-St. En effet, cette polymérisation présente un comportement tellement extrême que les modèles mathématiques utilisés ne rendent pas bien compte de la réalité. L'incorporation de la MCVP dans le polymère final malgré l'augmentation du rapport f_1/f_2 est tellement faible, que les points en deviennent presque aberrants. Les rapports de réactivité déduits de ces tracés sont résumés dans le tableau 3.18.

Les rapports de réactivité calculés par la méthode Fineman-Ross inversée et Kelen-Tüdös correspondent aux prédictions que nous avons pu faire à partir des tracés de l'évolution de la composition du copolymère en fonction de la composition en monomère. La MCVP copolymérise de manière égale avec la NVP, forme un copolymère statistique, idéal avec le MMA et présente une tendance à l'alternance en

Tableau 3.18 – Rapports de réactivité des différentes copolymérisations.

Copolymérisation	Fineman-Roos inversé		Kelen-Tüdös inversé		$r_1 * r_2$	Type de copolym.
	r_1	r_2	r_1	r_2		
MCVP-St	défaillance du modèle		défaillance du modèle			tendance à homopolym.
MCVP-MMA	0,21	4,29	0,21	4,47	0,92	idéale
MCVP-IBOA	0,10	0,59	0,10	0,59	0,059	tendance à alternance
MCVP-NVP	1,09	0,94	1,18	0,90	1,10	égale

copolymérisation avec l'IBOA. Nous avons comparé les rapports de réactivités de la littérature¹¹⁻¹³ de la copolymérisation de la NVP avec différents monomères à nos valeurs expérimentaux (tableau 3.19).

Tableau 3.19 – Rapports de réactivité des différentes copolymérisations de la littérature.¹¹⁻¹³

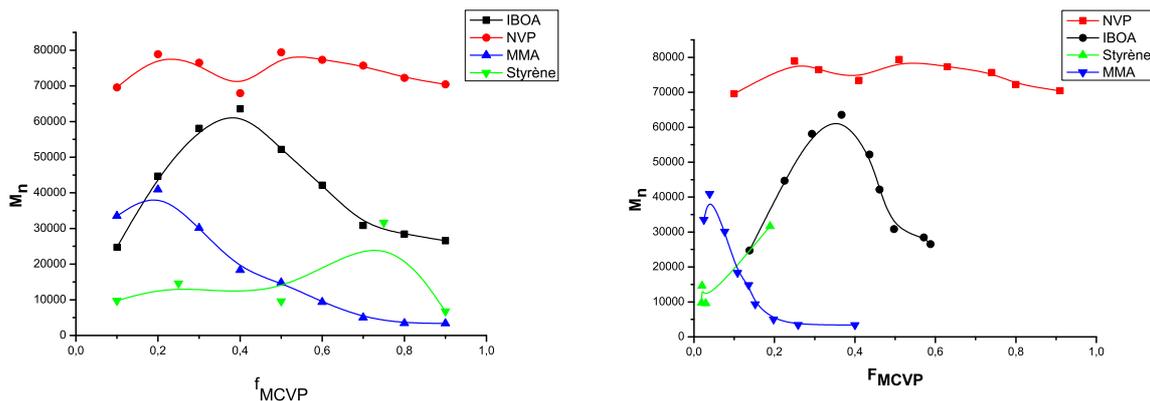
Monomères	r_1	r_2	Monomères	r_1	r_2
NVP-MMA	0,02	5	MCVP-MMA	0,21	4,39
NVP-St	0,057	17,2	MCVP-St	« 1	» 1
NVP-AB	0,02	0,8	MCVP-IBOA	0,10	0,59

Nous retrouvons des valeurs comparables pour la copolymérisation avec le styrène. Par contre, pour la réaction avec le MMA, r_{NVP} diffère d'un facteur de 10 par rapport à r_{MCVP} . La MCVP serait donc un meilleur copolymère pour le MMA par rapport à la NVP. La réaction avec l'IBOA, n'est pas citée dans la littérature. Cependant, nous l'avons comparée à un autre acrylate. Les valeurs ne correspondent pas tout à fait, mais ceci pourrait aussi être dû au fait que nous comparons l'IBOA à l'acrylate de butyle, nettement moins encombré stériquement.

3 Détermination des longueurs de chaînes des copolymères obtenus

Les longueurs de chaînes obtenues ont été étudiées, pour évaluer si la copolymérisation mène à des copolymères avec de bonnes propriétés. Les masses molaires moyennes ont été déterminées par CES dans le THF ou dans l'eau. L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre peut être regardée selon deux aspects : soit en fonction de la fraction molaire de MCVP dans le copolymère, soit en fonction de la composition initiale du mélange. Les deux aspects sont présentés dans la figure 3.22.

Les \bar{M}_n les plus élevées de 70 000 à 80 000 g.mol⁻¹ ont été obtenues pour la poly(MCVP-co-NVP). Elles ne varient pas avec la composition du copolymère ce qui semble normal, puisque les deux monomères sont très proches d'un point de vue réactivité. La \bar{M}_n du copolymère poly(MCVP-co-IBOA) varie fortement avec la fraction en MCVP. Les \bar{M}_n les plus élevées, de l'ordre de 60 000 g.mol⁻¹ sont obtenues pour f_{MCVP} et F_{MCVP} autour de 0,3-0,5. Cette zone correspond à l'endroit où la composition finale du copolymère est proche de la composition initiale, c'est à dire au point azéotrope. En dehors de cette zone, les longueurs des chaînes polymère chutent. Pour obtenir un polymère avec une grande longueur de chaîne, il faudrait travailler autour du point azéotrope. En ce qui concerne le copolymère poly(MCVP-co-MMA), les \bar{M}_n obtenues sont faibles dès que la quantité de MCVP dans le milieu augmente. Elles chutent de 40 000 g.mol⁻¹ pour $F_{MCVP} = 0,04$ à 3 000 g.mol⁻¹ pour $F_{MCVP} = 0,26$. Même si d'après les rapports de réactivité, il s'agit d'une copolymérisation idéale, on ne pourra pas produire du poly(MCVP-

FIGURE 3.22 – Evolution des \bar{M}_n en fonction de f_{MCVP} et F_{MCVP} .

co-MMA), même avec une fraction modeste de MCVP. La copolymérisation de la MCVP avec le styrène est, d'après tous les aspects que nous avons étudiés, difficile et nous ne nous attendions pas à obtenir de fortes \bar{M}_n .

Une fois la copolymérisation de la MCVP étudiée, nous avons explorés quelques pistes d'application des polymères obtenus.

D Propriétés des polymères obtenus

Grace aux études précédentes sur l'homopolymérisation de la PMCVP, nous avons démontré qu'il est possible d'obtenir la poly(4-méthoxycarbonyl-*N*-vinylpyrrolidone) avec des bonnes propriétés et de bons rendements. Nous avons également pu synthétiser des copolymères poly(MCVP-*co*-NVP) ou poly(MCVP-*co*-St). Par la suite, nous avons étudié la modification chimique de la MCVP dans l'homo- ou le copolymère. Le remplacement de l'ester par d'autres groupements fonctionnels permettrait de moduler les propriétés du polymère obtenu. De par son caractère hydrosoluble, le copolymère poly(MCVP-*co*-NVP) pourrait avoir une application dans le domaine médical ou cosmétique. La possibilité de greffer des groupements sur l'ester méthylique pourrait faire de ce copolymère un transporteur potentiel de principes actifs aminés par exemple.

La fonctionnalisation a été obtenue par aminolyse de l'ester méthylique, puis la réactivité et l'influence sur les propriétés des polymères de différentes amines ont été explorées. Dans un premier temps, nous avons cherché à modifier la PMCVP et à évaluer le changement de solubilité du polymère qui en découle. Dans un deuxième temps, nous avons évalué le pouvoir tensioactif de la PMCVP et de la poly(MCVP-*co*-NVP) fonctionnalisée avec des amines longues (C_8 et C_{12}). Enfin, des films de poly(MCVP-*co*-St) ont été fonctionnalisés avec le chitosane et le changement des propriétés de surface a été démontré par des mesures d'angle de contact.

1 Modification chimique de PMCVP

1.a Synthèse de poly(*N*-alkyle carboxamide-*N*-vinylpyrrolidone) (PCAVP) par aminolyse des groupements ester de la PMCVP

La PMCVP a été fonctionnalisée par aminolyse des groupements ester portés par le cycle pyrrolidone (Schéma 3.13).

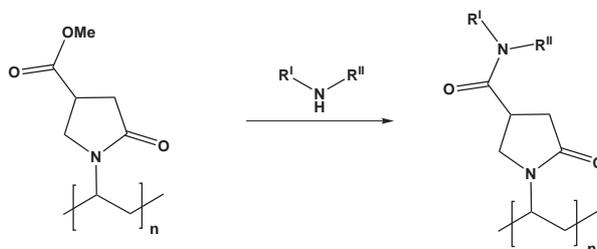


Schéma 3.13 – Aminolyse de la PMCVP.

Différentes amines primaires et secondaires ont été étudiées avec des conditions réactionnelles variées. De manière générale, la PMCVP a été solubilisée dans le méthanol ou directement dans l'amine correspondante et le mélange est chauffé à 50 - 85 °C pendant 16 à 48 heures. Le brut réactionnel est purifié par précipitation. Le taux de remplacement des esters est déterminé par RMN ¹H.

Les différentes amines étudiées, les conditions expérimentales, ainsi que le taux de remplacement de l'ester par l'amide sont présentés dans le tableau 3.20.

Tableau 3.20 – Conditions expérimentales et résultats de l'aminolyse de la PMCVP.

Amine (quantité)	Solvant	Température de réaction	Temps de réaction	Taux de remplacement des CO ₂ Me
Diéthylamine (1 éq.)	MeOH	50 °C	16 h	5 %
Diéthylamine (excès)	-	85 °C	16 h	10 %
Pyrrolidine (1 éq.)	MeOH	50 °C	16 h	20 %
Pyrrolidine (excès)	-	85 °C	16 h	80 %
Pipéridine (1 éq.)	MeOH	50 °C	16 h	20 %
Pipéridine (excès)	-	85 °C	16 h	70 %
Octylamine (1 éq.)	MeOH	50 °C	16 h	80 %
Octylamine (excès)	-	85 °C	16 h	100 %
Dodécylamine (1 éq.)	MeOH	50 °C	16 h	50 %
Dodécylamine (excès)	-	85 °C	16 h	70 %
Dodécylamine (excès)	-	85 °C	20 h	100 %
Benzylamine (excès)	-	85 °C	20 h	100 %

Comme on s'y attend, l'introduction d'une amine secondaire est plus difficile que l'introduction d'une amine primaire. Nous n'avons pas pu introduire la diéthylamine avec un fort taux de remplacement car soit la température de réaction est trop faible, soit elle s'évapore ($T_b = 55$ °C). La pipéridine, étant un peu plus grande que la pyrrolidine, s'introduit à des taux un peu plus faibles que cette dernière. Dans la série des amines primaires à chaîne longue, nous avons réussi à remplacer tous les groupements esters par des amides en utilisant un excès en amine à une température de 85 °C sans solvant. La méthode est simple et efficace.

1.b Solubilité des polymères obtenus

La solubilité des cinq PMCVP modifiées a été testée dans quelques solvants usuels. Nous n'avons pas déterminé les paramètres de solubilité de Hansen expérimentalement pour ces composés puisque, comme nous l'avons montré précédemment, la méthode n'est pas performante pour des petits changements structuraux et avec une petite gamme de solvants. Les solubilités ont été testées à 20 % en masse de polymère dans le solvant et selon quatre critères :

- le polymère est parfaitement soluble, désigné par +++.
- le polymère est soluble avec ajout de solvant (à 5% en masse), désigné par ++.
- le polymère n'est pas soluble, mais gonfle dans le solvant, désigné par +.
- le polymère n'est pas soluble, désigné par -.

Les résultats des tests de solubilité sont résumés dans le tableau 3.21.

Tableau 3.21 – Solubilité des PCAVP.

Amine	Solvants							
	EP	Et ₂ O	DCM	AcOEt	Acétone	EtOH	MeOH	H ₂ O
PMCVP pure	-	-	+++	-	++	+++	+++	+++
Pyrrolidine	-	-	+	-	-	+	++	+++
Pipéridine	-	-	-	-	-	+	++	+++
Octylamine	-	-	+++	-	-	++	++	-
Dodécylamine	-	-	+	-	-	++	+	-
Benzylamine	-	-	+	-	-	++	+	-

On constate une diminution du nombre de solvants dans lesquels les polymères sont solubles. La fonctionnalisation apporte donc une plus grande spécificité au niveau de la solubilité du polymère. Les PMCVP, fonctionnalisées par la pyrrolidine et par la pipéridine restent solubles dans les solvants très polaires, mais perdent en solubilité par rapport aux solvants moins polaires (DCM, Acétone). Les polymères fonctionnalisés par des chaînes alkyle longues ou par un aromatique (octylamine, dodécylamine, benzylamine) ne sont plus solubles dans l'eau et perdent également en solubilité dans le DCM et l'acétone.

Nous avons quand même déterminé les paramètres de solubilité de Hansen de tous ces composés par la méthode de contribution des groupes de Stefanis et Panayiotou.¹⁶⁰ Nous avons pris les paramètres pour la PVP et y avons ajouté les contributions des groupements relatifs à chaque polymère. Les contributions de chaque groupe selon Stefanis et Panayiotou sont résumées dans le tableau 3.22.

Tableau 3.22 – Contribution de groupes aux paramètres de solubilité de Hansen selon Stefanis.

Paramètre (MPa ^{1/2})	CH ₃	CH ₂	CONRR cycl.	CONRR aliphat.	CH ₂ -NH	CH ₂ -N	CH arom.
δ_d	-0,0269	-0,9714	0,2956	0,4482	0,8116	1,4681	0,1105
δ_p	-0,3045	-1,6448	2,8958	5,7899	0,9412	2,8345	-0,5303
δ_h	-0,4119	-0,7813	1,3125	3,0029	1,34	1,2505	-0,4305

Les paramètres de Hansen calculés pour les différentes PMCVP modifiées sont présentés dans le tableau 3.23.

D'après ces paramètres on retrouve globalement les effets observés expérimentalement, le paramètre de polarité δ_d augmente pour la PMCVP fonctionnalisée avec la pyrrolidine et la pipéridine et baisse pour la PMCVP fonctionnalisée avec l'octylamine et la dodécylamine. Le paramètre δ_h , diminue pour

Tableau 3.23 – Contribution de groupes aux paramètres de solubilité de Hansen selon Stefanis.

Amine	δ_d	δ_p	δ_h
	MPa ^{1/2}		
PVP pur	21,4	11,6	21,6
PMCVP pur	21,9	16,3	25,3
Pyrrolidine	24,6	19,6	24,6
Pipéridine	24,6	19,3	24,2
Octylamine	21,5	14,9	22,7
Dodécylamine	21,4	13,6	21,0
Benzylamine	23,9	17,7	23,7

tous les polymères fonctionnalisés. Même si le comportement des PMCVP fonctionnalisées vis-à-vis des solvants change, les différents composés se trouvent dans la même zone quand on trace les paramètres des solubilité de Hansen dans l'espace (Figure 3.23).

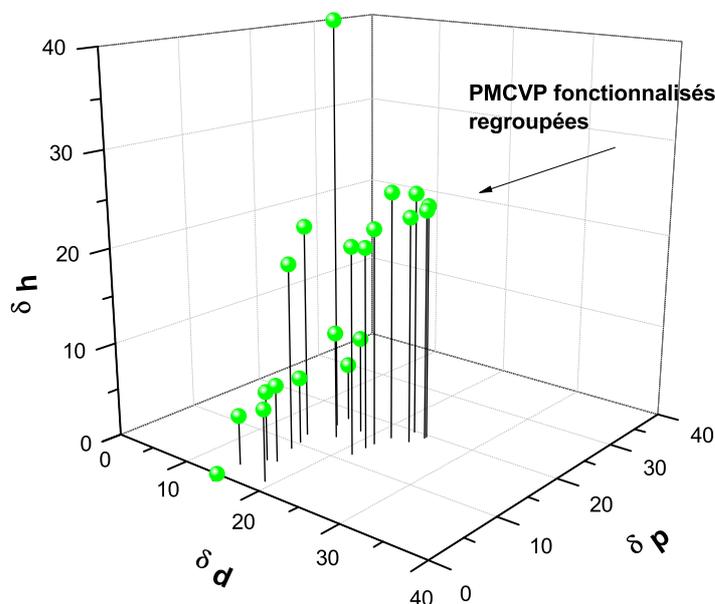


FIGURE 3.23 – Représentation des PMCVP modifiées dans l'espace de Hansen.

2 Polymères amphiphiles

2.a Rappel théorique

Un tensioactif est une molécule constituée de deux parties d'affinité opposée : une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Il est possible de distinguer quatre grandes classes de tensioactifs qui sont regroupées suivant la nature de leur partie hydrophile : les tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques et amphotères ou zwitterioniques.¹⁶⁹

2.a.1 Classes de tensioactifs

Les tensioactifs anioniques sont les plus utilisés à l'échelle industrielle. Ils comprennent les dérivés carboxylates (dont les savons), les dérivés sulfates ou sulfonates (dont les lauryl éther sulfates de sodium), les dérivés alkylbenzène sulfonates et les dérivés phosphates mono- ou di-esters.

Les tensioactifs non-ioniques se distinguent en deux catégories principales : les polyéthoxylés et/ou polypropoxylés dérivés d'alcools, d'esters, d'amines ou d'amides et les tensioactifs dérivés de polyols, par exemple du sorbitol, du saccharose, des glucamides et des APGly.

Les tensioactifs cationiques sont exclusivement constitués de dérivés d'amines. On distingue les sels d'alkyltriméthyle ou d'alkylbenzylidiméthyl ammonium et les esters d'ammonium.

Les tensioactifs amphotères couplent sur une même molécule une charge négative et positive et découlent des tensioactifs précédents.

2.a.2 Polymères amphiphiles neutres

La plupart du temps, on s'intéresse à des tensioactifs moléculaires ou monomères qui ne comportent qu'une seule tête hydrophile et qu'une seule queue hydrophobe. Toutefois, le degré d'oligomérisation (c'est-à-dire le nombre de têtes polaires et le nombre de queues hydrophobes) influence profondément la structuration en solution des tensioactifs et donc leurs propriétés d'usage. Si on augmente encore le nombre de têtes polaires on passe à l'échelle polymère, qui est souvent appelée « polysavons » dans la littérature.¹⁷⁰

Les polysavons peuvent être vus comme un ensemble de tensioactifs moléculaires liés entre eux de manière covalente au sein d'une macromolécule. Il en résulte que les polysavons forment dans l'eau des micelles polymères qui ont la même structure générale que celles des micelles de tensioactifs. La tête polaire peut être soit placée près de la chaîne principale, au milieu du greffon hydrophobe ou à l'opposé de la chaîne principale.

Une des principales différences entre les polysavons d'une part et les tensioactifs ou les polymères associatifs d'autre part, semble être l'absence ou la présence d'une concentration critique à partir de laquelle les greffons hydrophobes s'associent en microdomaines intramoléculaires pour les polymères et en micelles pour les tensioactifs classiques. En effet, les polysavons, contrairement aux polymères associatifs possèdent un taux de greffage plus élevé. Cela entraîne, par conséquent, que même à faible concentration en polymère, localement, c'est-à-dire à l'échelle d'une chaîne, il y a suffisamment de greffons pour pouvoir former une micelle intramoléculaire. En revanche, lorsque le taux de greffage est faible et à faible concentration en polymère, il n'y a localement pas assez de greffons pour former une micelle polymère.^{171, 172}

L'architecture moléculaire des polysavons est caractérisée par la combinaison de structures de polymères et de tensioactifs. Laschewsky *et al.*¹⁷³ présentent une classification basée sur la situation de la chaîne principale de polymère par rapport aux groupements alkyles. Quatre types de géométrie peuvent être ainsi définis, comme le montre la figure 3.24.

- Géométrie « tête » : la chaîne principale est située à proximité de la tête polaire, cette géométrie est appelée aussi : « attachement frontal ». Figure 3.24 a.
- Géométrie « tête-queue » : la chaîne polymère principale et la tête polaire sont séparées par la chaîne alkyle, cette géométrie est appelée aussi : « attachement terminal ». Figure 3.24 c.

- Géométrie « milieu de chaîne » : la chaîne polymère principale et la tête polaire sont séparées par quelques segments espaceurs flexibles. Figure 3.24 b.
- Géométrie « chaîne principale » : La tête polaire appartient à la chaîne polymère principale. Figure 3.24 d.

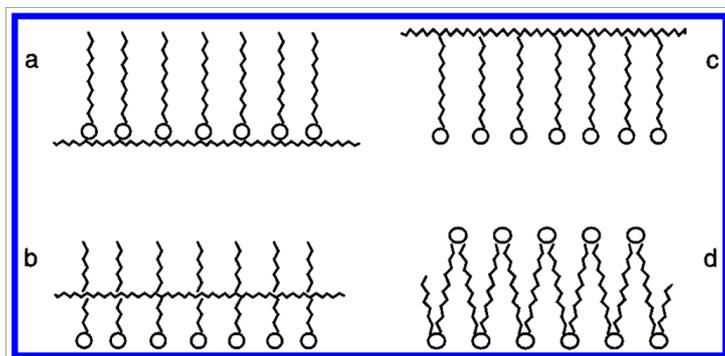


FIGURE 3.24 – Présentation schématiques des polysavons.

2.a.3 La CMC

A faible concentration, les molécules tensioactives sont dispersées dans l'eau à l'état de monomères, avec une adsorption préférentielle à l'interface air-eau du liquide. L'augmentation de la concentration en tensioactifs engendre une saturation progressive de l'interface. Lorsque celle-ci est saturée, les monomères libres en solution s'associent en agrégats appelés micelles. La concentration à laquelle ce phénomène survient est définie comme étant la Concentration Micellaire Critiques (CMC). Cette valeur est caractéristique d'un tensioactif à une température donnée. Le phénomène de micellisation peut être rencontré dans divers solvants, cependant l'eau reste le milieu privilégié.¹⁶²

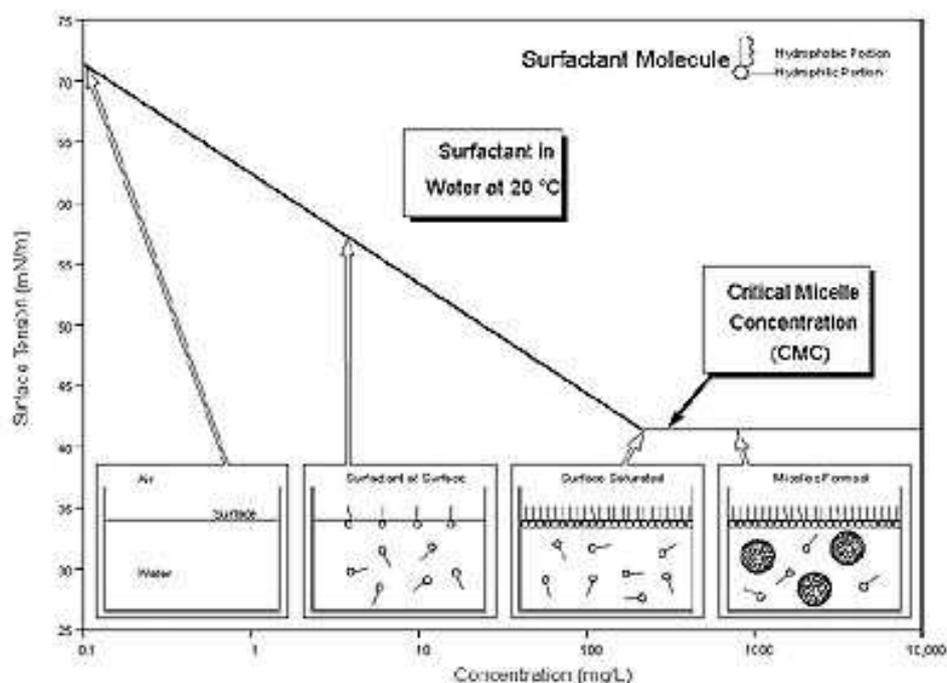
La micellisation correspond à une variation plus ou moins brutale des propriétés physico-chimiques de la solution de tensioactifs. Cette variation se traduit par une cassure sur les courbes expérimentales de l'évolution d'une propriété physico-chimique en fonction de la concentration en tensioactifs¹⁷⁴ (Schéma 3.14).

Différentes méthodes expérimentales, pour déterminer la CMC existent : la tensiométrie,¹⁷⁵ la conductimétrie¹⁷⁶ pour les tensioactifs chargés, la spectrophotométrie¹⁷⁷ et la spectroscopie d'absorption UV-visible.¹⁷⁸ Dans le cadre de cette thèse, nous allons utiliser la tensiométrie.

2.a.4 Facteurs influençant la CMC

La CMC peut être influencée par des paramètres liés à la structure du tensioactif, ceux liés à la présence d'électrolytes ou de composés organiques et ceux liés à l'évolution de la température. Dans notre cas, où nous travaillons avec des amphiphiles neutres, purs et à 20 °C, seule la longueur de la chaîne alkyle influence la CMC. En effet, sur une série de tensioactifs, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle implique une diminution de la CMC car les tensioactifs deviennent hydrophobes. Ce phénomène a été introduit par Klevens^{179,180} et est représenté par l'équation 3.37.

$$\text{Log CMC} = a * n_c + b \quad (3.37)$$

Schéma 3.14 – Organisation des tensioactifs en solution.⁹

avec

a et b = constantes

n_c = nombre d'atomes de carbone dans la chaîne hydrophobe

L'addition du groupe méthyle à une chaîne hydrophobe linéaire divise la CMC par deux pour un tensioactif ionique et par cinq pour un tensioactif non ionique.¹⁸¹

2.b Synthèse et caractérisation de polymères amphiphiles à partir de la PMCVP

Nous avons envisagé la synthèse de plusieurs polymères amphiphiles à partir de la poly(MCVP) et à partir de la poly(MCVP-co-NVP). Pour rendre amphiphiles ces polymères hydrophiles, nous avons décidé de les fonctionnaliser avec des amines. L'hydrophobie du polymère peut être modulée avec le choix de l'amine; nous avons travaillé avec l'octylamine et la dodécylamine. Pour ce faire nous avons utilisé la méthode de fonctionnalisation mise au point précédemment. L'excès en amine est remplacé par 0,2 équivalents en amine pour la fonctionnalisation partielle. Trois types de polymères ont été préparés :

- la PMCVP où tous les esters méthyliques ont été remplacés par des amides. Nous obtenons la poly(4-*N*-octylcarboxamide-*N*-vinylpyrrolidone) (POAVP) et la poly(4-*N*-dodécylcarboxamide-*N*-vinylpyrrolidone) (PDAVP) - type 1.
- la PMCVP où nous avons remplacé environ 20 % des esters méthyliques par des amides. Nous obtenons la poly(MCVP-OAVP) et la poly(MCVP-DAVP) - type 2.
- le copolymère poly(MCVP-NVP), où tous les esters méthyliques sont remplacés par des amides. Nous obtenons la poly(OAVP-NVP) et la poly(DAVP-NVP) - type 3.

Les différents composés obtenus sont résumés dans la figure 3.25.

Ces polymères possèdent une géométrie tête, où la chaîne principale se situe à proximité de la tête (cf. 3.24). Dans la littérature,^{182,183} nous avons trouvé des composés amphiphiles dérivés de la NVP

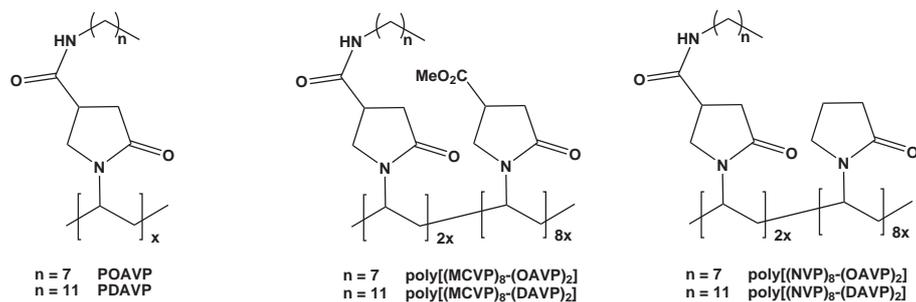
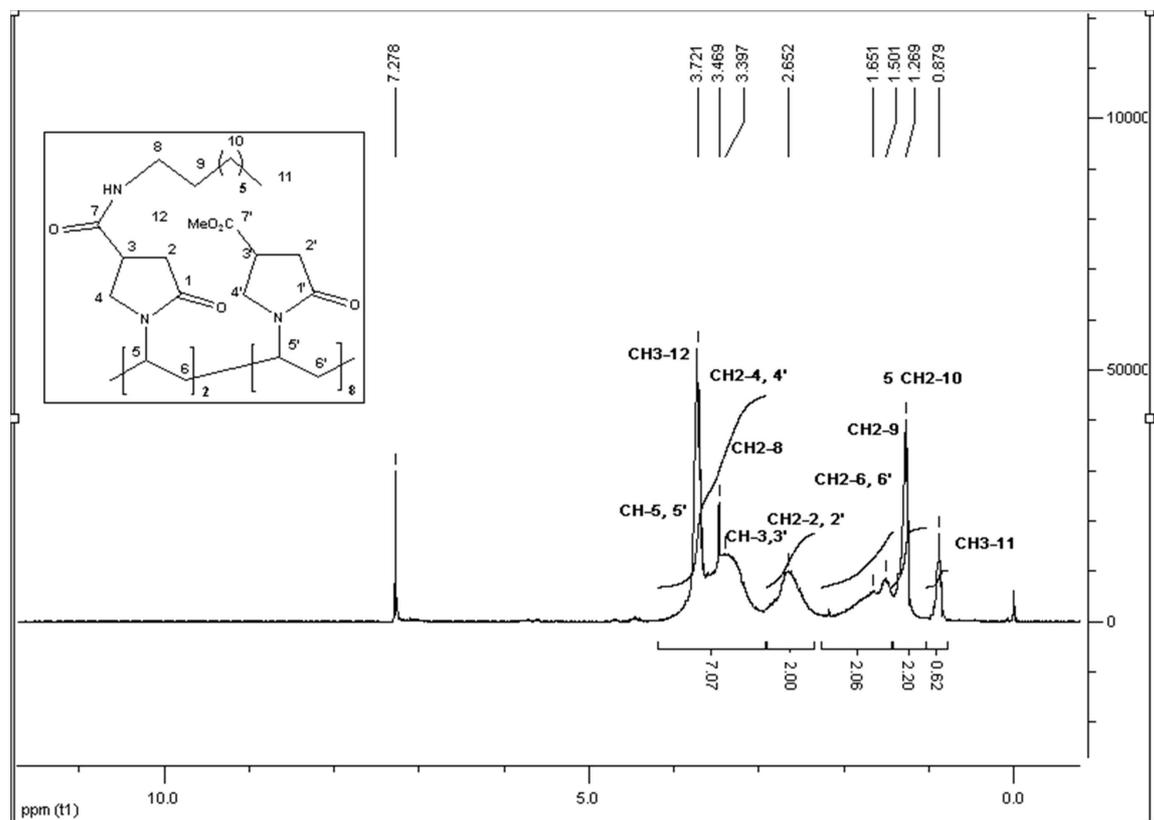


FIGURE 3.25 – Les différents polymères amphiphiles synthétisés.

copolymérisée avec le 2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate ou d'autres composés possédant une amine secondaire. Dans ces exemples, le caractère amphiphile est introduit par quaternisation de l'amine avec du bromure *n*-octylique, *n*-dodécylique ou *n*-hexadécylique. Les composés que nous proposons sont par conséquent assez différents.

La caractérisation des composés a été réalisée par RMN ¹H. Nous avons déterminé le taux de remplacement des groupements ester par les amides. A titre d'exemple, le spectre de RMN correspondant au polymère poly(MCVP-OAVP) est présenté dans la figure 3.26.

FIGURE 3.26 – Spectre RMN ¹H de la poly(MCVP-OAVP).

Le taux de remplacement de l'ester T_{rempl} peut être calculé par exemple à partir de l'intégration des 2 protons du CH₂-2,2' et des 3 protons de CH₃-11 (Equation 3.38).

$$T_{rempl} = \frac{I_{CH_3-11} * 2}{I_{CH_2-2} * 3} = \frac{2,00 * 2}{0,62 * 3} = 0,206 \quad (3.38)$$

Nous avons bien 20% d'octylamine par rapport au nombre total de motifs MCVP.

2.c Mesures de tension de surface

La tension de surface des composés a été mesurée à 20 °C et la CMC a été déterminée. Le protocole expérimental est décrit dans la partie Matériel et Méthodes (F). Pour les deux polymères de type 1, nous avons rencontré un problème de solubilité dans l'eau. En effet, même à une concentration aussi faible que 0,5 g.L⁻¹, après 24 heures de dissolution et traitement de la solution par ultrasons, nous n'avons pas réussi à solubiliser la POAVP ou la PDAVP. Nous n'avons alors pas pu évaluer la tension de surface de ces composés. Ce problème peut s'expliquer par un encombrement des groupements amides par les chaînes alkyle, tel que les molécules d'eau ont du mal à les atteindre et solubiliser le polymère. D'après Hennaux *et al.*¹⁸⁴ les homopolymères amphiphiles, ne peuvent être soluble dans l'eau qu'à condition d'avoir une géométrie « tête-queue », parce que la densité en substituant sur le squelette des polymères vinyliques pose un grave problème de gêne stérique. Nous avons pu remédier à ce problème avec les composés de type 2 et 3, où il n'y a que 20 % de chaînes alkyle par rapport aux pyrrolidones. La solubilité dans l'eau des composés avec le dodécylamide était toutefois inférieure à celle des composés avec l'octylamide, probablement à cause de sa chaîne carbonée hydrophobe plus longue.

Les tracés de la tension de surface γ (en mN.m⁻¹) en fonction du logarithme de la concentration (en g.L⁻¹) sont présentés dans la figure 3.27.

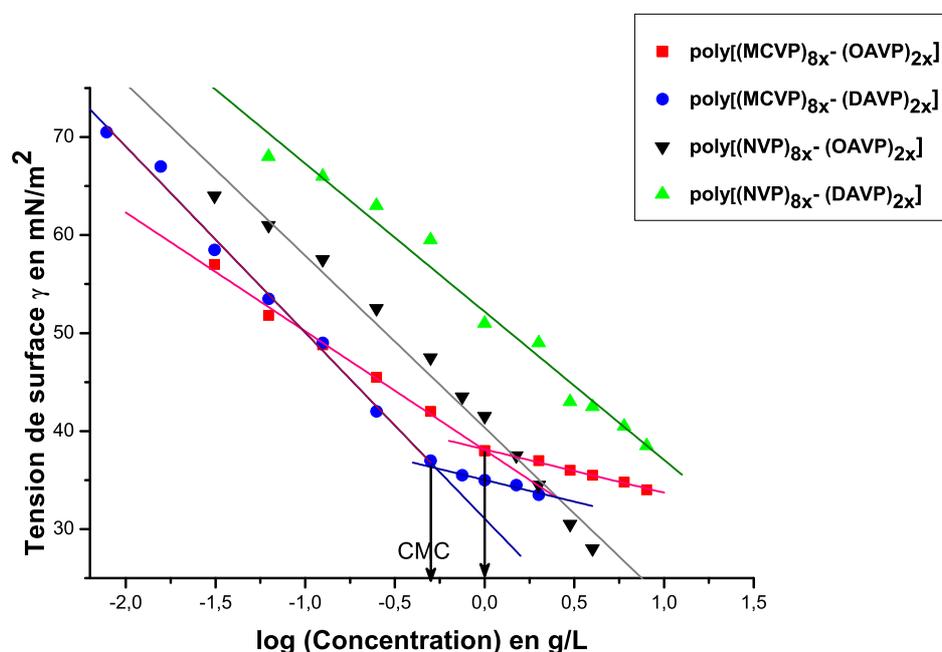


FIGURE 3.27 – Tracés de la tension de surface en fonction de la concentration et détermination de la CMC pour divers polymères amphiphiles.

Nous avons pu observer une rupture dans la pente des tracés et donc en déduire une concentration

micellaire critique pour les deux polymères de type 2. Par contre, dans le cas des deux polymères de type 3, nous avons obtenu des droites pour tout le spectre de concentration étudié. Nous avons toutefois pu déduire la C_{20} , la concentration en tensioactif, qu'il faut pour baisser la tension de surface de l'eau (72 mN.m^{-1}) de 20 mN.m^{-1} . La CMC, la tension de surface à la CMC (γ_{CMC}) et la C_{20} déduites des tracés sont présentées dans le tableau 3.24.

Tableau 3.24 – Valeurs expérimentales de CMC obtenues par les mesures des tensions de surface à 20°C .

Polymère	CMC g.L^{-1}	γ_{CMC} mN.m^{-1}	C_{20} g.L^{-1}	CMC/C_{20} mN.m^{-1}
PMCVP-POAVP	1	38	0,06	16,7
PMCVP-PDAVP	0,54	36,5	0,04	13,5
PVP-POAVP	pas atteinte	-	1,1	-
PVP-PDAVP	pas atteinte	-	0,22	-

Nous avons obtenu une CMC de 1 g.L^{-1} pour la PMCVP-POAVP et une CMC plus faible de $0,54 \text{ g.L}^{-1}$ pour la PMCVP-PDAVP. Comme attendu, la CMC baisse avec l'augmentation de la partie hydrophobe dans la molécule. Ces valeurs correspondent plutôt à un mauvais polymère amphiphile, avec une faible capacité à former des micelles. Dans la littérature on trouve des exemples de copolymères amphiphiles de type poly(polyphosphazane-*co*-polyéthylène glycol) avec des CMC entre $0,15$ et $0,02 \text{ g.L}^{-1}$,¹⁸⁵ de type poly(acide acrylique-*b*-DL-lactide) avec une CMC de $0,08 \text{ g.L}^{-1}$,¹⁸⁶ de type polyéthylène glycol greffé avec une CMC de $2.10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$ ¹⁸⁷ ou encore de type PVP greffé sur du chitosane modifié où la CMC est de $0,8.10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$.¹⁸⁸

Dans les deux cas, la C_{20} est atteinte rapidement, avec une concentration autour de $0,05 \text{ g.L}^{-1}$. Le ratio CMC/C_{20} est une mesure pour la tendance à former des micelles relative à la tendance de s'adsorber à l'interface air/eau. Plus la CMC est forte et la C_{20} est faible, plus le ratio est fort et on parle d'une tendance à s'adsorber à l'interface air/eau. Cette tendance a déjà été observée pour les polysavons de type « tête ».¹⁸⁴

L'absence de CMC pour les copolymères poly(MCVP-*co*-NVP) fonctionnalisés est un phénomène attendu pour un polysavon, qui forme plutôt des agrégats intramoléculaires *via* leurs chaînes hydrophobes. En revanche, avec la poly(DAVP-*co*-NVP) la tension de surface décroît et la C_{20} est assez performante avec $0,22 \text{ g.L}^{-1}$. Nous avons également observé la formation de mousse lors de la solubilisation des polymères dans l'eau. La propriété moussante témoigne d'une capacité à s'adsorber à l'interface air/eau.

Les deux types de polymères amphiphiles (type 2 et type 3) diffèrent uniquement par le groupement ester méthylique sur la pyrrolidone. Ce groupement semble introduire une différence de propriété importante au polymère amphiphile. Dans le cas de l'ester méthylique, il y a formation de micelles et abaissement rapide de la tension de surface, dans l'autre cas nous avons observé un certain pouvoir moussant. De plus la C_{20} augmente d'un facteur de 5 pour la poly(DAVP-*co*-NVP) et d'un facteur de 50 pour la poly(OAVP-*co*-NVP). La présence supplémentaire d'un groupement hydrophile sur le squelette du polymère permet aux composés de former des micelles, plutôt que des agrégats intramoléculaires. Par cette méthode nous avons la possibilité d'ajuster la constitution du copolymère en vue de propriétés ciblées.

3 Fonctionnalisation du polystyrène

Nous avons réussi à synthétiser la poly(MCVP-*co*-St) avec un très faible taux d'incorporation de MCVP. D'après l'étude de cette copolymérisation il est possible de pousser la réaction à de très forts taux de conversion sans risquer une dérive de composition. En effet, l'incorporation de la MCVP est tellement faible, que même avec une forte augmentation de la concentration de MCVP dans le milieu, le copolymère formé garde une composition comparable. L'obtention d'un polystyrène possédant un très faible taux de fonctions esters, mais néanmoins fonctionnalisables, nous paraît très intéressant. Nous avons synthétisé du polystyrène avec trois taux de MCVP et nous avons cherché à fonctionnaliser des films de ces trois copolymères avec du chitosane.

3.a Le chitosane

Le chitosane est le polysaccharide déacétylé de la chitine, issu lui-même de ressources marines. Ces deux biopolymères satisfont aux exigences du développement durable, car ils sont renouvelables, facilement biodégradables, non nocifs pour l'environnement et bon marché.¹⁸⁹

Une caractéristique importante des polysaccharides est leur bonne réactivité chimique, due la présence d'un grand nombre de groupes fonctionnels réactifs (amine, hydroxyle ou acétamide). Ces groupes permettent des réactions de substitution ou de modification chimique qui donnent de nouveaux polymères. De plus, la modification chimique ne change pas ses propriétés physico-chimiques ou biochimiques. Le greffage par copolymérisation est la principale méthode chimique utilisée pour modifier le chitosane. Ce type de greffage nécessite d'utiliser un amorceur de réaction et permet par exemple le couplage du chitosane avec des monomères vinyliques. Nous nous intéressons plutôt aux greffages par aminolyse. Il existe des exemple de greffage de cyclodextrines sur le chitosane par formation d'amide ou par amination réductrice.

Le chitosane trouve des applications dans différents domaines comme les domaines biomédicales, pharmaceutiques et cosmétiques, le domaine agroalimentaire, le traitement des eaux et aussi la chimie. Les propriétés biologiques de biocompatibilité et de bioactivité, de bioadhésion et son activité antimicrobienne entre autres, permettent une application du chitosane dans l'ingénierie tissulaire, la chirurgie ou la biologie cellulaire où il accélère la régénération des tissus, la cicatrisation des blessures ou encore stimule le système immunitaire.

De nombreuses recherches sont menées pour développer des emballages anti-microbiens ou des matériaux biocomposites ou multicouches. De manière générale, la grande variabilité des propriétés barrière et mécaniques avec la teneur en eau des polymères à base de chitosane présente un problème. Deux types d'approches pour réduire cette sensibilité existent :

- une association avec des composés moins hydrophiles.
- des modifications chimiques directes des biopolymères, basées notamment sur des greffages de chaînes alkyles

Le greffage des chaînes hydrophobes est essentiellement effectué par l'intermédiaire des liaisons esters et amides. La majorité de ces méthodes conduisent à des matériaux avec des propriétés mécaniques affaiblies comparativement au polymère breveté, voire à des pertes de propriétés filmogènes. D'après Mourya *et al.*,¹⁹⁰ pour pallier la perte des propriétés filmogènes, la modification en surface des films pourrait être

une solution technique intéressante.

3.b Fonctionnalisation d'un film PS-PMCVP

Dans ce travail nous avons copolymérisé du polystyrène avec trois taux de MCVP. Les copolymères ont été préparés en diluant les deux comonomères (Styrène/MCVP : 99/1, 95/5, 90/10) à 20 % en masse dans la *N*-méthylpyrrolidone (Schéma 3.15). La réaction est amorcée par l'AIBN (0,5 % en masse par rapport au monomères) et réalisée à 65 °C pendant 30 heures afin d'obtenir des conversions élevées. A titre de comparaison, nous avons également synthétisé du polystyrène dans les mêmes conditions. Les polymères obtenus ont été purifiés par précipitation dans le méthanol.

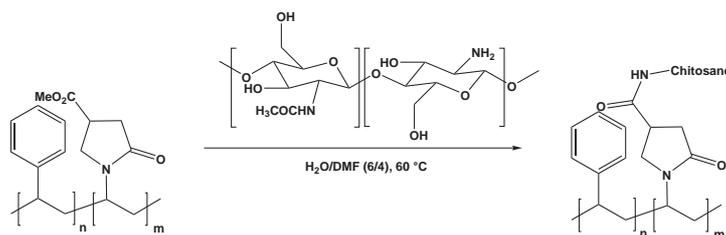


Schéma 3.15 – Fonctionnalisation de PD-PMCVP par le chitosane.

La quantité de MCVP incorporée est tellement faible que nous ne pouvions pas la prouver par RMN, mais par microanalyse. Par contre, nous avons déterminé la conversion de la réaction par RMN ^1H ; elle est entre 80 et 90 % pour les quatre réactions. Les masses molaires moyennes des copolymères sont déterminées par CES dans le THF. Le taux d'incorporation de MCVP et les \bar{M}_n obtenus sont résumés dans le tableau 3.25.

Tableau 3.25 – Taux d'incorporation de MCVP dans le styrène.

St/MCVP	F_{MCVP}	\bar{M}_n en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
100/0	0	37543
99/1	< limite de détection	37017
95/5	< limite détection	33469
90/10	0,027	30106

La limite de détection de la microanalyse étant de 0,3 %, nous n'avons pas pu détecter l'azote dans les composés St/MCVP 99/1 et 95/5. Nous ne pouvons donc pas prouver la présence de MCVP dans le polymère par cette méthode, par contre la suite des expériences nous montre qu'il y a bien présence d'une fonction capable de fixer du chitosane.

Les films de PS-PMCVP ont été préparés en solubilisant chaque polymère à 20 % en masse dans le THF, puis les liquides sont déposés sur des plaques en verre et étalés avec une barre métallique. Les films sont séchés sous vide à température ambiante. L'épaisseur du film est déterminée par gravimétrie en considérant une densité de l'ordre de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, elle est en moyenne de $4 \mu\text{m}$. Les films de PS-PMCVP sont fonctionnalisés par trempage de la partie basse de la plaque en verre dans une solution de chitosane dans l'eau/DMF (6/4) ($c=20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) à 60 °C pendant 15 minutes. Deux types de chitosane de différentes masses molaires (basse, moyenne) ont été utilisés. Nous avons essayé d'observer le greffage du chitosane

sur les films par infrarouge (par transmittance) mais nous n'avons pas pu détecter de nouveaux signaux par rapport au film seul.

3.c Mesure d'angle de contact

L'angle de contact d'une goutte d'eau sur les différentes surfaces de polystyrène fonctionnalisé est mesuré à l'aide d'un goniomètre. L'angle de la goutte est mesuré après 5 secondes de présence sur la surface. Chaque mesure est répétée au moins 5 fois et la moyenne des valeurs est donnée. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.26.

Tableau 3.26 – Angles de contact sur films PS-PMCVP fonctionnalisés.

Film	Angle de contact en °		
	Non-fonct.	Chit. M_n bas.	Chit. M_n moy.
PS	98		
PS-PMCVP (99/1)	97	96	89
PS-PMCVP (95/5)	94	83	45
PS-PMCVP (90/10)	87	60	33

L'angle de contact est un bon indicateur de l'hydrophobicité d'une surface sous forme de film. Nous observons une légère baisse de l'angle de contact des films PS-PMCVP avec l'augmentation du taux de MCVP dans le polymère. Même si nous n'avons pas réussi à montrer qu'il y a eu copolymérisation avec les très faibles taux de MCVP, ce résultat semble confirmer qu'il y a bien de la pyrrolidone dans le polymère puisque l'angle de contact baisse avec l'augmentation de la présence de groupements hydrophiles dans la molécule. La quantité de MCVP dans le PS-PMCVP (99/1) est trop faible pour avoir une réelle influence sur l'angle de contact, par contre avec le PS-PMCVP (95/5) et le PS-PMCVP (90/10) nous pouvons constater une nette baisse de l'angle de contact, surtout avec le chitosane de masse moléculaire moyenne. En effet, la taille du chitosane joue un rôle important dans l'hydrophobie de la surface. Comme attendu, le chitosane à plus longues chaînes, possédant plus de fonctions hydrophiles, rend la surface plus hydrophile.

La baisse des angles de contact avec l'augmentation de la fraction en MCVP dans le polystyrène et avec la fonctionnalisation par le chitosane est présentée dans la figure 3.28.

Les différentes images enregistrées sont présentés dans la figure 3.30 et 3.30.

Nos résultats peuvent être comparés à ceux de Pasanphan *et al.*,¹⁹¹ qui ont fonctionnalisé des films de polyéthylène avec le chitosane par irradiation avec des rayons γ . A la dose d'irradiation la plus forte, l'angle de contact baisse jusqu'à 62°. Avec notre méthode nous sommes non seulement capables d'augmenter fortement l'hydrophilie du film polymère, mais aussi de moduler cette propriété par la quantité de PMCVP dans le copolymère. De plus, le greffage du chitosane biostatique sur une surface très peu chère comme le polystyrène, ouvre un volet d'applications biomédicales intéressantes.

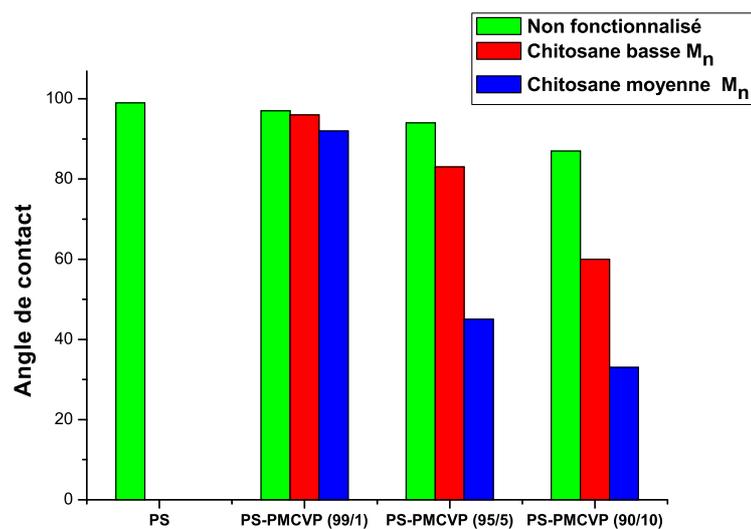


FIGURE 3.28 – Angle de surface de différentes surfaces PS fonctionnalisées.

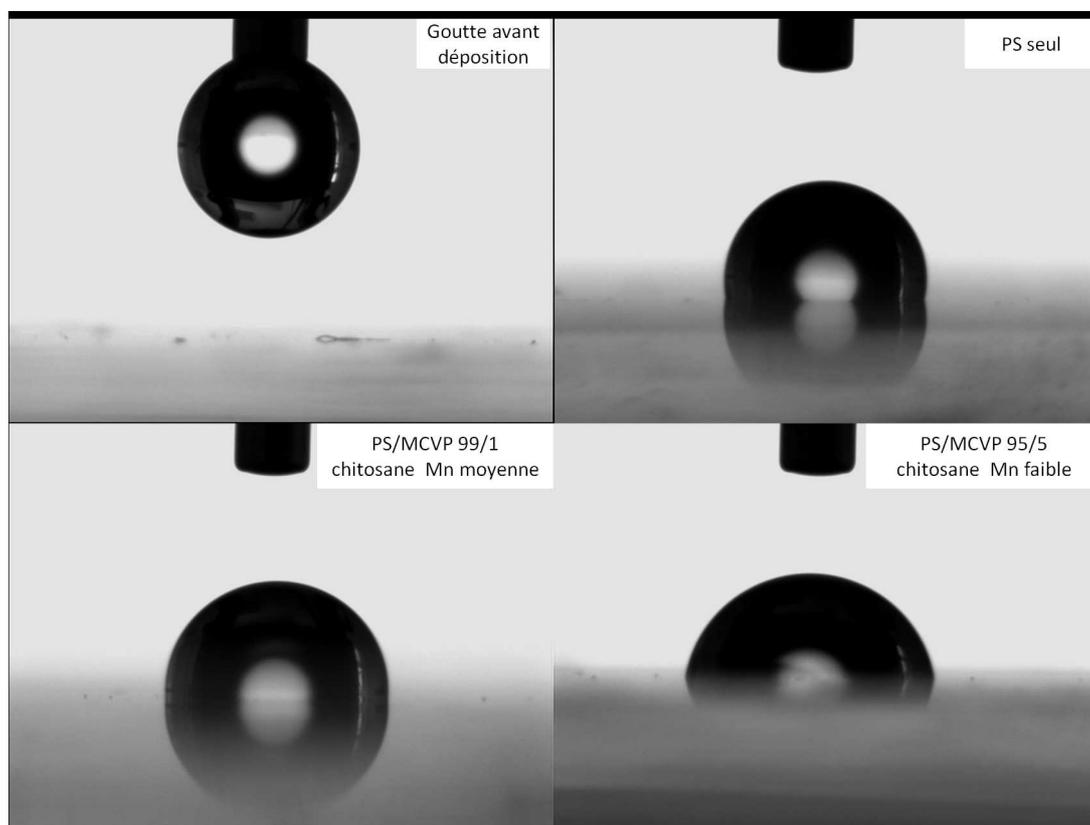


FIGURE 3.29 – Images des gouttes d'eau sur différentes surfaces.

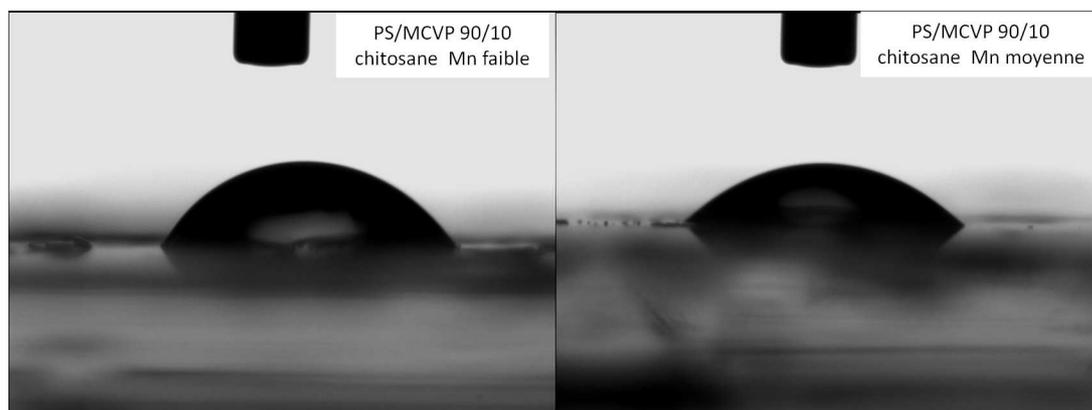


FIGURE 3.30 – Images des gouttes d’eau sur différentes surfaces.

E Conclusion

L'**homopolymérisation** de la 4-méthoxycarbonyl *N*-pyrrolidin-2-one en comparaison avec celle de la NVP a été étudiée. Il est possible d'obtenir le polymère PMCVP par polymérisation en solution par voie photochimique ou par voie thermique. Par voie photochimique, nous avons pu obtenir la PMCVP avec une masse molaire moyenne de l'ordre de 30 000 g.mol⁻¹, un indice de polymolécularité de l'ordre de 1,6 et des distributions des pics de masse uniformes. La présence de réactions de transfert lors de la réaction a été mise en évidence, puisque la masse molaire moyenne ne varie pas linéairement avec l'inverse de la racine carrée de la concentration en photoamorceur. Globalement, la MCVP présente de meilleurs résultats de photopolymérisation que la NVP.

Par voie thermique, nous avons pu obtenir la PMCVP avec une masse molaire moyenne de l'ordre de 90 000 g.mol⁻¹, un indice de polymolécularité de l'ordre de 1,5 et des distributions des pics de masse monomodales. Les masses molaires moyennes sont plus importantes que pour la photopolymérisation. La structure, ainsi que la solubilité de la PMCVP ont été étudiées. La PMCVP est soluble dans une large gamme de solvants. Nous avons essayé de déterminer les paramètres de solubilité de Hansen pour la PMCVP. Nous avons pu obtenir la sphère de Hansen, qui regroupe la plupart des solvants dans lesquels ce polymère est soluble, mais avec quelques exceptions. En effet, certains solvants comme le THF se trouvent à la limite de solubilité et forment probablement des gels avec le polymère.

Nous sommes parvenus à synthétiser de la PMCVP avec de forts taux de conversion (jusqu'à 80 %) tout en gardant des propriétés correctes ($\bar{M}_n \approx 40\,000$ g.mol⁻¹, IP $\approx 1,6$). Les polymères ainsi obtenus ont été ensuite engagés dans des réactions de fonctionnalisation de la PMCVP.

Par la suite, nous avons étudiés la **copolymérisation** de la MCVP avec différents comonomères classiques : le styrène, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'*iso*-bornyle et la *N*-vinylpyrrolidone. Les copolymérisations se réalisent facilement avec le MMA, l'IBOA et la NVP, mais s'avèrent difficiles avec le styrène. Les compositions des copolymères synthétisés ont été déterminées par microanalyse et RMN ¹H et leur évolution en fonction de la composition initiale du mélange a été étudiée. Les rapports de réactivité pour ces copolymérisations ont été calculés par la méthode de Fineman-Ross inversée et Kelen-Tüdös et comparées aux valeurs trouvées dans la littérature pour la copolymérisation de la NVP, monomère analogue de la MCVP. Enfin, l'évolution de la masse molaire moyenne des copolymères a été étudiée en fonction de la composition.

La copolymérisation MCVP-St, est difficile et l'obtention d'un copolymère PMCVP-PS avec une forte fraction de MCVP n'est pas envisageable. Par contre, il est possible de synthétiser du poly(St-*co*-MCVP), correspondant à du polystyrène modifié par l'incorporation de quelques motifs de MCVP. Nous avons pu démontrer que la synthèse avec de fortes conversions se fait sans dérive de composition et avec des masses molaires moyennes correctes de l'ordre de 35 000 g.mol⁻¹. En effet, même quand la concentration de MCVP dans le milieu augmente fortement, son incorporation reste faible.

La copolymérisation MCVP-NVP donne des copolymères avec une composition parfaitement contrôlable et de fortes masses molaires moyennes de l'ordre de 75 000 g.mol⁻¹. Cette propriété de copolymérisation pourra être mise à profit pour la synthèse de NVP fonctionnalisée avec une fraction de fonctions ester méthylique, apportées par la MCVP, modulable à souhait.

La copolymérisation MCVP-IBOA, est caractérisée par une tendance à l'alternance. Elle mène à des copolymères avec une masse molaire moyenne de l'ordre de 60 000 g.mol⁻¹ pour une fraction initiale en

MCVP de 0,3 à 0,5. Dans cette zone, la copolymérisation passe par un azéotrope où la composition du copolymère est égale à la composition du milieu réactionnel. En dehors de cette zone, la longueur des chaînes polymères chute. De manière générale, il serait difficile d'obtenir le poly(MCVP-*co*-IBOA) avec une forte fraction en MCVP.

La copolymérisation MCVP-MMA est idéale, la différence entre les deux rapports de réactivité est diminuée d'un facteur 10 par rapport à celle de la copolymérisation NVP-MMA. Malgré cette amélioration de la réactivité par rapport à la NVP, il n'est pas possible d'obtenir un copolymère avec de fortes teneurs en MCVP et des masses molaires élevées. Dès que la fraction en MCVP augmente, les masses molaires moyennes pour les copolymères chutent de 40 000 g.mol⁻¹ à $F_{MCVP} = 0,05$, jusqu'à 3 000 pour $F_{MCVP} = 0,2$.

Enfin, nous avons exploré quelques pistes d'**applications** des polymères synthétisés. Nous nous sommes intéressés aux applications que pouvaient avoir des pyrrolidones fonctionnalisées par aminolyse des groupements ester méthylique de la MCVP. Tout d'abord, nous avons modifié la PMCVP avec différentes amines. Comme attendu, la formation de l'amide est plus simple avec des amines primaires, qu'avec des amines secondaires. Des bons taux de remplacement de 100 % pour les amines primaires et de l'ordre de 80 % pour les amines secondaires ont pu être atteints. Le changement de solubilité des PMCVP modifiées a été évalué. De manière générale, la spécificité vers certains solvants augmente avec la fonctionnalisation. Les PMCVP-pipéridine et PMCVP-pyrrolidine sont plutôt solubles dans les solvants polaires alors que la POAVP, la PDAVP et la PMCVP-benzylamine ne sont plus solubles dans l'eau.

Ensuite, nous avons évalué le pouvoir tensioactif de la poly(MCVP-*co*-OAVP), de la poly(MCVP-*co*-DAVP), de la poly(NVP-*co*-OAVP) et de la poly(NVP-*co*-DAVP) avec 20 % d'amides à chaînes longues (C₈ et C₁₂). Nous avons pu déterminer une concentration micellaire critique (CMC) de 1 g.L⁻¹ pour la poly(MCVP-*co*-OAVP) et de 0,54 g.L⁻¹ pour la poly(MCVP-*co*-DAVP). Ces valeurs correspondent plutôt à un mauvais polymère amphiphile, avec une faible capacité à former des micelles à température ambiante. Par contre, ces deux polymères possèdent quand même un caractère tensioactif non négligeable avec une C₂₀ (concentration en tensioactif pour baisser la tension de surface de l'eau de 20 mN.m⁻¹) autour de 0,05 g.L⁻¹. Le ratio CMC/C₂₀ autour de 15, témoigne d'une tendance à s'adsorber à l'interface air/eau plutôt qu'à former des micelles, comme cela a déjà été observé pour les polysavons de type « tête ».¹⁸⁴ Dans le cas des copolymères poly(MCVP-*co*-NVP) fonctionnalisés, nous n'avons pas observé de CMC, phénomène là encore attendu pour un polysavon. En revanche, la tension de surface décroît et la C₂₀ de la poly(DAVP-*co*-NVP) est assez performante avec 0,22 g.L⁻¹. La formation de mousse observée lors des mesures expérimentales, témoigne d'une capacité à s'adsorber à l'interface air/eau.

Enfin, des films de poly(MCVP-*co*-St) ont été fonctionnalisés avec le chitosane et le changement des propriétés de surface a été démontré par des mesures d'angle de contact. L'intérêt de ce copolymère est basé sur le fait qu'il est possible de le synthétiser avec de fortes conversions, et une très faible incorporation de MCVP, sans risquer une dérive de composition. Les quelques groupements d'ester méthylique présents sur le squelette polystyrène permettent l'ancrage de grandes chaînes de chitosane. Les mesures d'angle de contact ont confirmé la présence du chitosane sur le film polymère. Avec notre méthode nous sommes non seulement capables d'augmenter fortement l'hydrophilie du film polymère, mais aussi de moduler cette propriété par la quantité de PMCVP dans le copolymère.

Toute cette étude a démontré que la 4-méthoxycabonyl-*N*-vinylpyrrolidone est un monomères très intéressant capable de polymériser facilement, avec de bonnes propriétés et qui pourra trouver de nombreuses applications en tant que comonomère avec la *N*-vinylpyrrolidone ou le styrène par exemple.

F Matériel et méthodes

1 Produits utilisés

La NVP (> 99 %) et le MMA (> 99 %) proviennent d'Aldrich. L'IBOA provient de Cytec. Ces trois monomères sont purifiés par passage sur une résine Inhibitor Remover d'Aldrich.

Le styrène provient de Sigma Aldrich. L'inhibiteur est enlevé par lavage avec 1 équivalent en volume d'une solution de NaOH (10 % en masse), puis 4 lavages avec de l'eau jusqu'à pH = 7, le styrène est séché sur MgSO₄.

L'AIBN (98 %) provient d'Acros et a été purifié par recristallisation dans le MeOH.

Le photoamorceur Darocur 1173 provient de Cytec. Le *n*-BuOAC provient de Carbo Erba et a été utilisé tel quel ou dégazé pendant au moins 30 minutes par bullage d'argon.

Les deux types de chitosane (basse M_n et moyenne M_n) proviennent d'Aldrich.

2 Synthèse des polymères

2.a Photopolymérisation

Les synthèses d'homopolymères en solution ont été réalisées à l'aide d'un réacteur photochimique de longueur d'onde $\lambda = 350$ nm (Rayonet RPR-3500). La puissance mesurée au centre du réacteur, à l'aide d'un rayomètre UV multispectre (Powerpuck), est comprise entre 13 et 14 mW. cm⁻². Les solvants utilisés sont dégazés pendant au moins 30 minutes avant l'utilisation par bullage d'azote. Le monomère, le photoamorceur et le solvant sont mélangés et introduits dans des tubes fermés en absence de lumière et dans des conditions évitant tout contact avec l'oxygène de l'air, Les tubes sont ensuite placés dans le réacteur où la réaction a lieu pendant 15 ou 30 minutes. Les polymères sont récupérés par précipitation à froid dans un solvant spécifique du monomère.

Les suivis cinétiques ont été réalisés à l'aide d'une enceinte UV Bio-Block de chez Viber Lourmat équipée de lampes à 365 nm. La puissance mesurée au centre du réacteur est de 8 mW. cm⁻².

2.b Polymérisation thermique en solution

Les monomères (10 ou 20 % en masse par rapport au solvant), le solvant et l'amorceur (0,1 à 5 % en masse par rapport au monomère) sont placés dans un bicol. Le mélange réactionnel est agité et dégazé par congélation de la moitié de l'échantillon avec de l'azote liquide suivi de plusieurs cycles consécutifs de vide-argon jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bullage dans l'échantillon. Le mélange réactionnel est laissé réchauffer à TA et mis directement à la température de réaction (bain préchauffé à 65 °C). Pendant toute la réaction, le bullage d'argon est maintenu. En fin de réaction, la polymérisation est arrêtée par refroidissement brusque du milieu réactionnel à l'aide d'un bain de glace et forte agitation en milieu

ouvert pour favoriser l'inhibition de la réaction de polymérisation par la présence de l'oxygène de l'air.

Les échantillons sont purifiés par précipitation dans un solvant du monomère et un non-solvant du polymère à froid (- 20 °C). Si cela s'avère nécessaire cette étape est répétée plusieurs fois pour obtenir le polymère pur sous forme de poudre qui est séchée sous vide. Les solvants de précipitation utilisés selon le polymère formé sont résumés dans le tableau ??.

Monomère(s)	Solvant de précipitation
NVP	Et ₂ O
MCVP	Et ₂ O
St/NVP (5/5)	MeOH
St/MCVP (9/1 à 5/5)	MeOH
St/MCVP (2,5/7,5)	MeOH/H ₂ O (3/1)
St/MCVP (1/9)	Et ₂ O
MMA/NVP (9/1 à 7/3)	MeOH
MMA/NVP (6/4 à 1/9)	Et ₂ O
MMA/MCVP (9/1 à 8/2)	MeOH
MMA/MCVP (7/3 à 1/9)	MeOH
IBOA/NVP (8/2 à 2/8)	MeOH
IBOA/MCVP (9/1 à 2/8)	MeOH
IBOA/MCVP (1/9)	Et ₂ O

3 Techniques d'analyse utilisées

3.a Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire sont enregistrés sur un spectromètre BRUKER AC-250, dans le chloroforme deutéré, le méthanol deutéré ou l'eau deutérée. Pour le proton, les spectres sont enregistrés à 250 MHz et, pour le carbone, à 62,9 MHz. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm, par rapport au Me_4Si comme référence interne. Les constantes de couplage J sont exprimées en Hertz et la multiplicité des signaux est représentée comme suit : s : singulet, sl : singulet large, d : doublet, dd : doublet dédoublé, t : triplet, q : quadruplet, m : multiplet, ...

La spectroscopie RMN nous a permis de déterminer la conversion en polymères et d'analyser la composition des copolymères réalisés.

3.b Spectroscopie infrarouge

Les suivis cinétiques de la photopolymérisation de NVP et MCVP ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR Nicolet Avatar 320.

Les formulations sont réalisées en mélangeant les monomères avec le photoamorceur dans les proportions voulues. L'homogénéisation est réalisée par agitation. 15 μ L de la formulation sont déposés entre deux faces NaCl. Un spectre infrarouge est réalisé avant irradiation, puis le porte-échantillon est irradié pendant différents temps cumulés. Un spectre infrarouge est réalisé entre chaque irradiation. La superposition des spectres du suivi cinétique donne la diminution des pics caractéristiques de la molécule et

permet de calculer la conversion en fonction de la dose d'irradiation.

3.c Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un appareil THERMO Electron Corporation, FLA-SHEAT 1112 series.

3.d Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Tous les polymères synthétisés n'étaient pas solubles dans les mêmes solvants de CES.

La PMCVP, la PVP et les copolymères PMCVP-PVP ont été étudiés avec un système Waters, et une pompe Waters 515, un passeur d'échantillon Waters 717, un réfractomètre Waters 2414, une barette de diodes Waters 2996, un dégazeur ERC 3215 Sopares et un four Waters de 300 mm de long. L'élution (1ml/min 50°C) à l'eau contenant NaNO₃ à 50mM et NaN₃ à 0,02 % en masse, nous utilisons les colonnes Shodex : SB 805 HQ (gamme de masse de 2000000 à 4000000 daltons), SB 803 HQ (55000 à 100000 daltons) et SB 802.5 HQ (8500 à 10000 daltons). Le temps total d'analyse est de 45 minutes. Le volume d'injection est de 100 µL et la température du four est de 50 °C. Les solutions sont filtrées sur des filtres Millipore (20 µm). La colonne est étalonnée par une gamme de huit standards pullulans de masses molaires de 280 à 520 000 g.mol⁻¹, en solutions de 0,5 mg.L⁻¹ à 1 mg.L⁻¹.

Les copolymères PMCVP-PS, PMCVP-PMMA, PMCVP-PIBOA ainsi que les polymères PMCVP modifiés ont été étudiés, avec un système de chromatographie d'exclusion stérique PL-GPC 50 Plus associé à un injecteur automatique PL-ASRT (Polymer laboratories, A Varian Inc. Company). Le détecteur utilisé est un réfractomètre différentiel. Le système d'analyse est composé de trois colonnes (Polymer laboratories, A Varian Inc. Company) en série : deux colonnes PLgel 5 µm Mixed-C, 300 x 7,5 mm et une colonne PLgel 5 µm 100, 300 x 7,5 mm. Le système dispose également d'une pré-colonne PLgel 5 µm Guard, 50 x 7,5 mm (Polymer laboratories, A Varian Inc. Company). Le temps total d'analyse dans cette colonne d'au total 950 mm est de 38 minutes. Le THF est utilisé comme solvant d'élution avec un débit de 1 mL.min⁻¹. Le volume d'injection est de 100 µL et la température du four est de 35 °C. Les solutions sont filtrées sur des filtres Millipore (20 µm). La colonne est étalonnée par une gamme de huit standards polystyrène de masses molaires de 580 à 467 000 g.mol⁻¹, en solutions de 0,5 mg.L⁻¹ à 1 mg.L⁻¹.

3.e Analyse enthalpique différentielle (Differential Scanning Calorimetry ou DSC)

L'analyse enthalpique différentielle permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) d'un point de vue thermodynamique. L'appareil utilisé est un modèle Q100 de TA Instruments. L'échantillon à analyser est placé dans un creuset hermétique ; la masse de l'échantillon est comprise entre 5 et 12 mg. Les analyses DSC ont été effectuées en mode normal. La rampe de température était de 1°C.min⁻¹ allant de 10 °C à 200 °C.

3.f Goniomètre

Les angles de contact ont été mesurés avec un goniomètre Contact angle system OCA 15 plus de Apollo Instruments à température ambiante (20 °C). L'acquisition des images est effectuée à l'aide d'une caméra CDD. L'angle de contact est calculé à l'aide du logiciel WINDROP par interpolation du contour de la goutte. Une goutte de 1 μL d'eau permutée est déposée et son comportement est filmé, et l'angle est mesuré pendant 30 secondes.

3.g Tension de surface

La tension superficielle a été mesurée par la méthode de l'anneau de Nouy avec un Tensiomètre à lecture directe (KRÜSS K6) à température ambiante (20 °C). Les différentes solutions du tensioactif (8 à 0,025 M) ont été réalisées dans l'eau permutée. Pour chaque concentration 3 à 5 mesures ont été réalisées.

Chapitre 4

Compatibilisation d'une formulation amidon plastifié - PBS par des polycondensats dérivés d'acide itaconique



Introduction

Une grande partie des biopolymères sont dérivés soit de sources naturelles, soit synthétisés à un coût assez élevé. Pour des raisons environnementales il devient urgent de trouver des matériaux biodégradables à des prix équivalents aux matériaux polymères classiques. L'utilisation de produits agricoles dans les plastiques est un moyen intéressant de valoriser des surplus de production et de développer les applications non-alimentaires.

Dans le laboratoire INRA UMR FARE des matériaux à base d'amidon ont été développés depuis des années. Il a été démontré que les propriétés de l'amidon pouvaient être améliorées en le plastifiant, mais l'amidon plastifié reste sensible à l'humidité et au vieillissement. Différentes associations avec d'autres polymères sont connues et le polysuccinate de butylène (PBS) a été étudié au laboratoire, mais les propriétés obtenues ne sont pas encore satisfaisantes.

Dans ce travail nous avons cherché à utiliser des polycondensats dérivés d'acide itaconique en tant que compatibilisant pour des formulations amidon/PBS et à étudier les nouvelles propriétés obtenues.

Dans ce chapitre le **Contexte général** présente dans un premier temps les caractéristiques des mélanges amidon/biopolyesters et les différents compatibilisants existants, puis vient ensuite la **Synthèse des compatibilisants** dérivés d'acide itaconique. Enfin, la **Formulation amidon-PBS-compatibilisant** est présentée.

A Contexte général

1 L'amidon

L'amidon est, après la cellulose, le polymère glucidique le plus abondant. Il est obtenu à partir de différentes sources végétales : les tubercules (pomme de terre), les racines (manioc) et les céréales (maïs, blé, riz). Chaque année 60 millions de tonnes sont produites principalement en Amérique du Nord (30 %) et en Chine (15 %). Son prix assez faible (0,5 \$/kg) et son abondance naturelle en font une matière première idéale.

L'amidon est utilisé principalement dans le domaine alimentaire (stabilisants dans les potages et les surgelés), mais également dans l'emballage, l'enrobage des comprimés et le revêtement du papier, les adhésifs pour timbres et contreplaqués, en apprêt pour textiles, en matière première pour la fabrication d'éthanol et même en liant pour béton.

1.a Structure et composition de l'amidon

L'amidon natif se présente sous forme de grains de différentes formes (sphères, ellipsoïdes, plaquettes, polygones) et dimensions ($0,5 \mu\text{m} < \text{diamètre} < 175 \mu\text{m}$) selon son origine botanique.¹⁹²

Les gains d'amidon sont essentiellement fait d'un mélange de deux homopolymères de l' α -D-glucopyrannose¹⁹³ :

- l'amylose.
- l'amylopectine.

D'autres constituants minoritaires sont des lipides, protéines et matières minérales.

1.a.1 L'amylose

L'amylose est une structure linéaire constituée par un enchaînement de résidus de D-glucose. L'amylose représente 20 à 30% de la masse en amidon mais on peut caractériser des variétés botaniques où cette teneur est de l'ordre de 70% (amylomaïs) voire même voisine de 0% (« waxy maïs »).

Les molécules de glucose sont reliées entre elles par des liaisons α -(1,4)-glycosidique. On note cependant un très faible pourcentage de ramification en liaison α -(1,6)-glycosidique (de l'ordre de 1%) (Figure 4.1).¹⁹⁴

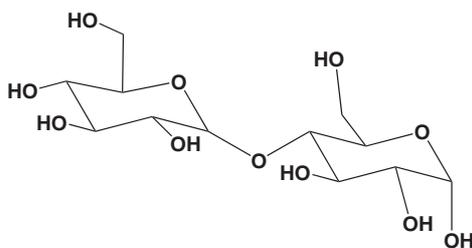


FIGURE 4.1 – Structure de l'amylose.

La molécule d'amylose peut renfermer de 500 à 20 000 résidus glucose ($M_w = 106 \text{ g.mol}^{-1}/\text{résidu}$).

L'amylose présente une structure hélicoïdale (hélice simple gauche) renfermant de 6 à 8 résidus glucose par tour de spire (pas de l'hélice de l'ordre de 10,6 Å, diamètre interne 0,45 nm). Cette hélice de par la répartition des hétérocycles possède des propriétés hydrophiles externes (fonctions C-OH) et un intérieur hydrophobe (groupements CH). Cette structure spéciale dans l'espace lui confère la propriété de former des clathrate (inclusion physique d'atome, comme par exemple l'iode qui donne la coloration caractéristique bleue-violacée de l'amidon ou encore l'inclusion de lipides).

1.a.2 L'amylopectine

L'amylopectine est une structure ramifiée plus abondante que l'amylose. Elle représente 70 à 80% de la masse de l'amidon. Cependant, il existe des amidon cireux où la teneur en amylopectine peut atteindre 99% (« waxy maïs »).

Les molécules de *D*-glucose (jusqu'à 2 millions de résidus) sont reliées entre elles par des liaisons α -(1,4)-glycosidiques (comme dans l'amylose) mais aussi par des liaisons α -(1,6)-glycosidiques donnant à l'amylopectine une structure arborescente. La molécule d'amylopectine possède des masses molaires beaucoup plus élevées de l'ordre de plusieurs millions de Da ($M_w = 108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ /résidu glucose) (Figure 4.2).

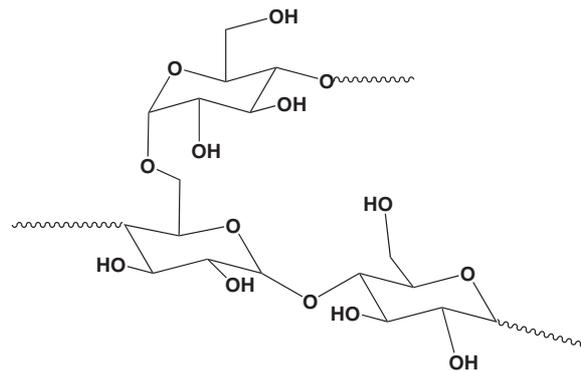


FIGURE 4.2 – Structure de l'amylopectine.

La structure arborescente permet de distinguer trois types de chaînes¹⁹⁵ :

- les chaînes de type A ($DP \approx 15$) forment les arborescences terminales.
- les chaînes de type B ($DP \approx 45$) forment l'ossature de la molécule.
- les chaînes de type C ($DP \approx 60$) sont les chaînes initialement biosynthétisées et portent une extrémité réductrice.

1.a.3 L'organisation dans le grain d'amidon

À mesure que la plante synthétise son amidon, ce dernier est déposé en couches successives autour d'un hile central pour former un grain compact. Les molécules d'amylopectine possèdent une symétrie radiale dans le grain (croissance à partir du hile). Cette croissance permet de caractériser des zones concentriques amorphes et semi-cristallines (Figure 4.3).

D'après des études RMN on distingue au moins trois zones dans un grain d'amidon de blé.¹⁹⁶ Ce sont les suivantes :

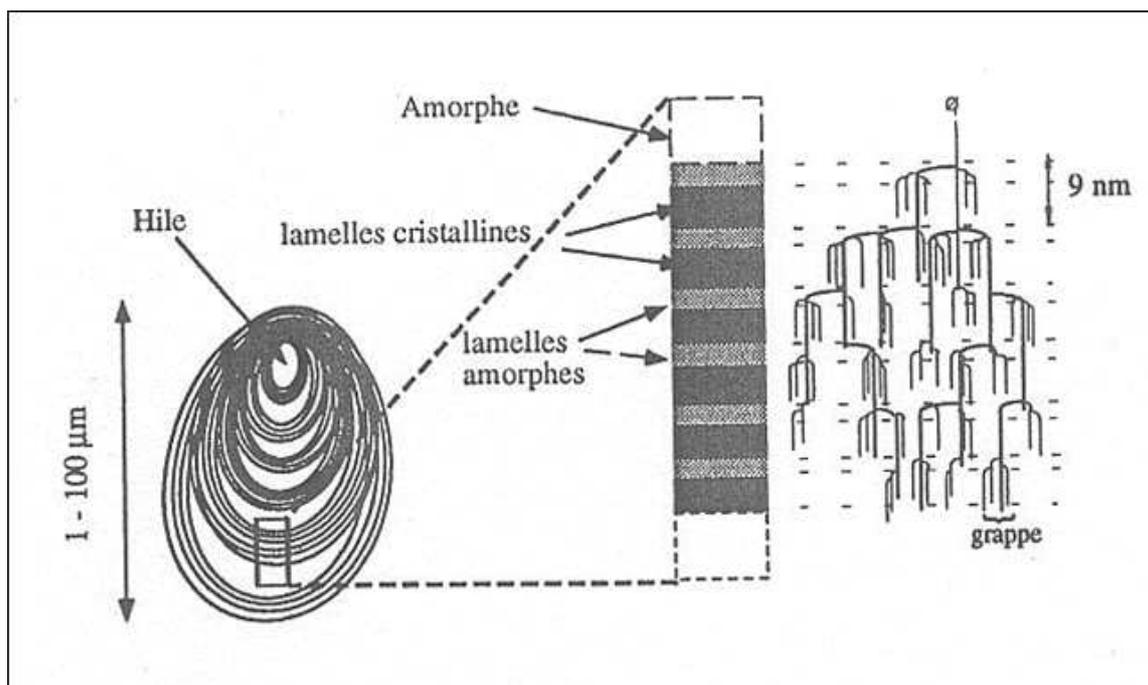


FIGURE 4.3 – Structure d'un grain d'amidon.

- des zones semi-cristallines, composées de chaînes d'amylopectine en hélice gauche double.
- des zones co-cristallines formées par des complexes d'amylose-lipide.
- des zones complètement amorphes, constituées essentiellement d'amylose associé à des zones de branchement de l'amylopectine.

1.b Les propriétés de l'amidon natif

L'amidon natif est un composé semi-cristallin et possède de ce fait de mauvaises propriétés mécaniques. En effet, la structure cristalline favorise les liaisons intramoléculaires au détriment des liaisons intermoléculaires. L'amylopectine, constituant majeure de l'amidon, est semi-cristallin. Pour améliorer les propriétés de l'amidon, il faut donc utiliser l'amylopectine sous sa forme amorphe. A l'instar des polymères semi-cristallins conventionnels dont la phase cristalline peut être fondue par simple chauffage, la fusion de l'amidon sec n'est pas possible à cause des fortes liaisons hydrogène interchaînes qui subsistent jusqu'à la dégradation du polymère à 250°C.¹⁹⁷ Pour s'affranchir de ce problème, il est nécessaire de plastifier l'amidon.

2 L'amidon plastifié

L'amidon plastifié, aussi appelé « amidon thermoplastique », est obtenu par des procédés classiques de préparation des matériaux polymères.

2.a Les plastifiants de l'amidon

Les plastifiants sont des molécules avec un bas poids moléculaire et une faible volatilité, capables de réduire les forces intermoléculaires et d'augmenter la mobilité des chaînes moléculaires.¹⁹⁷ L'eau est le plastifiant naturel le plus efficace de l'amidon du fait de son caractère hydrophile. Cependant sa volatilité limite son utilisation et d'autres molécules comportant des groupements hydroxyles, favorisant la compatibilité avec l'amidon sont utilisées. Il s'agit le plus souvent de polyols, dont les plus courants dans la littérature sont le glycérol,¹⁹⁸ le glycol,¹⁹⁹ le xylitol,²⁰⁰ le sorbitol,²⁰¹ l'urée²⁰² ou des sucres.²⁰³ On trouve également des amides,²⁰⁴ formamides^{205,206} et éthylènebisformamides.²⁰⁷ Quel que soit le plastifiant, l'eau est généralement présente au sein de l'amidon thermoplastique et il s'agit donc d'un système ternaire pouvant présenter différentes phases. Godbillot *et al.*²⁰⁸ ont proposé un diagramme de phase pour le système amidon/eau/glycérol en fonction de la teneur en plastifiant.

2.b Procédé de mise en forme de l'amidon

Pour mettre en forme l'amidon il faut lui faire perdre sa structure granulaire organisée. Pour ce faire deux méthodes, mettant en jeu les propriétés hygrothermiques de l'amidon, ont été développées :

- la gélatinisation
- l'extrusion

2.b.1 La gélatinisation

A température ambiante, les grains d'amidon natifs sont insolubles dans l'eau. En présence d'un excès d'eau et à une température supérieure à 60 °C, le grain d'amidon passe successivement par trois états (Figure 4.4) : gonflement, gélatinisation et solubilisation. Au cours du refroidissement, un gel physique se forme, c'est la rétrogradation. Lors du chauffage, les grains absorbent de l'eau dans les zones amorphes du grain provoquant un gonflement irréversible de ces zones. Ce gonflement conduit à la rupture des liaisons hydrogène dans les zones cristallines du grain et donc à la déstructuration du grain. Au fur et à mesure de la rupture des liaisons hydrogène, les constituants de faible masse moléculaire (amylose, matériel intermédiaire) diffusent hors du grain.

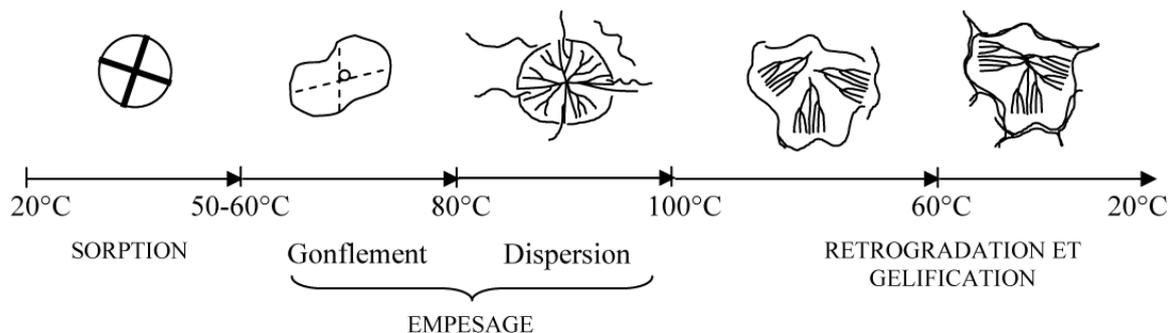


FIGURE 4.4 – Processus de gélatinisation de l'amidon.

Après traitement, l'empois d'amidon est constitué de fantômes de grains et des macromolécules solubilisées. Pendant la gélatinisation, il n'y a quasiment pas de dégradation ou de dépolymérisation des

chaînes polymères du fait de la faible agitation.

La méthode de gélatinisation, utilisée par de nombreux auteurs²⁰⁹⁻²¹² consiste à obtenir des films à partir de suspensions d'amidon gélatinisé. Le procédé de gélatinisation diffère selon les auteurs :

- L'utilisation d'un réacteur type Brabender permet de gélatiniser une suspension aqueuse d'amidon granulaire par traitement thermomécanique sous pression atmosphérique vers 90-95°C.²¹⁰
- L'utilisation d'un réacteur haute pression conduit à une gélatinisation des grains d'amidon sous pression et à des températures plus élevées, de 120°C à 160°C.^{209,211}

La solution obtenue (amidon gélatinisé) est ensuite coulée dans un moule antiadhérent et évaporée à température ambiante ou à des températures plus élevées (70°C).

2.b.2 L'extrusion

L'extrusion est une méthode classique de transformation et de mise en œuvre des polymères. L'amidon va se transformer en une masse semblable à une pâte fluide sous l'action conjuguée d'une énergie thermique (chauffage), de la pression, et d'une énergie mécanique (forces de cisaillement engendrées par la rotation de la vis).

La transformation de l'amidon lors de l'extrusion se fait en plusieurs étapes. Il y a d'abord fragmentation des grains d'amidon, puis rupture des liaisons hydrogène (déstructuration et plastification), fusion et dépolymérisation partielle. On obtient un matériau visqueux et homogène. Le rôle du plastifiant réside dans sa capacité à déplacer la température de fusion vers des températures plus basses (110 °C - 150 °C)^{213,214} (Figure 4.5²¹⁵).

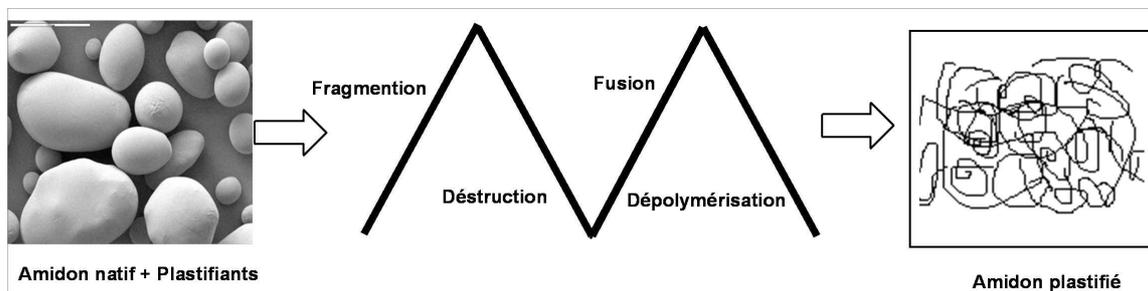


FIGURE 4.5 – Processus d'extrusion de l'amidon.

L'intensité de la transformation de l'amidon est fonction du cisaillement, de la température et de la teneur en eau. La gélatinisation de l'amidon confère aux produits extrudés des propriétés particulières de viscosité, d'absorption d'eau, de solubilité et de densité et modifie également ses propriétés mécaniques.

2.c Propriétés de l'amidon plastifié

2.c.1 Propriétés mécaniques

Malheureusement, même amorphe le matériau reste fragile puisqu'il y a peu d'enchevêtrements physiques entre les macromolécules car l'amylopectine est trop branchée et l'amylose est trop courte. Selon le taux de plastifiant incorporé, deux comportements peuvent être distingués²¹⁶ :

- un comportement de matériau plastifié.

- un comportement de matériau antiplastifié.

Le **comportement plastifiant** classique est observé pour des quantités de plastifiant plutôt importantes ($> 15\%$) et quelle que soit l'origine botanique de l'amidon. En effet la contrainte à la rupture et le module d'élasticité diminuent, pendant que l'allongement à la rupture augmente avec l'ajout du plastifiant.²¹⁷

Les conditions de stockage jouent également un rôle sur les propriétés mécaniques. Il existe deux types de **vieillessement** de l'amidon thermoplastique :

- le vieillissement physique.
- le vieillissement par rétrogradation ou recristallisation.

Le **vieillessement physique** est un changement qui n'induit pas de modification de la structure chimique du matériau. Ce vieillissement a lieu à des températures inférieures à la T_g . C'est un phénomène lent car la mobilité moléculaire est réduite et il n'est donc observé à température ambiante que pour des matériaux faiblement plastifiés ou avec des teneurs en eau généralement comprises entre 0 et 20%.

Plus couramment, le matériau subit un **vieillessement par rétrogradation** qui s'accompagne d'un changement de structure. Lorsque les films d'amidon thermoplastique contiennent des teneurs en plastifiant élevées et/ou sont stockés dans des conditions d'humidité relative élevée, leur T_g est inférieure à la température ambiante. Les films à l'état caoutchouteux sont alors sujets à la recristallisation. Le vieillissement, qui a inévitablement lieu lors du stockage des échantillons, se traduit par une diminution de l'allongement à la rupture^{218,219} et une augmentation de la contrainte à la rupture et du module de Young.²²⁰ Les cristallites agissent comme des « noeuds de réticulation physique », générant des concentrations de contraintes et donc fragilisant le matériau.²²⁰

2.c.2 Propriétés thermiques

L'ajout d'un plastifiant modifie fortement les propriétés thermiques de l'amidon. La température de transition vitreuse T_g de l'amidon natif est aujourd'hui mal connue puisqu'avant même qu'elle ne puisse être observée expérimentalement, celui-ci se dégrade thermiquement. Des valeurs de T_g allant de 230 à 250 °C ont toutefois pu être obtenues par extrapolation des T_g à différentes teneurs en eau.²²¹ La T_g de l'amidon plastifié diminue plus au moins suivant la nature et le taux de plastifiant incorporé.

Afin de limiter la fragilité du matériau, l'amidon est utilisé au dessus de sa T_g , où la mobilité des macromolécules limite la propagation des fractures. Cependant, comme il est amorphe, il est nécessaire de travailler au voisinage de la T_g pour obtenir les meilleures propriétés possibles. En effet, contrairement au polyéthylène, qui reste cristallin entre sa T_g et sa T_f , l'amidon devient liquide.

2.c.3 Influence de l'eau

Malheureusement, en travaillant proche de la T_g , les propriétés de l'amidon peuvent varier énormément avec de faibles variations d'eau, alors qu'il n'est pas plus sensible à l'eau qu'un autre polymère hydrophile. Dans une moindre mesure, comme on est proche de la T_g , en fonction de l'eau (de l'humidité ambiante), on peut passer au dessus ou en dessous de la T_g et le matériau est alors soumis aux viellessement par rétrogradation ou physique.

3 Les biopolyesters

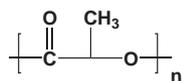
Les biopolyesters sont des macromolécules naturelles, principalement issues de sources bactériennes. Avérous²²² propose un classement des polymères biodégradables en quatre grandes familles. On y retrouve les produits issus :

- de la **biomasse** (agro-polymères), comprenant les polysaccharides, lipides et protéines.
- de **microorganismes**, donnant les poly(hydroxy-alkanoates).
- de la **biotechnologie** (synthèse à partir de monomères dérivés de biomasse), regroupant les polylactides.
- de produits **pétrochimiques**, comprenant les polycaprolactones, les polyesteramides et les copolyesters aliphatiques et aromatiques.

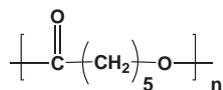
Les biopolyesters connaissent un essor important en tant qu'alternative possible à l'utilisation des polymères pétrochimiques traditionnels. Malgré un développement complexe et coûteux, les avantages écologiques et le potentiel de développement les rendent intéressants pour les industriels. Les biopolyesters peuvent couvrir un grand panel de propriétés, de rigides et cassants à souples et ductiles.

Différents polyesters biodégradables, pouvant former des composites mécaniquement compatibles avec l'amidon existent,¹⁹⁵ notamment le PLA (Figure 4.6).

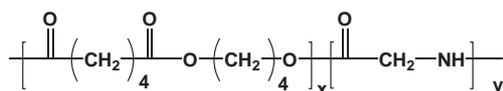
Nous nous sommes intéressés au polysuccinate de butylène (PBS) comme polyester à associer avec l'amidon.



Acide polylactique (PLA)



Polycaprolactone (PCL)



Polyesteramide (PEA)

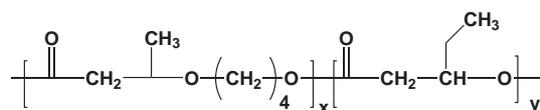
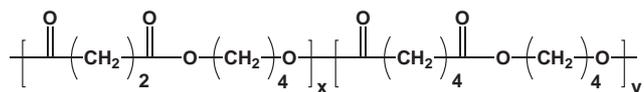
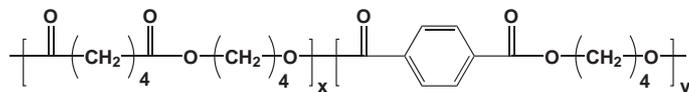
Polyhydroxyalkanoïdes : *Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate)* (PHBV)Copolyester aliphatique : *Poly(adipate butylène succinique)* (PBSA)Copolyester aromatique : *Poly(butylène adipate-co-terephthalate)* (PBAT)

FIGURE 4.6 – Structures chimiques de différents polyesters biodégradables.

3.a Le polysuccinate de butylène(PBS)

Le PBS est un polymères en voie de développement avec un gros potentiel pour deux raisons :

- les matières premières qui le composent.
- les propriétés thermiques intermédiaires qu’il possède.

Le PBS est issu de la réaction de l’acide succinique avec du 1,4-butanediol, dérivé lui même de l’acide succinique (Schéma 4.1).

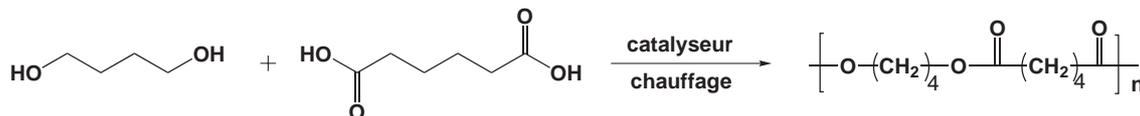


Schéma 4.1 – Synthèse du PBS.

L’acide succinique sera bientôt issu de procédés fermentaires^{223,224} et fait partie du top 12 des synthons issus de chimie verte⁵⁴ (cf. Chapitre 1) ce qui n’est pas le cas de l’acide lactique par exemple. D’après les prédictions, il connaîtra un grand nombre d’applications, aussi en dehors du marché des polymères, ce qui assurera un très gros volume de production donc des coûts faibles. De ce fait, l’acide succinique devra avoir un grand succès industriel. En outre, la biodégradabilité du PBS a largement été étudiée.^{225,226}

Un autre facteur important sont les propriétés du PBS. Les polymères sont caractérisés par leur T_g et leur T_f , on les utilise dans une plage de température où leurs propriétés varient peu. On cherche donc à travailler avec des polymères possédant une T_g et une T_f pas trop proche des températures ambiantes. Le PLA avec une T_g à 60°C n’est pas idéal ; la PCL avec une T_f à 60°C encore moins ; les PHA avec, en fonction de leur structure, des T_g variant de 60 à -40°C mais avec des taux de cristallinité décroissants n’ont pas de propriétés intéressantes. Le PBAT a été développé par BASF pour présenter une T_g autour de - 40 °C et une T_f de 110 °C ; le PBS est encore plus idéal avec une T_g à -30 et une T_f à 110°C (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 – T_g et T_f de différents polyesters.

Polyester	T_g	T_f
PLA	60 °C	152 °C ²²⁷
PCL	- 65 °C	60 °C ²²⁸
PHA	- 40 °C à 60 °C	45 °C - 180 °C ²²⁹
PBAT	- 40 °C	110 °C ²³⁰
PBS	- 30 °C	110 °C ²³¹

Cette position de T_g et T_f et sa structure cristalline, lui confèrent des caractéristiques intermédiaires entre un polypropylène et un polyéthylène.²³²

Il est généralement difficile d’obtenir des polycondensats aliphatiques avec des masses molaires élevées.²³³ La polycondensation est sujette à des réactions secondaires comme la dégradation thermique et de dégradation thermique oxydante. Pour une application industrielle avec des bonnes propriétés mécaniques, il est nécessaire d’obtenir des masses moléculaires au dessus de 100 000 g/mol. Différentes méthodes comme la synthèse par allongeur de chaîne, la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) ou la polycondensation directe à température élevée ont été développés pour obtenir du polyester avec

de bons poids moléculaires.

La méthode d'allongeur de chaîne consiste en le traitement des polymères par des composés bifonctionnels de faible masse molaire, capables de relier rapidement par leurs fonctions plusieurs chaînes de polymère. Le processus peut être réalisé dans l'extrudeuse. Il y a notamment des exemples de polyesters oligomériques hydroxy-terminés qui sont combinés avec des diisocyanates en tant qu'allongeur de chaîne.^{234,235}

Dernièrement, Mitsubishi^{236,237} a proposé une méthode de polycondensation directe permettant d'augmenter la stabilité thermique du PBS durant la synthèse par réduction de la teneur finale en acide.

4 Les mélanges d'amidon plastifié

Les thermoplastiques à base d'amidon sont bon marché, mais possèdent généralement une viscosité élevée et de mauvaises propriétés de fusion ce qui les rendent difficiles à mettre en œuvre. Par conséquent les produits obtenus sont souvent cassants et sensibles à l'eau.²³⁸

Pour pallier ce problème, différentes méthodes ont été étudiées.

4.a Méthodes de modification de l'amidon plastifié

La **modification chimique de l'amidon** a longtemps été au centre des recherches, notamment l'acétylation des groupements hydroxyles qui améliore la résistance à l'eau du polymère, mais conduit à des problèmes de toxicité, de produits secondaires et de baisse de poids moléculaire.²³⁹

Une autre approche consiste à **mélanger l'amidon plastifié à des polymères synthétiques haute-performance**. Cette méthode permet de combiner leurs propriétés tout en restant plus facile et moins onéreuse que la synthèse d'un nouveau polymère. Le facteur limitant de cette méthode est la miscibilité des deux composants. Pour l'obtention d'un biomatériau, les biopolyesters semblent être une solution intéressante, permettant d'augmenter les propriétés mécaniques de l'amidon. Bien entendu le but reste d'utiliser la plus grande proportion possible d'amidon et de garder ce faible coût.

L'amidon plastifié a également été employé dans des **composites avec différents renforts**, tels que les fibres de cellulose, de lignine ou des renforts minéraux.^{222,240,241} La formation d'un réseau 3D entre les différents constituants du composite par liaisons hydrogène permet d'augmenter les performances du matériau.

Le domaine le plus récent est la **formation de nanocomposites** biodégradables à base d'amidon plastifié et de fibres de cellulose ou d'argile.^{212,242}

Dans le cadre de cette thèse nous avons choisi d'associer l'amidon avec un polyester, le PBS. Cette association a pour objectif d'améliorer le comportement mécanique de l'amidon et de baisser le coût par rapport à un matériau exclusivement polyester. Elle permettra également de moduler la vitesse de biodégradation

4.b La physico-chimie des mélanges de polymères

La compatibilité des polymères est un facteur important dans la mise en œuvre de mélanges de polymères. Elle régit l'adhésion, la solubilité et les propriétés interfaciales des mélanges et induit de ce fait les propriétés mécaniques, thermiques et la morphologie du matériau obtenu.

Un mélange de polymères peut présenter trois comportements de compatibilité différents :

- ils sont non-miscibles en toute proportion et se présentent sous forme de deux phases quelle que soit la température.
- ils sont partiellement miscibles selon la température et la composition du mélange.
- ils sont totalement miscibles en toute proportion.

On peut noter qu'il existe peu d'exemples de paires de polymères compatibles.²⁴³

4.b.1 Paramètre de solubilité

La solubilité d'un matériau dans l'autre est un critère important pour l'obtention d'un mélange de polymères. La théorie des paramètres de solubilité est basée sur l'énergie d'interaction entre molécules induite par leur structure chimique. Le paramètre de solubilité de Hildebrand²⁴⁴ décrit le comportement de solubilité entre différents solvant. Il est défini comme étant la racine carré de la densité d'énergie cohésive, obtenue en divisant l'énergie de cohésion du système, par le volume molaire (Equation 4.1).

$$\delta_t = \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_m}} \quad (4.1)$$

Hansen¹⁵⁷ a proposé une extension de la méthode de Hildebrand pour estimer la miscibilité relative de systèmes polaires et possédant des liaisons hydrogène. La théorie des paramètres de solubilité de Hansen décompose le paramètre de solubilité de Hildebrand en trois composantes : polaires (δ_p), dispersives (δ_d), et liaison hydrogène (δ_{hb}) (Equation 4.2).

$$\delta_t = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_d^2 + \delta_h^2} \quad (4.2)$$

En l'absence d'interactions spécifiques, il est nécessaire que les valeurs des paramètres de solubilité soient identiques ou très proches pour obtenir une miscibilité. D'après la littérature,²⁴⁵ la différence ($\delta_i - \delta_j$) doit être inférieure à 0,4 - 0,7 (cal.cm^{-3})^{1/2} pour obtenir un mélange monophasique. Les paramètres de solubilité pour quelques polymères décrits dans la littérature sans résumés dans le tableau 4.2.

D'après les paramètres de Hansen les polyesters et l'amidon sont incompatibles.

4.b.2 La morphologie des mélanges

Les propriétés finales d'un mélange de polymères sont étroitement liées à sa morphologie, c'est-à-dire à la forme et à la taille des particules de la phase dispersée. Elle est déterminée de manière complexe lors de la mise en œuvre du mélange. Globalement, deux types de morphologie sont présents dans les mélanges binaires :

- une morphologie dispersée
- une morphologie co-continue

Tableau 4.2 – Paramètres de solubilité de quelques polymères en $\text{MPa}^{1/2}$.

Polymère	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t
Polyamide (Versamide 930)	20,3	6,3	5,4	21,9 ¹⁵⁷
Cellulose acetate	18,6	12,7	11,0	25,1 ¹⁵⁷
PEMA (Lucite 2042)	17,6	9,7	4,0	20,5 ¹⁵⁷
Polyester sature (Desmophen 850)	21,5	4,9	12,3	28,9 ¹⁵⁷
Polyester Sol Mylar 49001	19,0	5	4	20,0 ²⁴⁶
Polyester Sol Mylar 49002	19,0	5	5	20,3 ²⁴⁶
Polyester PETG	18,0	3	4	18,7 ²⁴⁶
PLA	18,5	9,7	6	21,7 ²⁴⁷
PGA	17,7	6,2	12,5	22,5 ²⁴⁷
PCL	17,0	4,8	8,3	19,5 ²⁴⁸
PBS				20 ²⁴⁹
Amidon				43 ²⁵⁰

D'après la littérature, une morphologie dispersée est formée quand la composition du mélange est asymétrique et qu'une morphologie co-continue est formée quand le mélange est symétrique ou proche de symétrique.^{251, 252} A mesure que la quantité de phase dispersée augmente au-dessus du seuil de percolation, la continuité de la phase dispersée augmente et atteint une région de co-continuité. La co-continuité dans un système A/B peut être définie comme une gamme de concentration où chaque phase est continue.

Les principales morphologies rapportées à l'échelle macroscopique dans la littérature sont résumées sur les illustrations de la Figure 4.7.

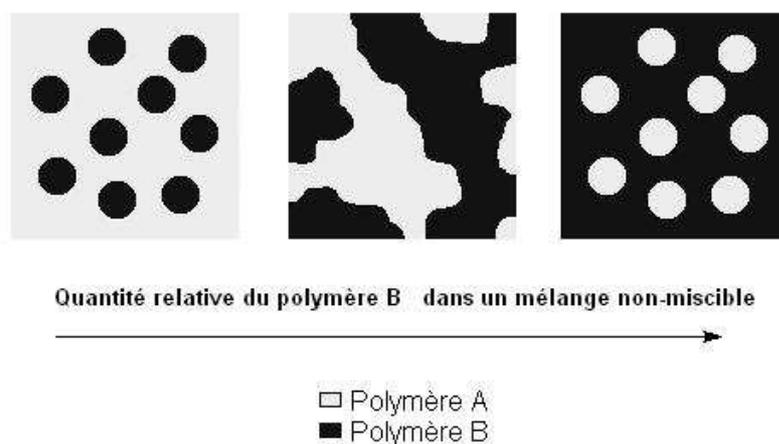


FIGURE 4.7 – Représentation schématique de l'évolution de la morphologie en fonction de la composition dans le cas d'un mélange non miscible de polymères.

A cette échelle, la morphologie globale d'un mélange de deux polymères A et B pourrait se limiter à l'une des trois possibilités suivantes :

1. une morphologie particulière où le polymère B est dispersé au sein du polymère A.

2. une morphologie co-continue où les deux phases sont interconnectées.
3. une morphologie particulière, mais correspondant cette fois à la dispersion du polymère A dans le polymère B.

Dans le cas d'un mélange amidon/polyester (A/B), les faibles taux d'introduction de polyester n'apportent pas grand-chose étant donné que cantonné à l'état de nodule dans le matériau, c'est l'amidon, la phase continue, qui reste sollicité mécaniquement. En augmentant la quantité de polyester, dès que l'on atteint la morphologie « co-continue » on trouve des « chemins » de polyester d'un bout à l'autre du matériau, il se retrouve donc sollicité mécaniquement lors d'un test mécanique, son apport sur les propriétés est nettement plus important. Pour les taux nettement majoritaires en polyester, l'amidon n'est plus que dispersé dans le matériau ; les propriétés s'approchent de celles du polyester, l'amidon n'apporte pas beaucoup plus qu'une charge, dans la formulation du matériau.

Les matériaux commerciaux « à base d'amidon » sont de type 3. L'objectif de nos travaux est de réaliser des matériaux contenant moins de polyester, de type co-continue, à la limite entre les domaines 1 et 2 du diagramme de phase.

4.b.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des mélanges dépendent de la composition, de la compatibilité et de la morphologie des différents constituants. Dans le cas d'une compatibilité, les propriétés des mélanges sont déterminées par la somme pondérée des propriétés des constituants. En revanche, dans le cas mélanges incompatibles, on peut s'attendre à des lois de mélanges non linéaires et à des effets de synergie ou d'antagonisme. Différents modèles prédisant les propriétés mécaniques des mélanges existent.²⁵³⁻²⁵⁶

4.b.4 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des mélanges sont surtout caractérisés par la température de transition vitreuse T_g . La présence de deux températures de transition vitreuse bien distinctes (comprises entre celles des polymères purs ou égales à celles-ci) est caractéristique de l'incompatibilité entre les deux polymères. Une transition unique mais peu étalée sur une gamme de température délimitée par les températures des polymères purs est révélatrice d'une miscibilité partielle. Les systèmes homogènes présentent une transition unique peu étalée.

Pour les polymères miscibles, les approches les plus simples permettant de décrire l'évolution de la T_g du mélange en fonction de sa composition sont la loi des mélanges et l'équation de Fox introduite par Gordon *et al.*²⁵⁷

4.c Les mélanges à base d'amidon plastifié et de polyesters

L'approche développée ici consiste à mélanger des polyesters biodégradables avec de l'amidon déstructuré et plastifié par du glycérol.

La poly(ϵ -caprolactone) (PCL) a été largement étudié en mélange avec l'amidon en vu d'une application dans l'emballage alimentaire ou l'ingénierie tissulaire. D'après Myllymäki *et al.*,²⁵⁸ les mélanges

PCL/amidon plastifié contenant plus de 20-30% de PCL présenteraient des propriétés mécaniques suffisamment bonnes pour des applications commerciales. Avérous et al.²⁵⁹ ont testé les propriétés de mélanges amidon plastifié/PCL mis en forme par extrusion puis injection. Les caractéristiques thermiques, thermomécaniques et mécaniques indiquent clairement une séparation de phase, caractéristiques des polymères non miscibles.

Selon Schwach et al.²⁶⁰ la morphologie de tels mélanges non compatibles passerait d'une morphologie type phase dispersée pour PCL < 40 % à une morphologie co-continue.

D'autres mélanges d'amidon plastifié avec le PEA,²⁵⁹ le PBSA,²⁶¹ le PBAT²⁶¹ ou le PLA²⁶² existent. De manière générale, l'incorporation de biopolyesters dans une matrice amidon plastifié conduit à l'amélioration des propriétés hydrophobes du produit tout en conservant le caractère biodégradable du matériau.

Les mélanges amidon plastifié/ PBS sont relativement peu étudiés. Flores *et al.*²⁶³ ont réalisé des composites à base de PBS, d'amidon et de cellulose avec le furfural comme plastifiant et réussi à améliorer légèrement la contrainte à la rupture par rapport au PBS seul. En raison de ses avantages exposés précédemment et du fait de son application limitée pour l'instant, nous avons décidé de nous intéresser aux mélanges amidon plastifié/PBS avec utilisation d'un compatibilisant.

5 La compatibilisation

La plupart des polymères synthétiques sont incompatibles avec l'amidon et il est difficile d'engager de grandes quantités d'amidon sans réduire significativement les propriétés du matériau.²⁶⁴ La mise au point de compatibilisant est donc une étape importante dans le développement de matériaux à base d'amidon.

5.a Rôle du compatibilisant

Le rôle du compatibilisant est de contrôler les propriétés de mélanges multiphasiques, non seulement par conversion de phases non miscibles en phases miscibles, mais également en contrôlant la taille des domaines de phase. Pour être efficace le compatibilisant doit se placer à l'interface des domaines de phase. Il a été montré que l'efficacité du compatibilisant augmente quand sa masse molaire est plus élevée que celle des composants du mélange.²⁶⁵

Le compatibilisant possède des effets à deux moments²⁶⁵ :

- au cours de la transformation du matériau où il a des effets sur la morphologie et de ce fait des effets indirects sur les propriétés mécaniques.
- dans les conditions d'usage du matériau où sa présence à l'interface entre les 2 phases A/B, améliore l'adhésion interfaciale à l'état solide des deux constituants du mélange.

5.b Types de compatibilisants

Différentes méthodes existent pour augmenter la compatibilité entre polymères :

- la compatibilisation : dans des conditions appropriées (par exemple : lors du mélange), des réactions entre les groupements fonctionnels des deux polymères incompatibles sont générées afin d’obtenir la formation *in-situ* d’un compatibilisant.
- l’ajout d’un compatibilisant à quelques pourcents dans le mélange.

5.b.1 La compatibilisation *in-situ*

La compatibilisation *in situ* est réalisée par extrusion réactive. Durant ce processus il faut contrôler la réaction chimique qui a lieu à l’interface des composés.²⁶⁶ La présence de groupements réactifs sur les chaînes macromoléculaires de chaque constituant est essentielle. Le rajout d’un agent réactif s’avère souvent nécessaire pour que la réaction intramoléculaire ait lieu. Deux réactifs sont fréquemment utilisés :

- le peroxyde.^{267, 268}
- le diisocyanate.^{201, 269–271}

Avella *et al.*^{267, 268} ont réalisé différentes études de compatibilisation d’amidon notamment avec le poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalérate) (PHBV) en extrusion réactive (en présence de **peroxyde**) et extrusion non-réactive. Ils ont pu démontrer que l’ajout d’un peroxyde organique permet d’obtenir des matériaux avec une dispersion d’amidon plus fine dans la matrice, des propriétés mécaniques supérieures et une adhésion interfaciale entre les composants plus forte tout en conservant la biodégradabilité des systèmes (Figure 4.8).

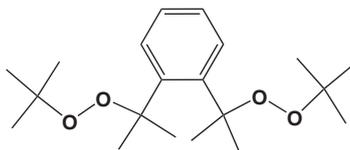


FIGURE 4.8 – Structure du bis(*tert*-butylperoxyisopropyl)benzène.

Maliger *et al.*²³⁸ ont réalisé des formulations d’amidon plastifié avec EnPol©(un polyester biodégradable) en présence de peroxyde dicumyle (DCP) et d’acide maléique (AM) en tant qu’agent réticulant. Ils ont réussi à améliorer les propriétés mécaniques notamment le module de Young et la contrainte à la rupture.

D’après Hiltunen *et al.*²⁷² le PLA et les **diisocyanates** peuvent directement former des groupements uréthanes à l’état fondu. Les groupements hydroxyles de l’amidon peuvent également réagir avec les diisocyanates et en faire un bon agent compatibilisant.

Jun²⁶⁹ a pu montrer par IRTF un couplage entre les groupements hydroxyle de l’amidon et les groupements carboxyle du PLA après extrusion avec le toluène diisocyanate (TDI), l’isoporone diisocyanate (IPD), la diéthylène triamine, le 1,6-diisocyanatohexane (DIH) et le 4,4’-méthylènediphényl diisocyanate (MDI). L’étude des propriétés mécaniques des mélanges a montré que l’addition d’agents de réticulation permet une augmentation de la résistance à la traction mais pas d’amélioration de l’allongement à la rup-

ture. Il apparaît également que les mélanges présentent différentes performances en fonction de l'agent utilisé (Figure 4.9).

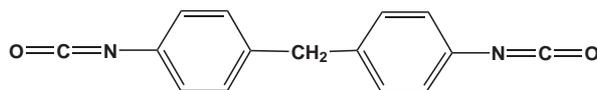


FIGURE 4.9 – Structure du 4,4'-méthylènediphényl diisocyanate.

Wang *et al.*²⁰¹ ont réalisé des formulations PLA/amidon avec ou sans 4,4'-méthylène- diphényl diisocyanate (MDI) (0,25 - 0,5 wt %). Il apparaît que la résistance à la traction et l'allongement à la rupture sont améliorés significativement. Ils ont démontré également que, pour un taux de MDI de 0,5 % massique, le mélange contenant 45% massique d'amidon natif présente les meilleures performances mécaniques avec une microstructure homogène.²⁷⁰ Cependant la concentration en eau de l'amidon a un effet significatif sur les performances finales du système. Les propriétés mécaniques des mélanges compatibilisés avec du MDI et contenant 10 à 15 % d'eau chutent. Ils observent que la résistance à la traction diminue de 10% alors que l'allongement à la rupture diminue de 16% par rapport à des mélanges « secs » comptabilisés également avec du MDI.²⁷¹

5.b.2 Compatibilisant de type A-hydrophobés ou B-fonctionnalisés

La compatibilisation par fonctionnalisation permet d'introduire un groupement nécessaire dans un polymère par modification chimique à travers une variété de réactions. Il peut être envisagé de modifier soit le polymère hydrophobe, soit l'amidon hydrophile.

Une des solutions permettant d'améliorer le manque d'adhésion entre l'amidon et un polyester biodégradable, le PCL a été présenté par Avella *et al.*²⁶⁷ Afin d'améliorer l'adhésion entre les deux composants, les auteurs ont introduit un composé présentant un groupement fonctionnel réactif : l'anhydride pyroméllitique, qui augmente la nature polaire du PCL (Schéma 4.2).

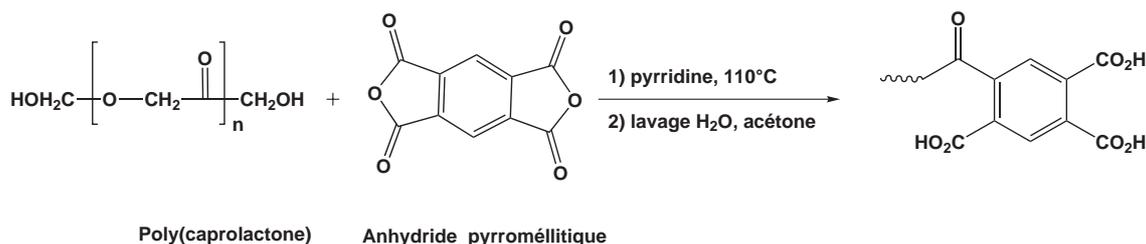


Schéma 4.2 – Fonctionnalisation du PCL avec l'anhydride pyroméllitique.

Un anhydride a également été utilisé par Dubois et Narayan²⁷³ qui ont compatibilisé des mélanges amidon plastifié/PLA en fonctionnalisant les chaînes de PLA par des réactions de maléation radicalaire. Ainsi, ils ont pu obtenir des groupements réactifs le long de la chaîne polyester, capables d'interagir fortement avec les groupements hydroxyle de la phase amylicée (Schéma 4.3).

Santayanan *et al.*²⁷⁴ ont modifié l'amidon par acylation par un mélange anhydride propionique/pyridine. Les groupements hydroxyle fortement hydrophiles ont été transformés en fonctions ester plus hydrophobes et ont pu être formulés avec des polyuréthanes thermoplastiques. Ils ont pu obtenir une amélioration de

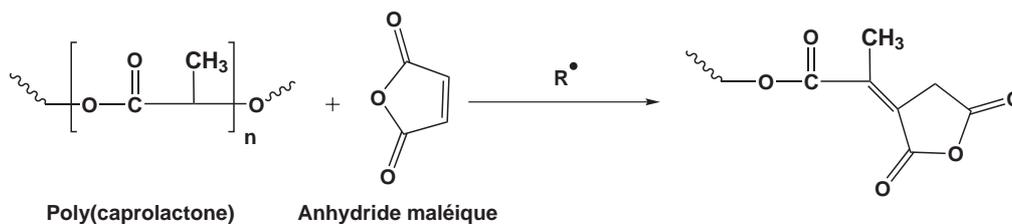


Schéma 4.3 – Fonctionnalisation de la PLA avec l’anhydride maléique

la compatibilité et de la résistance à l’eau du matériau au détriment de la biodégradabilité.

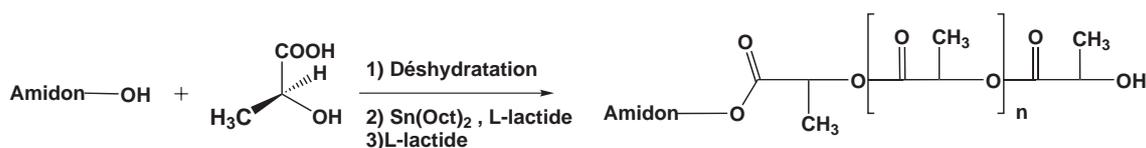
5.b.3 Compatibilisant de type copolymère A-greffé-B

Afin de compatibiliser l’amidon hydrophile (A) avec un polymère hydrophobe (B), il peut être intéressant de construire un compatibilisant A-greffé-B, facilement compatible avec le composé duquel il est dérivé.

Le plus souvent il s’agit d’un copolymère amidon greffé polyester (amidon-*g*-polyester) obtenu par polymérisation par ouverture de cycle (ROP).^{273, 275–279} La plupart des travaux concernant le mélange amidon/PCL avec un compatibilisant amidon-*g*-PCL.

Le copolymère amidon-*g*-PCL synthétisé par Choi *et al.*²⁷⁵ a été testé en tant que compatibilisant d’amidon/PCL et une diminution du module de Young et de la contrainte est observée.²⁷⁶ Une étude DCS a pu mettre en évidence une diminution de la cristallinité du PCL, ce qui expliquerait ces résultats. Par contre, l’allongement à la rupture et la résistance des mélanges sont nettement améliorés ce qui laisse présager une amélioration de l’adhésion interfaciale entre le PCL et la phase amyliacée. Les observations microscopiques confirment cette amélioration. Les auteurs soulignent donc l’importance structurale du compatibilisant amphiphile qui gouverne les interactions intermoléculaires.

D’après Chen *et al.*²⁸⁰ il est également possible de compatibiliser des mélanges amidon/PLA par un copolymère amidon-*g*-PLLA (Schéma 4.4).

Schéma 4.4 – Synthèse du amidon-*g*-PLLA.

5.b.4 Compatibilisants de type copolymère amphiphile indépendants de A et B

La compatibilisation par agent amphiphile, n’ayant le squelette ni de A, ni de B, est moins connue. Le principe de cette méthode consiste en la synthèse d’un polymère possédant à la fois les propriétés des deux composés à compatibiliser. Dans notre cas, il faudra donc une partie hydrophile, réagissant avec l’amidon et une partie hydrophobe réagissant avec le polyester biodégradable.

Dans une étude récente Landreau *et al.*²⁸¹ ont utilisé la carboxyméthylcellulose de sodium (CMC)

en tant compatibilisant pour des mélanges amidon plastifié/polyamide (Figure 4.10).

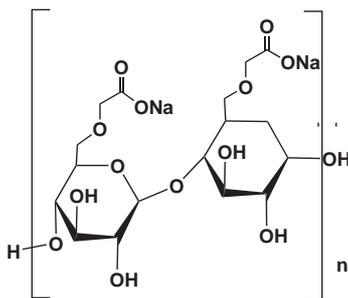


FIGURE 4.10 – Structure de la carboxyméthylcellulose de sodium

La CMC interagit avec le polyamide, probablement par complexation métallique des liaisons hydrogène des groupements amides. De bonnes propriétés mécaniques sont obtenues, même avec de fort taux d'amidon. Les mélanges montrent une morphologie co-continue sur une large plage de composition (30 à 90 % d'amidon).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi ce type de stratégie pour différentes raisons :

1. Un copolymère en tant que molécule amphiphile a des effets positifs sur la morphologie.
2. Un copolymère parfaitement compatible avec les deux phases devrait améliorer les propriétés mécaniques à l'état solide.
3. Les caractéristiques du compatibilisant que nous avons imaginé sont modulables à l'infini.
4. Ce type de stratégie est peu étudié.

6 Conclusion

La thématique du remplacement des plastiques traditionnels d'origine pétrochimique par des composés issus de biomasse et biodégradables est largement étudiée. L'amidon, matière première abondante, biodégradable et peu chère a été défini comme un composé de choix pour remplir cette fonction. Cependant, ne possédant pas, même plastifié, les propriétés mécaniques, ni la tenue à l'eau, ni la stabilité temporelle nécessaire, son association à d'autres polymères est inévitable. L'utilisation de polyesters hydrophobes et biodégradables a été mise en avant. Leurs propriétés mécaniques sont satisfaisantes, mais leur prix élevé les rendait peu utilisés sur le marché.

La stratégie consiste à mélanger l'amidon et des polyesters pour obtenir un matériau à la fois résistant et bon marché. Compte tenu de ses propriétés avantageuses et son utilisation encore très marginale, nous nous sommes intéressés au PBS, issu également de ressources renouvelables et biodégradable.

Malheureusement, la trop grande différence de polarité entre l'amidon et les polyesters crée un manque d'adhésion entre les phases, responsable de mauvaises propriétés mécaniques et rend l'utilisation d'un compatibilisant nécessaire. L'apport de compatibilisant devrait améliorer les propriétés mécaniques et d'un point de vue morphologique élargir le domaine de co-continuité du mélange amidon/polyester. Différents compatibilisants, capables d'améliorer l'interface amidon/polyester et donc les propriétés mécaniques ont été mis au point. Aucune méthode n'a permis d'obtenir des propriétés proches de celles des polymères traditionnels.

Dans le cadre de la valorisation de l'acide itaconique, différentes pyrrolidones ont pu être synthétisés. Ces pyrrolidones peuvent par polycondensation avec des diols et des diamines former des polyesters et polyamides respectivement. Ils possèdent des unités pyrrolidiniques hydrophiles et des bras espaceurs de type alkyle hydrophobes. Les bras espaceurs de ces composés sont modulables et présentent donc un potentiel intéressant dans la recherche d'un compatibilisant amphiphile. L'utilisation d'un compatibilisant amphiphile plutôt que celle d'un copolymère en peigne ou celle d'un polymère réactif est rarement étudiée, ce qui en fait une stratégie tout à fait originale.

Le développement de mélange amidon plastifié/PBS compatibilisé nécessite tout d'abord la synthèse du compatibilisant par polycondensation. Il s'agit ensuite de mettre au point de la formulation amidon/PBS optimale. La formulation optimale sera ensuite extrudée avec différents compatibilisants et le matériau obtenu sera étudié plus en détail, notamment au niveau des propriétés mécaniques, de la morphologie et des propriétés thermiques du mélange.

B Matériel et méthodes

1 Matières premières

L'amidon de maïs natif utilisé dans cette étude est d'origine industrielle, de Sigma Aldrich (Batch : S4126). D'après le fournisseur, il contient 73 % d'amylopectine et 27 % d'amylose et seulement des traces de protéines résiduelles et de lipides.

Le glycérol est d'une pureté de 99 % et provient de Carlo Erba reactifs SA. Le PBS provient de Mitsubishi Chemical Corporation ($M_w=111\ 000\ \text{g/mol}$, $I_p=2,1$, Grade FZ7IPN, Lot NDK3N8).

Les monomères de type bispyrrolidone (ABPE, MBPE, ABPH) ont été synthétisés au laboratoire (cf. Chapitre II, Partie Expérimentale).

L'éthylène glycol (99 % +) et l'éthylène diamine (extra pure) proviennent d'Acros. Le 1,4-butanediol provient de Prolabo Rhone Poulenc. Le 1,6-hexanediol (99 %) provient de Janssen. La 1,4-butanediamine (99 %) et la 1,6-hexanediamine (98 %) proviennent d'Alfa Aesar.

2 Mise en œuvre

2.a Synthèse des polycondensats

Les polycondensats ont été obtenus par réaction d'une bis-pyrrolidone (1 éq.) avec un diol (1éq.) ou une diamine (1 éq.) en solution dans un solvant (H_2O , EtOH, phénol) et en présence d'un catalyseur (APTS, H_2SO_4 , H_3BO_3) (5 % en masse par rapport à la bis-pyrrolidone) pendant 1 h à 100 °C sous flux d'argon. Le mélange a été ensuite mis sous vide continu et porté à une température de 100 °C à 200 °C pendant 2 h à 4 jours. Les différents composés obtenus sont présentés dans le Schéma 4.5.

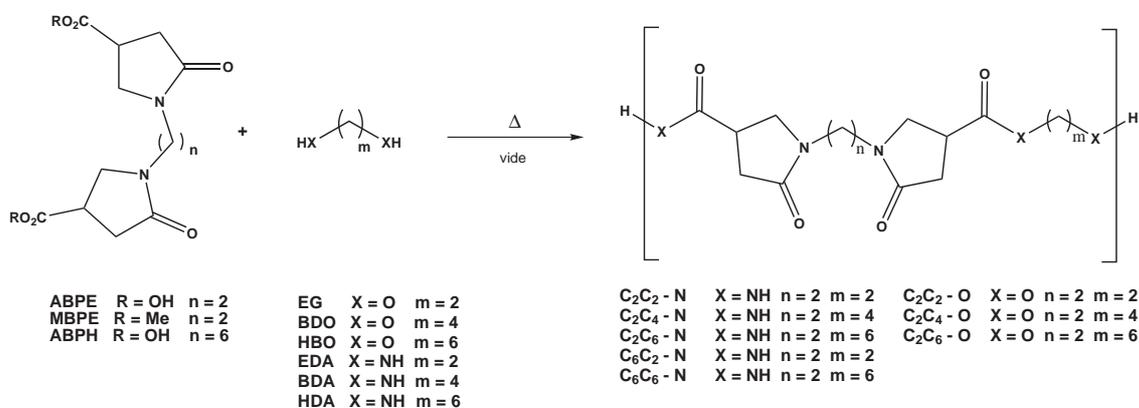


Schéma 4.5 – Résumé des polycondensats réalisées.

2.b Plastification de l'amidon

2.b.1 Préparation du « dry blend »

Dans cette étude, la formulation utilisée contient 25 % de glycérol et 75 % d'amidon de maïs natif (proportion massique). La première étape consiste à préparer un « dry blend ». L'amidon de maïs natif est introduit dans un turbo-mélangeur (Scamex, France). Le glycérol est ajouté lentement sous agitation. Après complète addition du glycérol, la formulation est mélangée à très haute vitesse afin d'obtenir une dispersion homogène. Ensuite le mélange est extrudé.

2.b.2 Généralités sur l'extrusion

Une extrudeuse mono-vis comporte une vis sans fin qui tourne à l'intérieur d'un fourreau cylindrique, régulé en température par des systèmes de chauffe et de refroidissement. Le polymère sous forme solide (granulés, poudre) est introduit dans la trémie située à une extrémité de la machine. La principale fonction de l'extrudeuse est de convoier le polymère, de le fondre et de le mettre en pression, pour qu'il puisse franchir la filière placée à son extrémité.

2.b.3 Extrudeuse monovis à tête d'ogive

Dans notre cas l'extrusion est réalisée à l'aide d'une extrudeuse mono-vis à tête d'ogive de cisaillement (équipement ESIEC Reims) qui est constitué d'un fourreau chauffé à l'aide de deux colliers. La vis conique est équipée d'une ogive : l'ogive est une zone ponctuelle de cisaillement très élevé, située directement en amont de la filière. Cette dernière est une filière cylindrique ($\text{Ø}=5\text{mm}$, $L=30\text{mm}$) qui servira à l'ajustement des conditions d'extrusion, en raison de sa grande flexibilité d'utilisation (Figure 4.11).

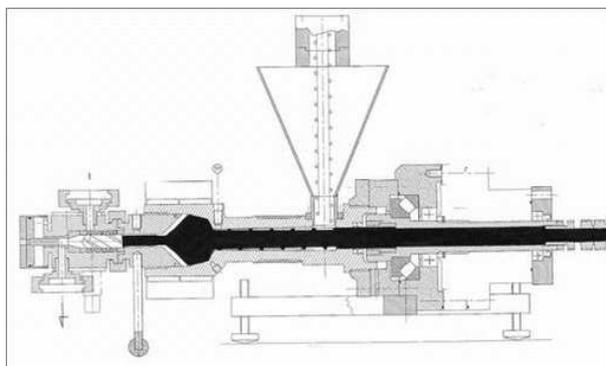


FIGURE 4.11 – Extrudeuse mono-vis à tête d'ogive

Les paramètres d'extrusion sont les suivants :

Température vis	115 °C
Température filière	95 °C
Vitesse de vis	45 tours/min

L'amidon plastifié est mis en forme au travers d'une filière jonc puis granulé après refroidissement à l'air. Les granulés sont ensuite broyés et conditionnés sous humidité et température contrôlées (23°C, 50 % HR) pendant 8 jours pour atteindre l'équilibre de sorption d'eau dans les conditions définies. Selon

notre nomenclature, cet amidon plastifié sera désigné sous l'appellation AP.

2.c Formulation amidon plastifié/PBS

Une fois équilibrés en humidité, les granulés d'amidon plastifié sont mélangés aux granulés de PBS en différentes proportions. Ils sont extrudés avec une extrudeuse Scamia (France), constituée d'un fourreau (L=200mm, Ø=20mm) chauffé à l'aide de trois colliers, une vis conique et soit d'une filière jonc, soit d'une filière plate.

Le mélange est d'abord mis en forme par une filière jonc, granulé après refroidissement à l'air, puis ré-extrudé une deuxième fois pour assurer la meilleure homogénéité possible.

Les paramètres d'extrusion sont les suivants :

Température vis (dans les 3 premières zones)	120°C
Température filière	110°C
Vitesse de vis	65 tours/min

2.d Formulation amidon plastifié/PBS/compatibilisant

Les différents compatibilisants sont mélangés aux granulés amidon plastifié/PBS des différentes compositions de manière à obtenir une concentration de 1 % en masse. Ces mélanges sont extrudés également sur l'extrudeuse Scamia avec une filière plate en sortie pour la mise en forme des matériaux sous forme de rubans.

Les paramètres d'extrusion sont les suivants :

Température vis (dans les 3 premières zones)	120°C
Température filière	110°C
Vitesse de vis	65 tours/min

2.e Réalisation d'éprouvettes à la presse

Afin d'étudier leurs propriétés (mécaniques, structurales, interfaciales), les bandes plates des différentes compositions sont ensuite mise sous forme d'éprouvette aux normes NF EN ISO 527 - 1BA (Figure 4.12).

La découpe des éprouvettes de traction se fait à l'aide d'un emporte-pièce (Figure 4.13) et d'une presse par laquelle est appliquée une force d'environ 1 tonne.

Les éprouvettes sont ensuite conservées avec le reste de la matière en chambre climatisée à humidité et température constantes : 23°C, 50 % d'humidité relative.

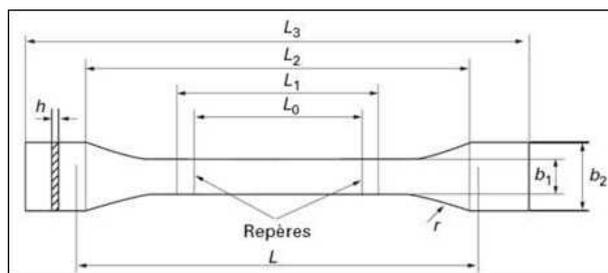


FIGURE 4.12 – Norme de l'éprouvette de type 1BA

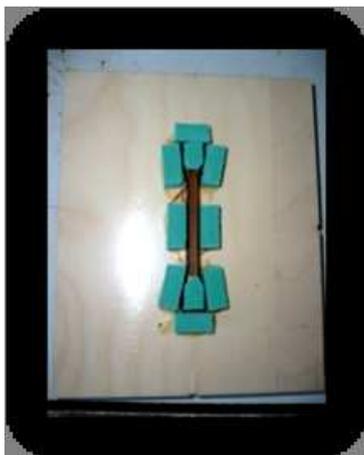


FIGURE 4.13 – Emporte-pièce du laboratoire

3 Méthodes de caractérisation

Analyse des compatibilisants

3.a Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire sont enregistrés dans le chloroforme deutéré, le méthanol deutéré ou l'eau deutérée. Pour le proton, les spectres sont enregistrés à 250 MHz et, pour le carbone à 62,9 MHz. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm, par rapport au Me_4Si comme référence interne.

3.b Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La détermination de la distribution du poids moléculaire a été réalisée sur un système HPLC Waters, équipé avec une pompe HPLC Waters 600, un injecteur automatique Waters 710plus, un four à colonne Jasco CO-965, un détecteur d'indice de réfraction Waters 410 et un jeu de 3 colonnes montées en série (SB 805 HQ, SB 803 HQ, SB 802.5). Une phase mobile isocratique de DMSO a été utilisée. Le débit est de 1 mL/min. La température du four est fixée à 35 °C. L'enregistrement des données est assuré par Empower software 2.0 version (Waters). Les analyses ont été réalisées sur des échantillons d'environ 1 g/L préparés dans l'éluant (DMSO). Le volume d'injection de 50 μL a été élué à 1 mL/min pendant un temps d'acquisition de 45 min. La porosité des colonnes permet une bonne séparation pour des échantillons de

8 500 - 4 000 000 g/mol. Des pullulanes sont utilisés en tant que standards et la calibration a été réalisée pour déterminer M_n , M_w et l'indice de polydispersité à partir des pics de HMW.

Propriétés mécaniques

3.c Traction

Un essai de traction est une expérience physique lors de laquelle on sollicite une éprouvette de traction en tirant sur ses extrémités jusqu'à la rupture pour déterminer ses caractéristiques mécaniques. On enregistre l'allongement et la force appliquée, que l'on convertit ensuite en déformation et contrainte.

Les éprouvettes sont de type 1BA avec une géométrie utile de 36-4 mm (longueur-largeur). L'épaisseur varie légèrement en fonction de la formulation et elle est systématiquement mesurée avec un pied à coulisse. Les tests ont été effectués sur une machine de traction Instron 4204 possédant un capteur 50 KN (Figure 4.14).



FIGURE 4.14 – Machine de traction - Système de fixation de l'éprouvette.

Les éprouvettes ont été tirées jusqu'à rupture à une vitesse de 10mm/min. Le logiciel utilisé pour paramétrer les essais de traction est : « testwinner 2000 ».

Dix éprouvettes sont testées pour chaque lot.

Propriétés thermiques

3.d Analyse enthalpique différentiel (AED ou pour Differential Scanning)

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre DSC 2920 de TA Instruments.

Dans le cas des DSC des polycondensats, les échantillons sont conditionnés sous différents taux d'humidité relative pendant 7 jours (tableau 4.3).

Tableau 4.3 – Conditionnement pour les différents HR.

Sels	Valeurs théoriques à 20 °C	Valeurs mesurées Tinytag
LiCl	11,3 % HR	13 % HR
MgCl ₂	35 % HR	33 % HR
NaBr	54,5 % HR	61 % HR
CuCl ₂	69 % HR	72 % HR
KCl	85 % HR	83 % HR

Dans le cas des formulation amidon/PBS/compatibilisant, les granulés sont tout d’abord broyés puis stockés dans des conditions contrôlées (50 % HR) pendant une semaine.

Les échantillons sont réalisés dans des capsules standard (non étanche) sur une quantité d’environ 20 mg.

Le balayage en température est effectué entre - 50 °C et 200 °C à 10 °C/min. Le cycle complet comporte une première montée (de - 50 °C à 200 °C à 10 °C/min), suivie d’une descente rapide (de 200 °C à - 50 °C), puis de nouveau une montée jusqu’à 200 °C à 10 °C/min. La température de transition vitreuse T_g est déterminée avec le point d’inflexion du « heat flow » de la deuxième montée, alors que les températures de fusion et l’enthalpie de fusion sont déterminées avec le premier passage.

3.e Analyse thermomécanique dynamique (ATMD ou DMA pour Dynamique mechanical Analyse)

L’analyse mécanique dynamique est une technique de caractérisation qui consiste à soumettre un matériau à une contrainte dynamique de faible amplitude et à mesurer sa réponse. La contrainte dynamique remplace la contrainte statique souvent utilisée dans les tests de traction simple. Elle permet, à partir des propriétés d’amortissement (mesurées à partir du déphasage entre contrainte et déformation, l’angle de perte), d’accéder avec une bonne sensibilité aux phénomènes :

- de relaxation primaire associée à des mouvements délocalisés et donc à la transition vitreuse.
- de relaxation secondaire associée à des mouvements localisés.

Les mesures ont été réalisées sur des éprouvettes injectées grâce à une presse à injecter DK Codim NGH 50/100 (France) permettant de mouler des éprouvettes-haltères normalisées (NFT 51-034 1981). Les éprouvettes sont équilibrées en sorption d’eau dans des conditions définies (25 °C, taux d’HR 50 %, 8 jours). Les échantillons sont soumis à une sollicitation de type double encastrement à une fréquence de 1 Hz et une déformation de 0,1 %. Les températures de transition vitreuse sont mesurées au maximum de l’angle de perte. Les mesures dynamiques ont été réalisées à l’aide d’une DMA 2980 de TA Instruments.

Les paramètres de la DMA sont les suivants :

Rampe	2 °C/min
Isotherme	- 90 °C
Température de fin	130 °C

Caractérisation de la morphologie

3.f Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) consiste à observer la surface d'un échantillon. Contrairement à la microscopie optique, le MEB ne nous donne pas d'image réelle de l'objet. Une image virtuelle est construite point par point à partir d'un signal émis par l'échantillon.

Un profil de fracture perpendiculaire à la direction d'injection de l'éprouvette est obtenu par fracture cryogénique après immersion de l'échantillon dans l'azote liquide. Les micrographies des sections de rupture des différentes compositions sont obtenus avec un Microscope à balayage d'électrons MEB XL 30 de PHILIPS. Les échantillons secs et non conducteurs sont recouverts d'une fine couche d'Au-Pd (6 nm) avec un pulvérisateur cathodique de model SCD 040 de BALZERS. Ceci est fait pour prévenir le phénomène de charges induites par le faisceau primaire et pour donner une conductivité électrique permettant une émission accrue d'électrons secondaires . La co-continuité d'un matériau peut facilement être déterminée lorsque l'on dispose d'un solvant capable d'extraire sélectivement une des deux phases. Pour mieux visualiser la dispersion du PBS dans l'amidon, ce dernier est attaqué par le dichlorométhane, à température ambiante pendant 15 ou 60 min.

3.g Microscopie confocale

Les images de microscopie confocale ont été réalisées sur un microscope confocal de type LEICA TCS-SP2, avec un objectif x 63 à l'huile. Les échantillons sont réalisés par découpe des éprouvettes à l'aide d'un microtome LEICA RM 2165 en tranches de 30 μm d'épaisseur, immobilisés entre une lame de verre et une lamelle. Le faisceau laser envoyé possède une longueur d'onde de 488 nm et les bornes du photomultiplicateur T2 (PMT2) sont de 495 - 679 nm. La répartition du compatibilisant dans la matrice peut être observée directement, grâce à l'auto-fluorescence de ce dernier. Les données ont été traitées avec le logiciel LEICA Confocal Software.

Résultats et discussion

C Synthèse et étude des compatibilisants

1 Synthèse par polycondensation de polypyrrolidones

1.a Rappel théorique^{3,4}

La polycondensation est une réaction entre deux groupements fonctionnels avec élimination d'eau ou d'alcool. Pour qu'il y ait formation d'une macromolécule, il faut que les molécules monomères de base renferment au moins deux fonctions réactives. Deux types des polymères sont formés : des polyesters ou des polyamides. La réaction d'estérification entre un acide et un alcool ou d'amidation entre un acide et une amine est limitée à un équilibre, toutefois celui-ci peut être déplacé vers la formation de l'ester ou de l'amide en éliminant l'eau ou l'alcool du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. Pour qu'un polymère ait des propriétés spécifiques et utilisables, il est nécessaire que son degré de polymérisation (DP_n) soit au minimum voisin de 50. Il lui correspond un degré d'avancement (p) de 0,98 (Equation 4.3 dans le cas de monomères bifonctionnels ($f = 2$)).

$$DP_n = \frac{1}{1-p} \quad (4.3)$$

Or il y a peu de réactions en chimie organique qui ont un tel rendement. D'autre part 98 % des groupements réactifs ont pu être consommés sans que pour autant le rendement en polymère soit égal à 98 %. En effet, des impuretés contenues dans le milieu réactionnel par exemple peuvent réagir avec les groupements fonctionnels et par suite limiter le rendement en polymère. De plus, la polycondensation nécessite de longs temps de réaction et des températures élevées, conditions qui favorisent les réactions secondaires.

Des nombreuses réactions de polycondensation sont catalysées par des acides. En particulier les réactions de polyestérification sont catalysées par les fonctions acides portées par les monomères. Le degré de polymérisation de ces réactions reste faible même au bout de temps considérables ; cette situation est due au fait que la réaction est catalysée par les fonctions acides qui disparaissent au cours du temps. Quand la réaction est catalysée par ajout d'un acide fort, celui-ci n'est pas consommé pendant la réaction et le degré de polymérisation croît plus longtemps.

1.b Polycondensats envisageables

D'après les synthèses réalisées précédemment différentes pyrrolidones sont disponibles pour la polycondensation (Figure 4.15).

A partir de toutes ces molécules, divers types de polycondensats sont envisageables :

- la réaction de la pyrrolidone de **type A** ou de **type B** sur elle même.
- la réaction de la pyrrolidone de **type A** ou de **type B** avec un acide-alcool ou un acide-amine.
- la réaction de la pyrrolidone de **type A** ou de **type B** avec en même temps un diacide et un diol ou une diamine respectivement.

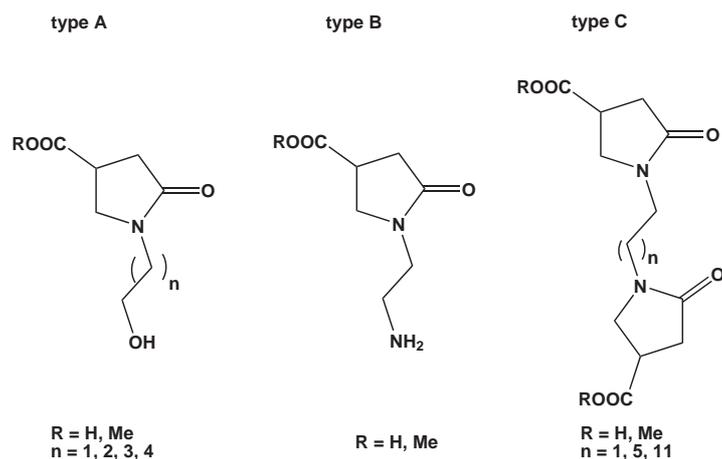


FIGURE 4.15 – Différentes pyrrolidones disponibles.

– la réaction de la bis-pyrrolidone de **type C** avec un diol ou une diamine.

Dans le cadre de cette étude nous avons choisi de polycondenser les pyrrolidones de type C pour différentes raisons. En effet, la synthèse de la bis-pyrrolidone de type C se fait le plus facilement, c'est à dire avec de très bons rendements et avec une purification très simple, ce qui permet l'obtention de quantités importantes (50 g) de produit. Par ailleurs, à partir d'un substrat bis-pyrrolidone (C), il est possible d'obtenir à la fois un polyamide et un polyester et de moduler la longueur des chaînes carbonées à deux endroits : au milieu de la bis-pyrrolidone et par la longueur de la chaîne diol ou diamine. De ce fait, nous allons disposer de substrats avec un caractère hydrophile/hydrophobe variable ce qui nous permet de faire évoluer l'action du compatibilisant *via* l'adaptation de sa compatibilité à l'une ou l'autre des phases en présence. Il nous sera donc possible de moduler la localisation du compatibilisant dans la structure hétérophasée du mélange. En outre, cette molécule est la plus grande, ce qui permet avec un même degré de polymérisation l'obtention de chaînes polymères plus longues.

1.c Détermination des conditions expérimentales

Dans un premier temps, les meilleures conditions expérimentales pour l'obtention d'un polycondensat à forte masse, ont été testées pour la réaction de ABPE ou MBPE avec l'éthylène diamine. Les différentes conditions sont résumées dans le tableau 4.4. Le catalyseur acide a été utilisé à hauteur de 5 mol % (Schéma : 4.6).

Tableau 4.4 – Conditions de polycondensation testées.

Réactifs	ABPE	MBPE		
Catalyseurs	APTS	H ₃ BO ₃	H ₂ SO ₄	
Solvants	EtOH	H ₂ O		
T °C	100 °C	150 °C	170 °C	200 °C
Temps de rxn	16 h	24 h	48 h	72 h

La réaction est réalisée comme décrit précédemment (cf. Matériel et Méthodes). La polycondensation elle même a lieu sans solvant (sous vide à 100 - 200 °C), mais dans un souci de miscibilité des bis-pyrrolidones solides ($T_{fus} = 230$ °C et 240 °C respectivement) avec l'éthylène diamine et le catalyseur,

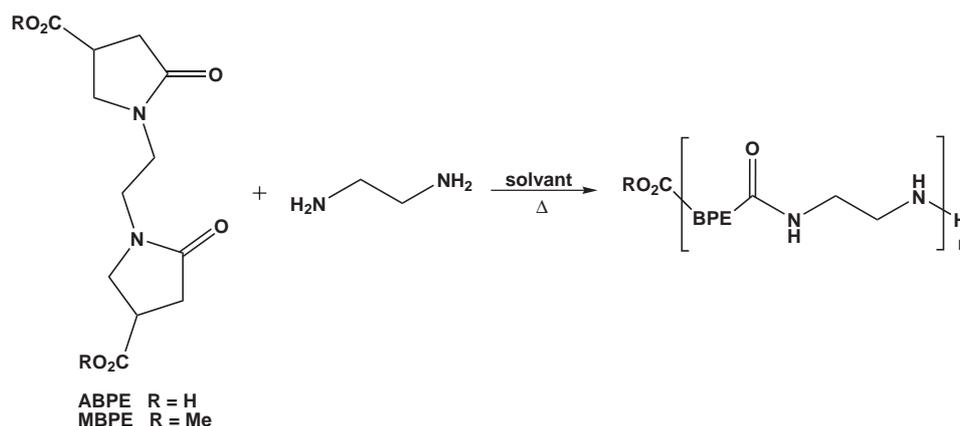


Schéma 4.6 – Réaction de bis-pyrrolidone avec l'EDA.

la réaction est d'abord réalisée sous flux d'argon dans le solvant à 80 - 100 °C pendant 1 heure. Ceci a également pour but de permettre une première réaction de condensation entre les deux composants, pour éviter l'évaporation des diols et diamines engagés dans les conditions de polycondensation plus drastiques. L'eau ne perturbe pas la première étape de synthèse, où il suffit d'atteindre un équilibre à faible taux de conversion, alors qu'elle induirait l'hydrolyse du polycondensats dans la deuxième étape.

Dans le cas des réactions dans l'éthanol, nous observons par RMN qu'il y a réaction partielle entre l'acide de la bis-pyrrolidone et l'éthanol ce qui empêche une conversion totale du produit avec l'éthylène diamine. Ce solvant n'est donc pas retenu pour la polycondensation. Nous avons également testé l'eau qui solubilise bien tous les constituants et n'est pas trop volatil.

En ce qui concerne les différents catalyseurs testés, nous avons obtenus de meilleurs résultats avec l'APTS et l'acide borique, qu'avec l'acide sulfurique sans toutefois observer de grandes différences. Pour la suite nous avons donc utilisé l'acide borique en tant que catalyseur, parce qu'il est plus soluble dans le solvant de réaction retenu, l'eau.

Nous avons également étudié différentes températures de réaction et nous pouvons conclure que 170 °C semblent être la meilleure température. Nous n'observons aucune dégradation des produits jusqu'à 170 °C, mais à 200 °C un brunissement du milieu réactionnel est observé, la température est donc trop élevée. A des températures plus basses, la conversion est plus basse qu'à 170 °C.

Du point de vue de temps de réaction, nous n'avons pas atteint de plateau déterminant un temps maximal nécessaire. Plus on laisse réagir longtemps, plus la conversion est forte. Toutefois, à partir de 3 jours de réaction il y a brunissement du milieu réactionnel et donc probablement dégradation.

Dans tous les cas, les réactions avec l'acide ABPE donnent les mêmes, voire de meilleurs résultats que les réactions avec l'ester MBPE. Comme l'ABPE est obtenu plus facilement, nous réaliserons les réactions suivantes sur les acides bis-pyrrolidones.

Dans un deuxième temps, nous avons étendu ces réactions sur les autres réactifs (ABPH, EG, BDO, HDO, BDA, HDA) dans les meilleures conditions déterminées précédemment (H₂O, H₃BO₃, 170 °C, temps de réaction long).

2 Analyse des polyamides et polyesters obtenus

2.a par RMN

Les polycondensats obtenus sont analysés directement par RMN. Un exemple de spectre est présenté dans la figure 4.16.

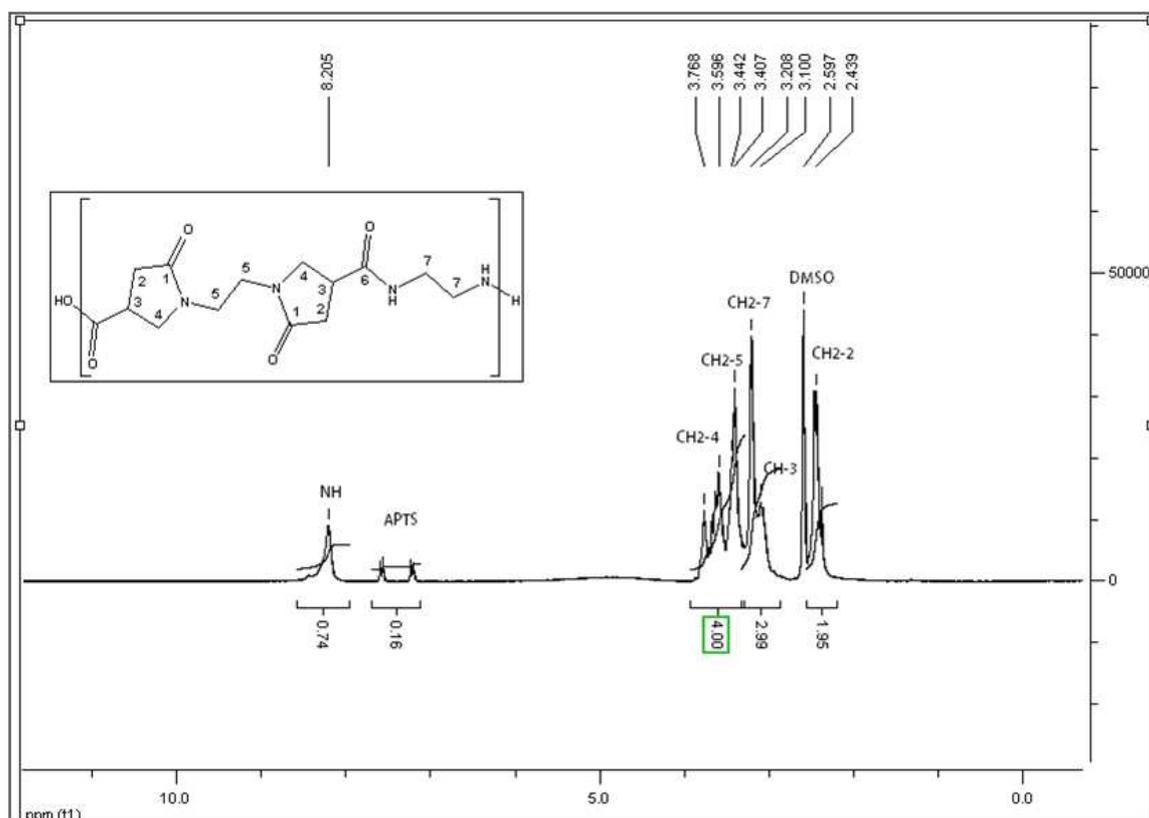


FIGURE 4.16 – Spectre RMN de C_2C_2-N dans le DMSO.

On remarque par rapport aux substrats, l'apparition d'un pic à 3,208 ppm correspondant au CH_2-7 qui témoigne de la condensation avec formation d'amide. De plus, il y a apparition du pic du groupement NH à 8,205 ppm. Nous n'observons plus de pic CH_2-NH_2 , correspondant à l'éthylène diamine, toute l'amine a donc été consommée. Il en est de même pour les autres amides. Un résumé des spectres est représenté dans la figure 4.17.

En se basant sur le CH_2-2 , nous observons bien l'augmentation du nombre de protons alkyliques quand la chaîne alkylique est rallongée. Il y a seulement une légère différence entre les spectres de C_2C_6-N et C_6C_2-N , étant donnée la similitude des structures d'un point de vue macromoléculaire.

Nous n'observons pas les mêmes bons résultats pour la synthèse des polyesters. De manière générale, par RMN, nous n'observons pas la formation majoritaire du CH_2 -ester, sauf dans le cas du C_2C_2-O (Figure 4.18). En effet, d'après nos observations, la formation du polyester surtout avec des chaînes alkyliques longues est plus difficile que celle des polyamides.

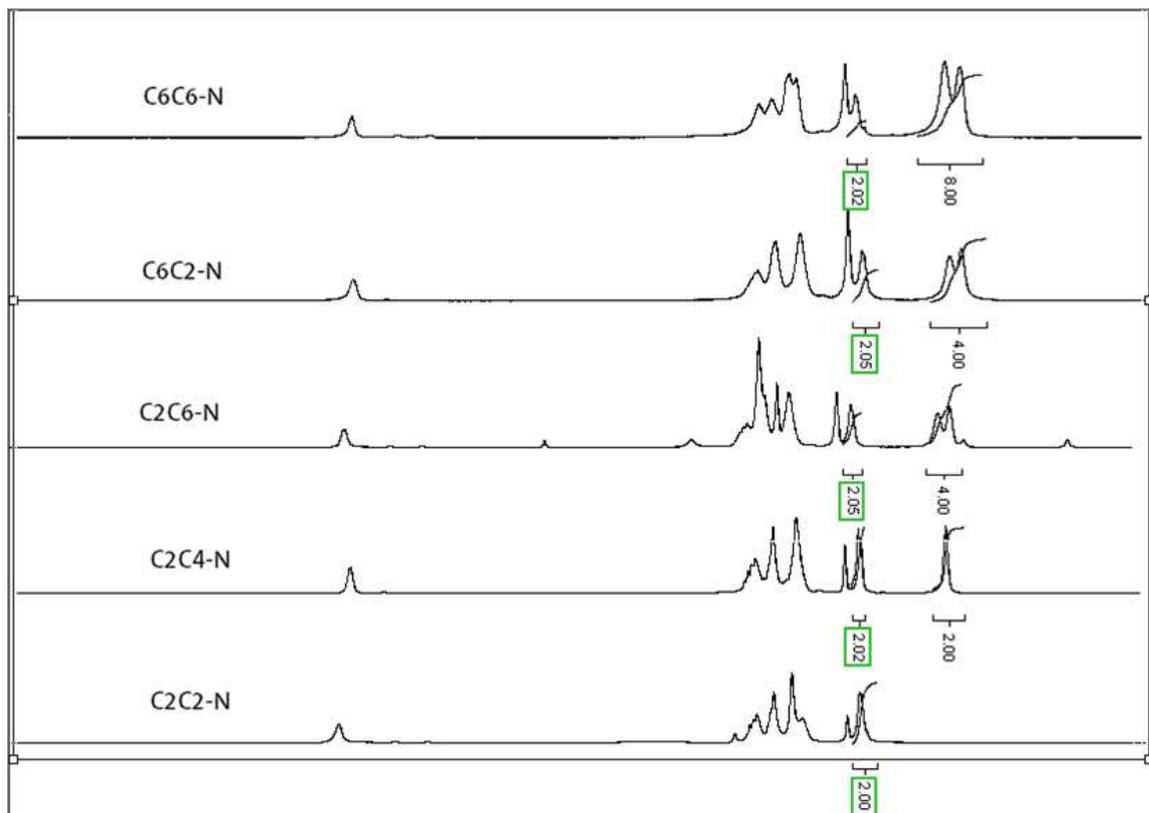


FIGURE 4.17 – Spectres RMN des polycondensats.

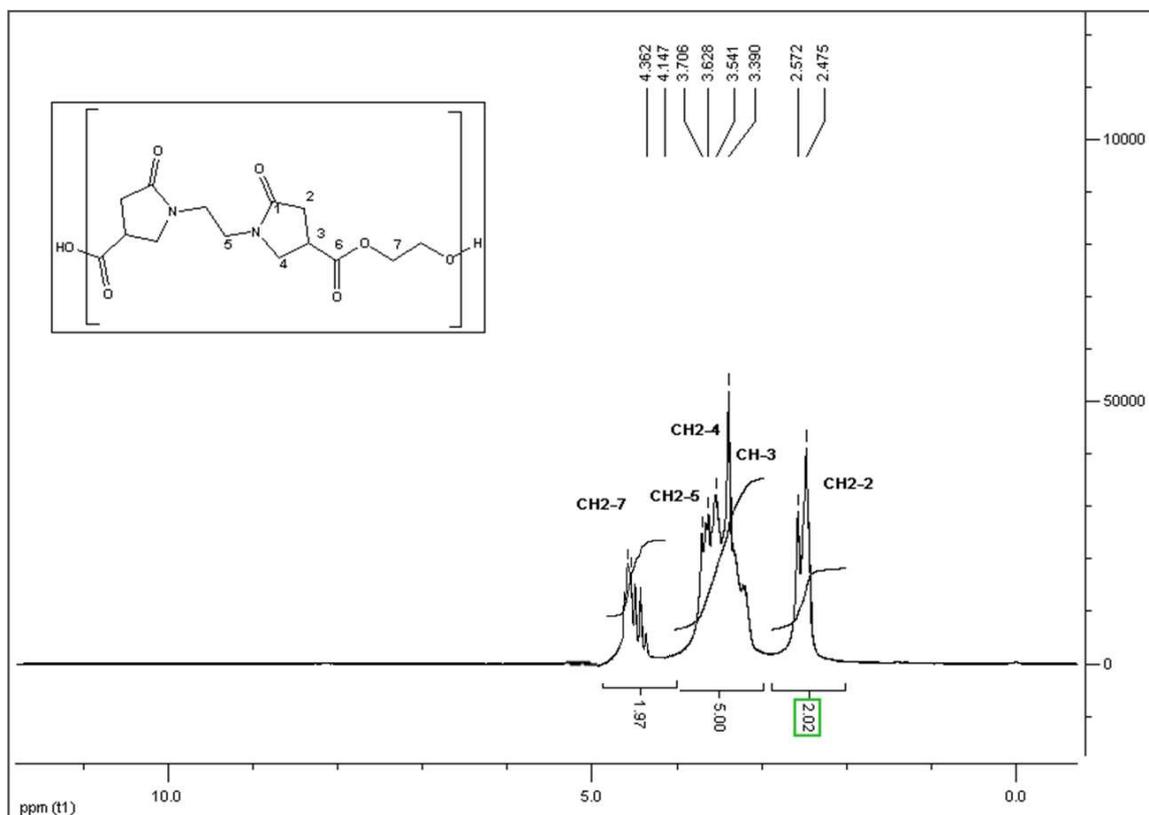


FIGURE 4.18 – Spectres RMN de C₂C₂-O dans le DMSO.

2.b par CES

Les différents échantillons ont été analysés par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES). Dans un premier temps nous avons réalisés une étude cinétique sur la synthèse de C_2C_2-N , où nous avons arrêté la réaction à différents temps de réaction (2h - 72h). Nous avons ensuite déterminés la masse molaire moyenne en poids M_w et l'indice de polydispersité I_p (Equations 4.4, 4.5).

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (4.4)$$

$$I_p = \frac{M_w}{M_n} \quad (4.5)$$

Les résultats de l'étude cinétique sont représentés dans la figure 4.19 Nous avons pu observer l'augmen-

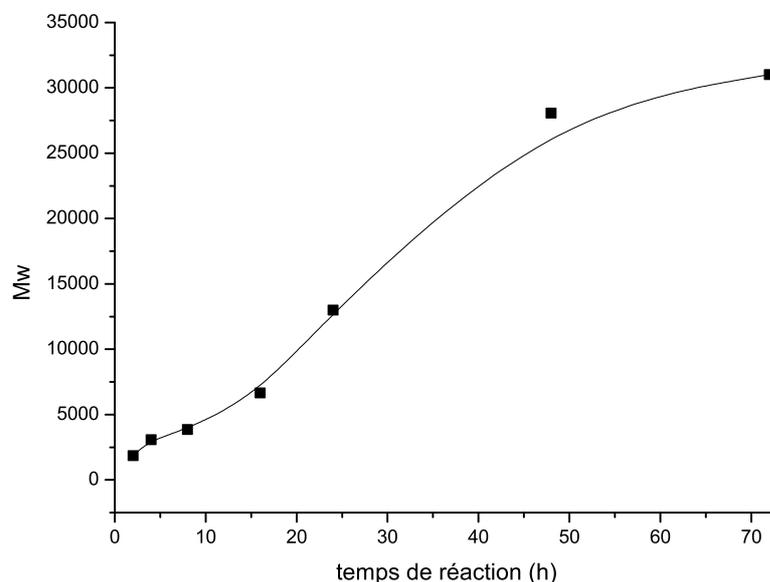


FIGURE 4.19 – Evolution de la M_w en fonction du temps de réaction pour la synthèse de C_2C_2-N .

tation de M_w avec le temps de réaction. Nous avons atteint la masse minimale nécessaire que nous nous étions fixés à $DP_n=100$ ce qui correspond à $M_w \approx 30\,000$ g/mol, après 48 heures de réaction. Une sorte de plateau est atteint au bout de 72 heures de réaction. Par la suite nous avons réalisés ces réactions sur les autres couples de substrats, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.5.

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour la synthèse de C_2C_2-N et C_2C_2-O , des molécules de petite taille. Pour les autres amides, la masse est un peu moins élevée, mais elle reste acceptable pour l'application visée. Dans les cas des esters, nous avons plus de mal à obtenir de fortes masses. Ceci est probablement dû aux choix expérimentaux. Les bis-pyrrolidones engagées sont des solides très hydrophiles dont la solubilisation nécessite un solvant polaire (H_2O , alcools). Or, un solvant aqueux aide à la formation d'un sel polyamide lors de la première étape de réaction, mais n'apporte rien au contraire pour l'estérification. En outre, les diols avec une longue chaîne alkyle sont moins solubles dans le milieu réactionnel que les amines, plus hydrophiles. L'eau n'est donc pas un bon solvant pour l'estérification. Pour la réaction dans d'éthanol, nous avons observé la formation d'un ester éthylique, ce qui consomme

Tableau 4.5 – Résultats de CES des différents polycondensats

Produit	M_w	I_p	DP_n
C ₂ C ₂ -N	31000	1,79	96
C ₂ C ₄ -N	26000	1,97	74
C ₂ C ₆ -N	24100	1,96	64
C ₆ C ₂ -N	25200	2,12	67
C ₆ C ₆ -N	23200	2,06	59
C ₂ C ₂ -O	30600	1,87	93
C ₂ C ₄ -O	6600	1,10	18
C ₂ C ₆ -O	5800	1,10	15

la fonction acide empêche la polycondensation. Comme nous n'avons pas réussi à obtenir la gamme de polyesters avec les mêmes caractéristiques que les polyamides, nous allons concentrer notre étude sur les polyamides.

2.c par DSC

Une étude par DSC des cinq polycondensats, choisis pour une application en tant que compatibilisant a été réalisée à différents taux d'humidité (0 %, 13 %, 33 %, 50 % HR). Les résultats sont résumés dans le tableau 4.6.

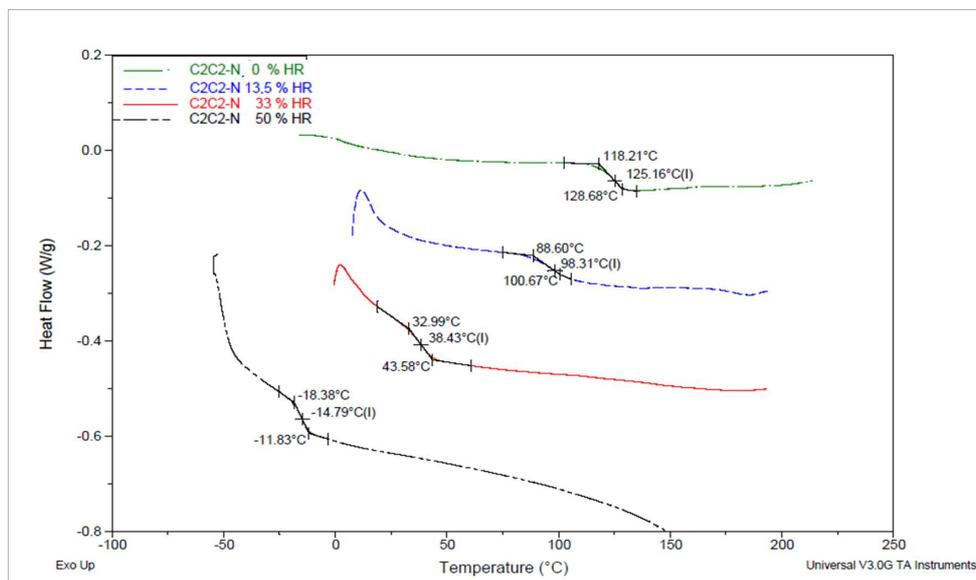
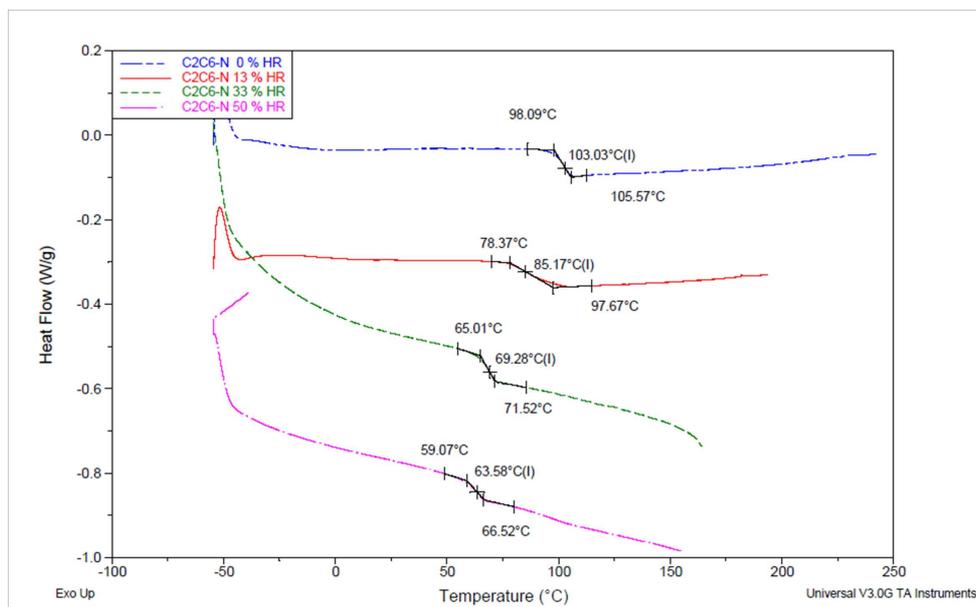
Tableau 4.6 – Résultats des analyses DSC à différents taux de HR.

Polycondensat	T_g par rapport à HR			
	0 %	13 %	33 %	50 %
C ₂ C ₂ -N	124 °C	98 °C	38 °C	-15 °C
C ₂ C ₂ -O	66 °C	65 °C	66 °C	65 °C
C ₂ C ₆ -N	103 °C	85 °C	69 °C	64 °C
C ₆ C ₂ -N	98 °C	70 °C	51 °C	45 °C
C ₆ C ₆ -N	48 °C	37 °C	34 °C	29 °C

D'après ces analyses DSC C₂C₂-N est le plus sensible à l'humidité. En effet sa température de transition vitreuse passe de 124 °C à 0 % d'humidité relative à -15 °C à 50 % d'humidité relative (Figure 4.20). Ceci s'explique par la présence des groupements amides et la longueur de chaîne alkyle la plus faible, ce composé est donc le plus hydrophile.

En revanche, la T_g de C₂C₂-O ne varie pas du tout avec le taux d'humidité relative. Pour les composés C₂C₆-N (Figure 4.21) et C₆C₂-N, la T_g varie également avec l'humidité relative, mais dans une moindre mesure. Par contre, nous observons une différence de T_g entre ces deux composés à laquelle nous ne nous attendions pas. Cette différence devient négligeable à 0 % d'humidité relative.

Le polycondensat C₆C₆-N est, comme on s'y attend, moins sensible à l'eau avec des T_g variant de 29 à 48 °C. Les analyses par DSC ont montré que nous avons synthétisés des composés avec des sensibilités différentes à l'eau. Cette hydrophilie modulable en fait des composés intéressants en tant que compatibilisant. Nous pouvons à la fois moduler la solubilité des polycondensats dans les différents systèmes de polymères et moduler le comportement du système.

FIGURE 4.20 – Evolution de la T_g de C₂C₂-N avec l'humidité relative.FIGURE 4.21 – Evolution de la T_g de C₂C₆-N avec l'humidité relative.

2.d Conclusion

Au cours de l'étude précédente, nous avons pu démontrer qu'il est possible de synthétiser une gamme de polycondensats, de type bis-pyrrolidone, dérivés de l'acide itaconique. La synthèse de polyamides s'est avérée comme étant plus simple pour obtenir des polymères avec des M_w autour de 30 000 g/mol. Pour les polyesters, nous n'avons pas pu obtenir des résultats satisfaisants pour toutes les longueurs de chaîne. Nous avons donc décidé de concentrer notre étude sur les polyamides. Par la suite, nous avons réalisé une étude de la variation de la T_g en fonction du taux d'humidité. On peut en conclure que les propriétés des polyamides sont fortement dépendantes de l'humidité, mais cet effet diminue avec la longueur de chaîne alkyle des composés. L'intérêt de cette gamme de polyamides réside dans l'affinité variable qu'ils peuvent avoir avec l'amidon et le PBS. Les polycondensats suivants ont été étudiés en tant que compatibilisants : C_2C_2-N , C_2C_2-O , C_2C_6-N , C_6C_2-N , C_6C_6-N .

D Formulation amidon/PBS

Au cours de cette étude nous avons réalisé quatre formulations AP/PBS (70/30, 60/40, 40/60, 30/70 rapport massique), pour couvrir une grande partie du spectre de mélange possible. Ces formulations ont été analysées pour déterminer les propriétés d'un plastique AP/PBS pur. Les matériaux obtenus sont opaques, homogènes et relativement clairs. Le faible temps de séjour de la matière dans l'extrudeuse permet de limiter la dégradation de l'amidon ce qui se traduit généralement par un brunissement du matériau, tandis que le cisaillement important apporte une grande qualité de mélange. L'opacité est liée à la fois à la cristallinité du PBS et à la microstructure des mélanges hétérophasés.

1 Propriétés mécaniques

1.a Rappel théorique

Les essais mécaniques sont réalisés dans le but de caractériser les lois de comportement des matériaux. Dans notre cas nous avons déterminé la contrainte maximale (σ), l'allongement à la rupture (ϵ) et le module d'Young (E).

Le module d'Young et la contrainte maximale sont fortement dépendants de la morphologie et de l'affinité mutuelle des constituants du mélange. Lors de la traction d'un mélange de polymères, la rupture du matériau est attribuée à la défaillance d'adhésion entre la matrice et la phase dispersée.

L'adhésion interfaciale est d'autant plus importante que la présence d'hétérogénéités dans la structure du matériau conduit à une concentration des contraintes autour des défauts, c'est-à-dire justement à l'interface de la matrice et de la phase dispersée. La contrainte maximale est donc très fortement dépendante de l'adhésion et de la compatibilité des polymères en mélange. Les équations permettant de calculer σ , ϵ , et E sont représentées ci-dessous (Equations 4.6,4.7,4.8).

$$\epsilon = 100 \cdot \frac{L_f - L_0}{L_0} \quad (4.6)$$

L_0 = longueur initiale, L_f = longueur finale

$$\sigma = \frac{F_{max}}{L_0 \cdot e} \quad (4.7)$$

F_{max} = force maximale, e = épaisseur de l'échantillon

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon} \quad (4.8)$$

E correspond à la pente de la courbe de traction dans la partie linéaire

Chaque valeur est obtenue en déterminant la moyenne sur les 8-12 mesures réalisées. Nous avons également calculé l'écart type d'après l'équation 4.9

$$\text{écart type} = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (4.9)$$

1.b Résultats expérimentaux

L'évolution de l'allongement à la rupture en fonction du taux d'amidon dans le mélange est présenté figure 4.22. L'allongement à la rupture augmente fortement entre le PBS pur et l'AP pur, mais ne varie

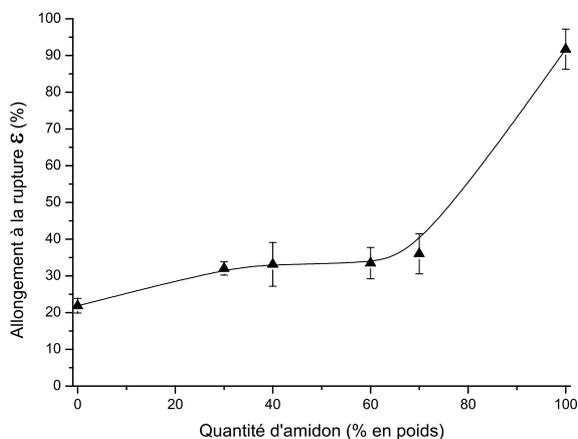


FIGURE 4.22 – Variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux d'amidon.

que très faiblement pour les mélanges. En effet, en passant de la formulation 30/70 à 70/30 ϵ ne passe que de 32 à 36 %, alors qu'il est de 22 % et de 92 % pour l'AP et le PBS respectivement. L'ajout de PBS dans l'AP n'améliore donc pas proportionnellement les propriétés d'allongement maximal. On peut en conclure que les propriétés mécaniques sont plus liées aux défauts interfaciaux entre constituants qu'aux propriétés élémentaires des constituants.

L'évolution du module d'Young en fonction du taux d'amidon dans le mélange est présenté ans la figure 4.23.

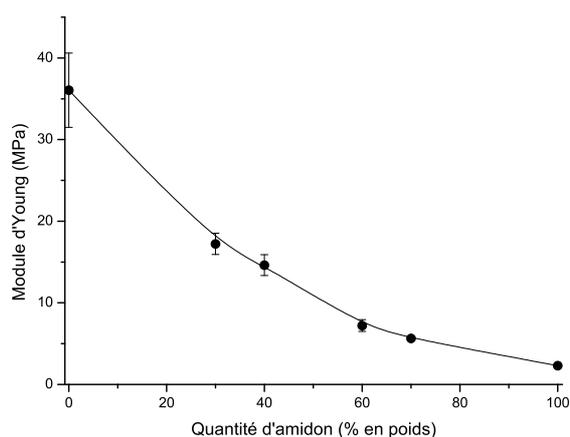


FIGURE 4.23 – Variation du module d'Young en fonction du taux d'amidon.

Le module d'Young diminue proportionnellement avec l'augmentation de la quantité d'AP. Contrairement à l'allongement maximal, le module est une propriété peu dépendante des défauts, puisqu'on mesure la pente à l'origine à de très faibles taux de déformation. La module n'implique donc pas la mesure des

concentrations de contrainte sur les zones interfaciales. De ce fait nous observons quasiment la proportionnalité des contributions des constituants du mélange, en accord avec la loi classique d'additivité des mélanges.

L'évolution de la contrainte maximale en fonction du taux d'amidon dans le mélange est présenté figure 4.24. La contrainte maximale décroît avec l'augmentation de la quantité d'amidon plastifié, sans

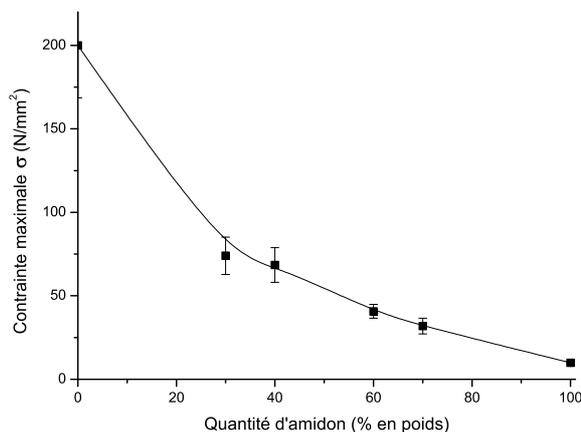


FIGURE 4.24 – Variation de la contrainte en fonction du taux d'amidon.

respecter la loi d'additivité des mélanges. Nous avons un comportement intermédiaire entre le module d'Young qui satisfait presque la loi des mélanges et l'allongement à la rupture, qui ne suit pas du tout cette loi, pour les raisons évoqués précédemment.

1.c Propriétés thermiques étudiées par DMA

Les propriétés thermiques des formulations AP/PBS ont été étudiées par analyse DMA. Les thermogrammes des différentes formulations sont présentés dans la figure 4.25.

Nous avons observé trois types de températures de transition vitreuse (T_g) sur les différents thermogrammes. La transition sous-vitreuse (T_β), qui correspond aux mouvements locaux des chaînes macromoléculaires vers $-53\text{ }^\circ\text{C}$, la T_g du PBS variant entre $-14\text{ }^\circ\text{C}$ et $-5\text{ }^\circ\text{C}$ et la T_g de l'amidon plastifié variant entre $3\text{ }^\circ\text{C}$ et $31\text{ }^\circ\text{C}$. Comme on n'observe pas de transition sous-vitreuse pour le PBS, les mouvements locaux sont uniquement dûs à l'AP. Cette T_β est plus faible pour toutes les compositions que dans l'amidon pur. La baisse de la T_β correspond à des mouvements locaux plus aisés, donc moins d'interactions locales au profit d'un volume libre local plus élevé. Dans les mélanges AP/PBS peu compatibles la baisse de la T_β (de $-48\text{ }^\circ\text{C}$ à $-53\text{ }^\circ\text{C}$) peut donc être due à la présence de plus de zones interfaciales en contact dans cette structure.

La T_g du PBS subit un décalage (shift) vers plus T_g plus élevés. Les T_g du PBS et de l'AP se rapprochent avec l'augmentation de l'AP dans le mélange. Les ΔT entre les deux T_g diminuent légèrement et passent de $15,5\text{ }^\circ\text{C}$ à $11,6\text{ }^\circ\text{C}$. La T_g de l'AP ne varie pas significativement dans mélange. Si les deux polymères étaient incompatibles, on devrait observer une T_g constante. Il y a donc interaction entre les deux polymères conduisant à une augmentation de la mobilité du composé le plus rigide (l'AP) et

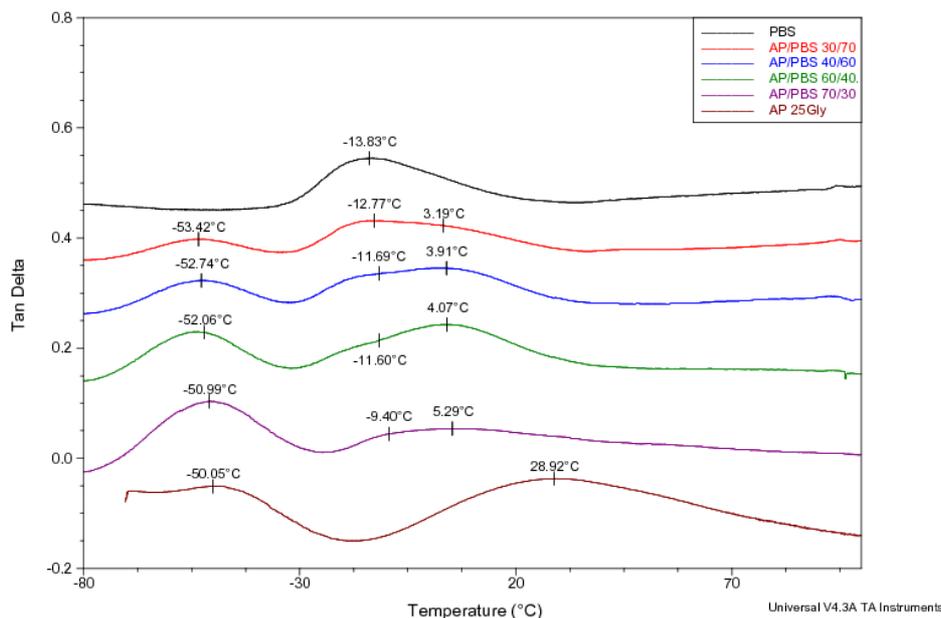


FIGURE 4.25 – Courbes DMA des différentes formulations AP/PBS.

inversement à une diminution de la mobilité du composé le plus souple (le PBS). Pour obtenir une compatibilité entre deux composants, un lien « chimique » n'est par conséquent pas indispensable, ce qui nous conforte dans notre choix d'une stratégie non classique de compatibilisant amphiphile non réactif avec une structure différente de A et de B.

1.d Morphologie des mélanges déterminées par MEB

La morphologie des formulations amidon plastifié/PBS ont été étudiés par microscopie électronique à balayage (MEB). La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser précisément le faciès de rupture des échantillons et ainsi mettre en évidence la répartition des différentes phases en présence. Les Figures 4.26, 4.27, 4.28, 4.29 et 4.30 montrent les faciès de rupture cryogénique des éprouvettes injectées pour les composés purs et deux formulations.

On observe bien des structures lisses, monophasiques pour les composés purs l'AP et le PBS et des surfaces plus rugueuses pour les mélanges. Les échantillons avec 70 % de PBS sont toutefois plus homogènes que celles avec 30 % et 40 % de PBS. Les propriétés de rupture dans l'azote liquide du PBS et de l'amidon ne sont pas suffisamment différenciées pour obtenir des images bien contrastées. Afin de mieux contraster les surfaces, des extractions sélectives ont été réalisées par traitement avec du dichlorométhane (DCM). Par cette méthode le PBS dans la matrice est solubilisé et nous pouvons mieux révéler la manière de laquelle il y était réparti. Nous avons laissé tremper les échantillons pendant 15 et 60 minutes respectivement dans le solvant et les images MEB en résultant sont présentées dans les figures 4.31, 4.32, 4.35 et 4.36.

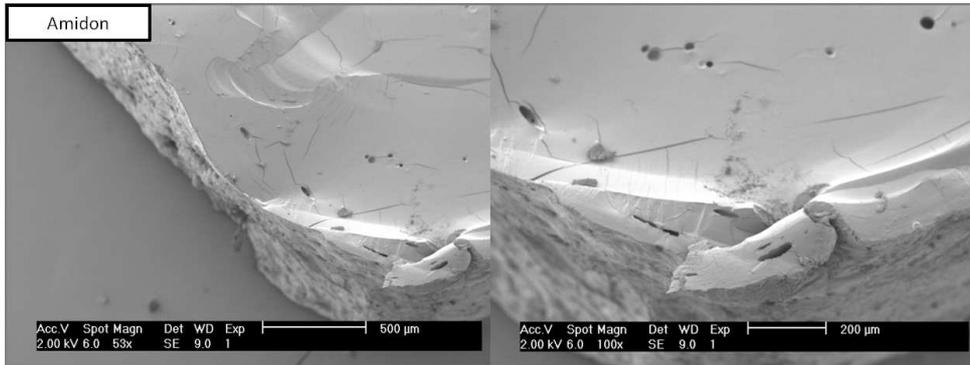


FIGURE 4.26 – Images MEB de l'AP.

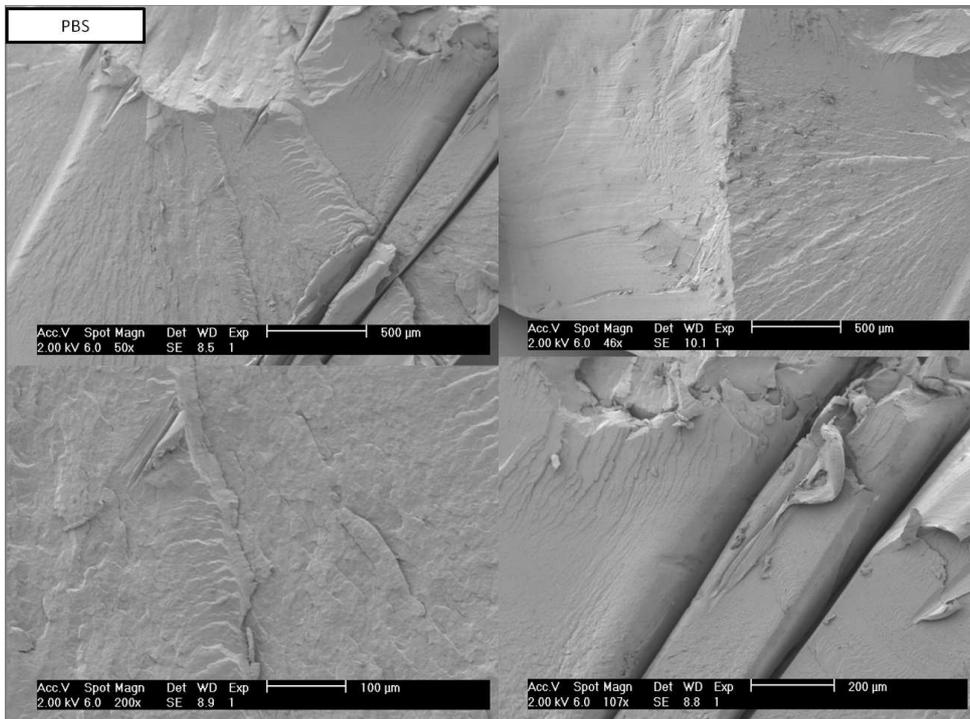


FIGURE 4.27 – Images MEB de PBS.

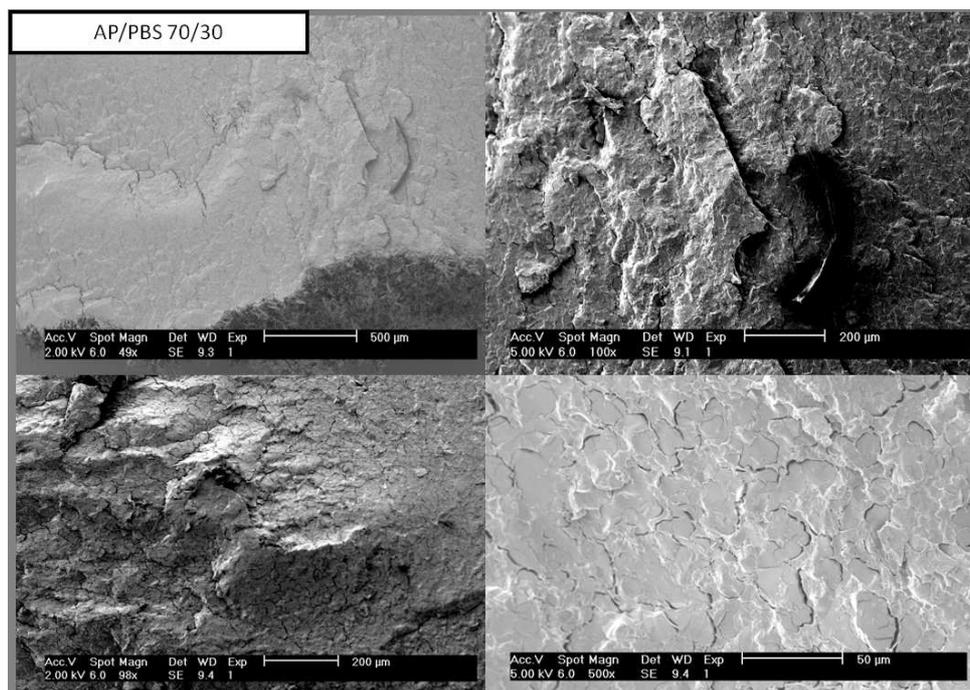


FIGURE 4.28 – Images MEB de AP/PBS 70/30.

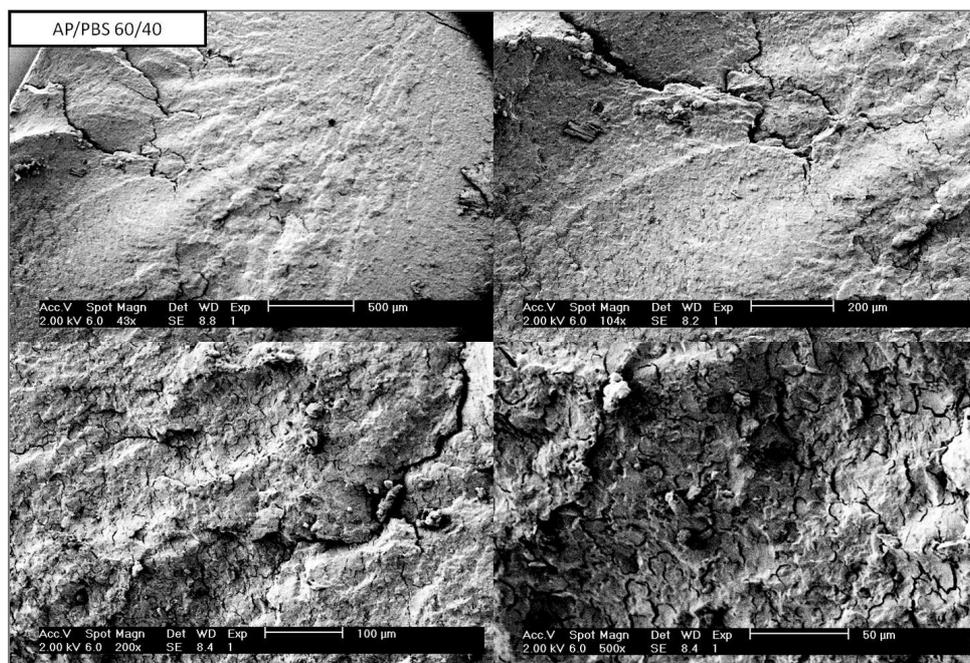


FIGURE 4.29 – Images MEB de AP/PBS 60/40.

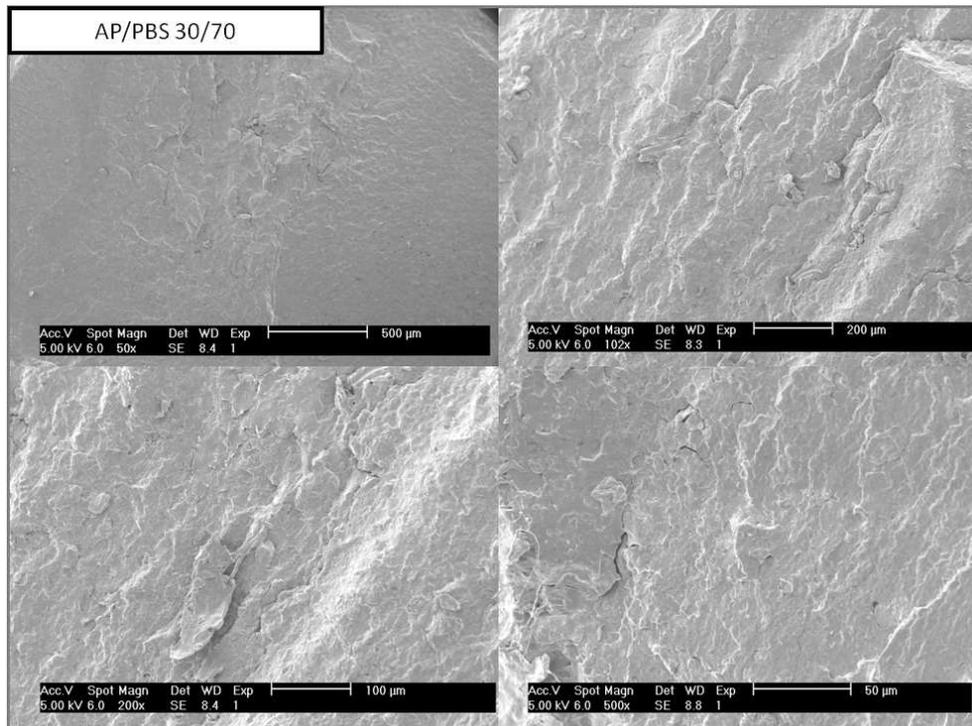


FIGURE 4.30 – Images MEB de AP/PBS 30/70.

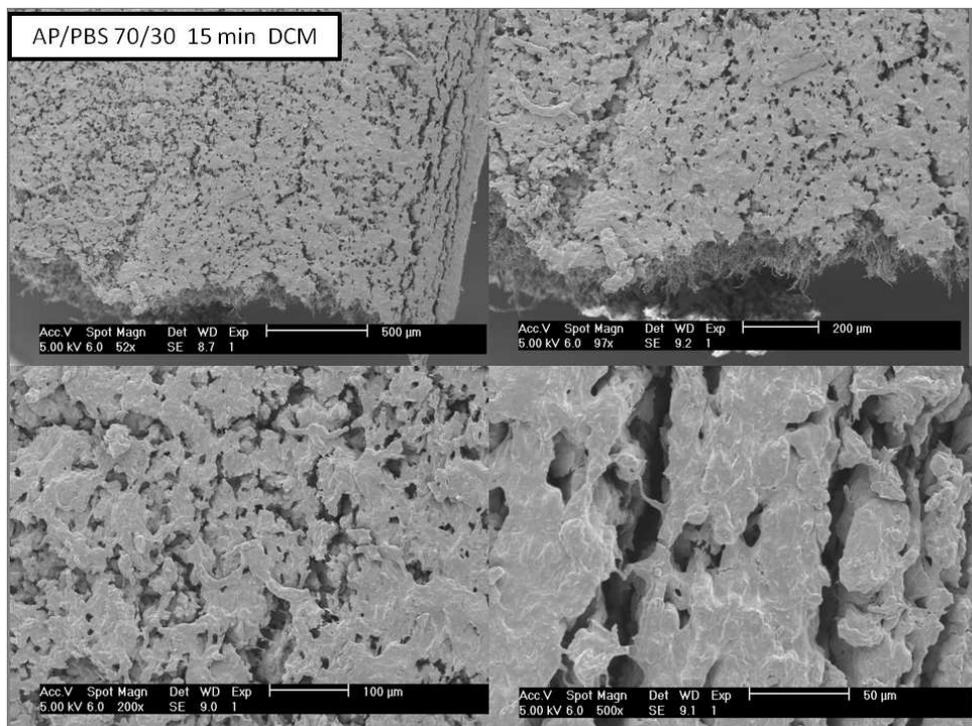


FIGURE 4.31 – Images MEB de AP/PBS 70/30 traité 15 min avec le DCM.

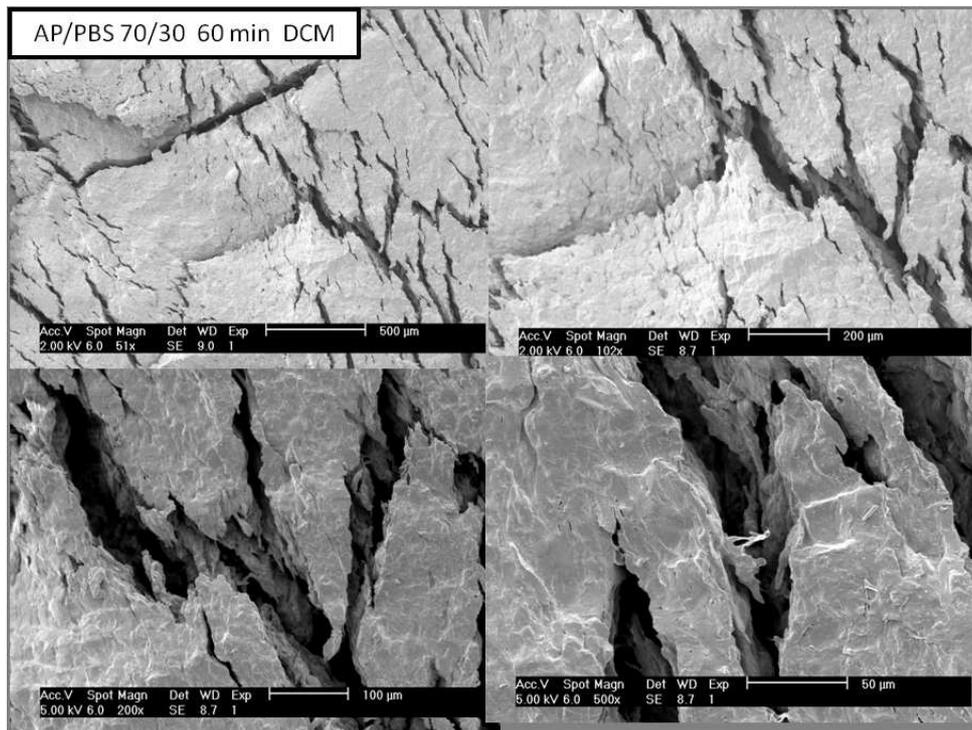


FIGURE 4.32 – Images MEB de AP/PBS 70/30 traité 60 min avec le DCM.

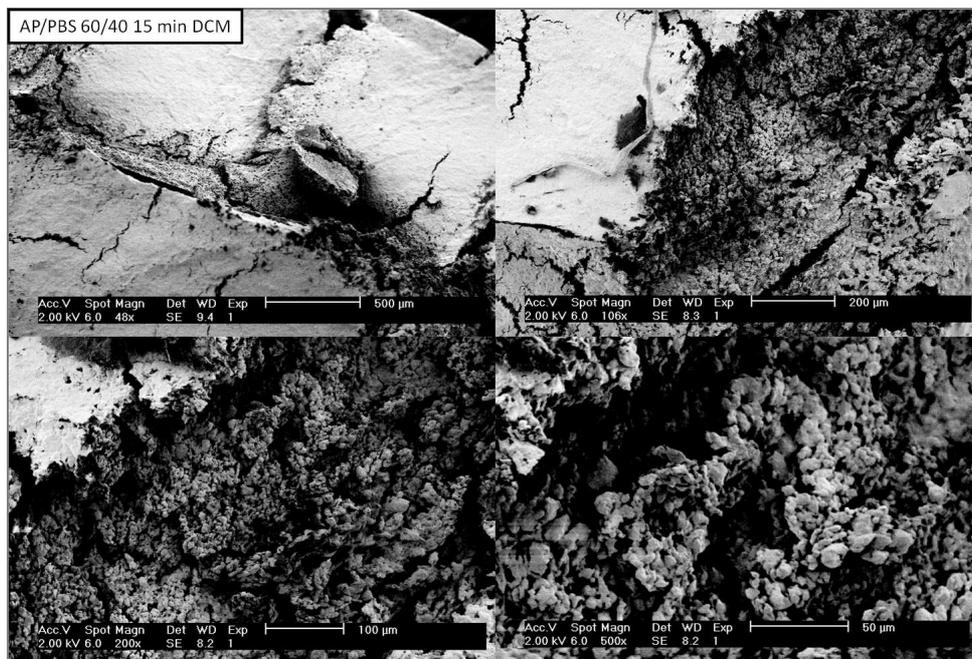


FIGURE 4.33 – Images MEB de AP/PBS 60/40 traité 15 min avec le DCM.

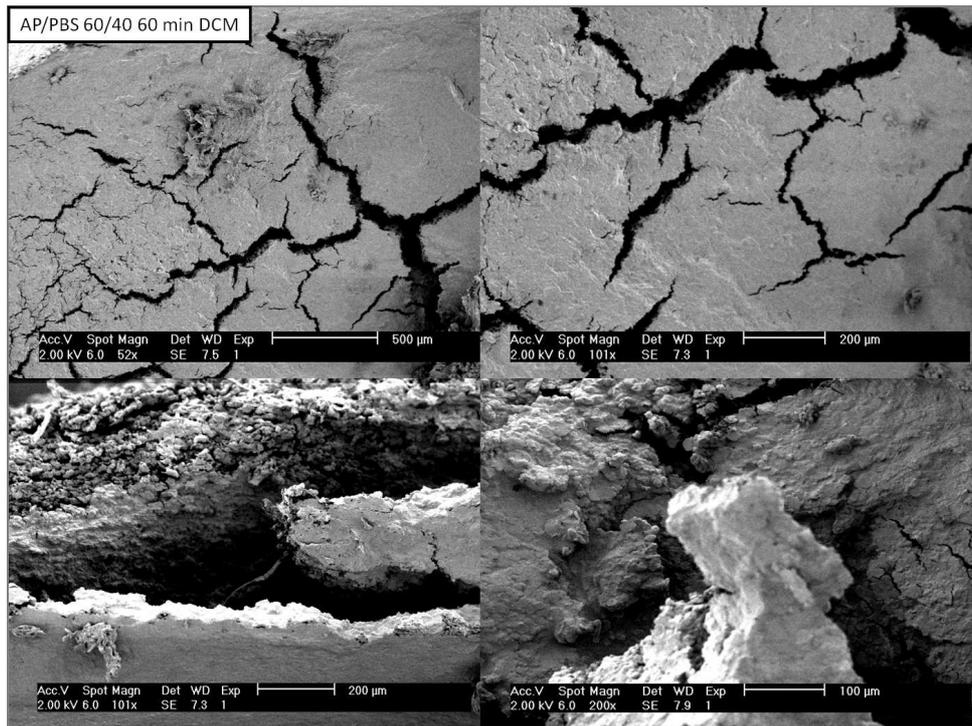


FIGURE 4.34 – Images MEB de AP/PBS 60/40 traité 60 min avec le DCM.

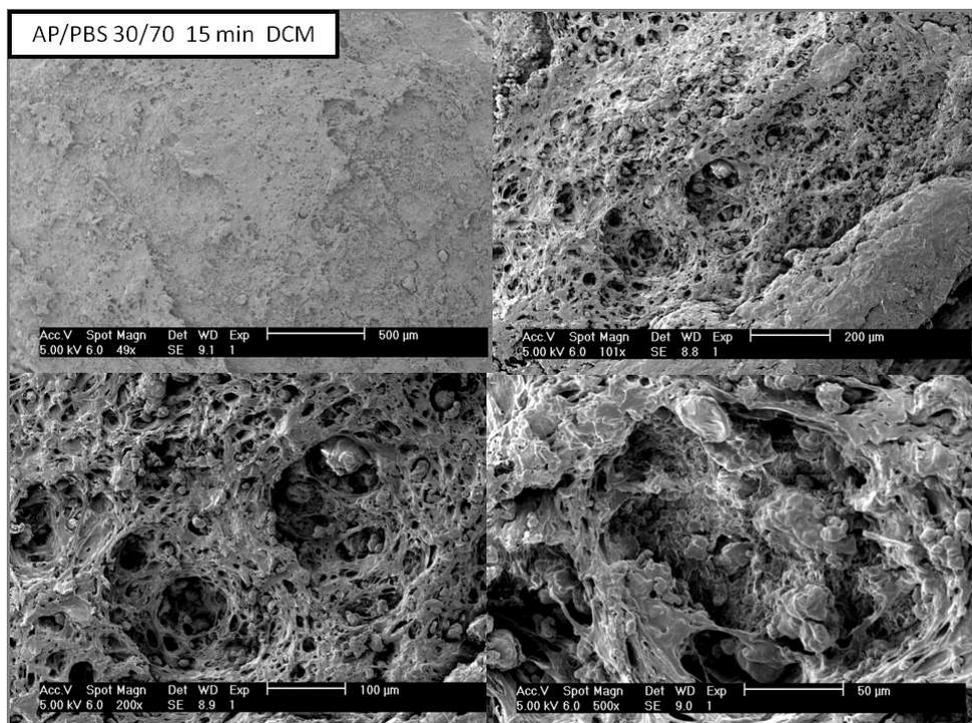


FIGURE 4.35 – Images MEB de AP/PBS 30/70 traité 15 min avec le DCM.

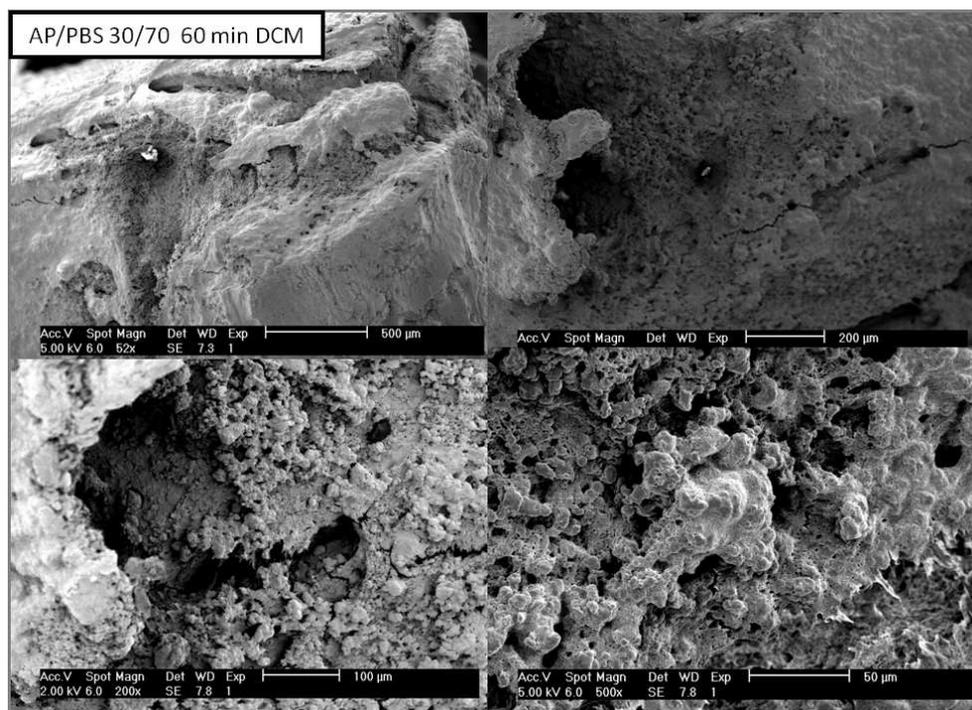


FIGURE 4.36 – Images MEB de AP/PBS 30/70 traité 60 min avec le DCM.

De manière générale, après 15 minutes de traitement dans le dichlorométhane il y a apparition de trous dans la matrice AP/PBS et après 60 minutes l'extraction est trop poussée et conduit à une altération de l'échantillon au delà de la surface. Pour la formulation AP/PBS 70/30, après 15 minutes de traitement avec le DCM, il y a apparition de beaucoup de petits trous réparties de manière homogène dans la surface. Après 60 minutes de traitement, il y a altération de l'échantillon au delà de la surface. Dans ce cas il y a dispersion du PBS dans l'amidon.

Pour la formulation AP/PBS 30/70, il y a après 15 minutes de traitement avec le DCM, apparition de trous plus grands dans la surface, puisque la quantité de PBS dans la formulation est plus importante. Ces images révèlent bien la morphologie de la formulation. L'amidon se met sous forme de nodules dans la matrice. Ce phénomène n'est pas observé pour la formulation où l'amidon est majoritaire. Après 60 minutes de traitement, on ne voit plus que les grains d'amidon.

Pour la formulation intermédiaire AP/PBS 60/40, après 15 minutes de traitement avec le DCM, on n'observe plus la formation de trous, ni l'apparition de réels nodules d'amidon. Après 60 minutes de traitement il y a altération de l'échantillon. Ces images révèlent la structure intermédiaire entre les deux décrits précédemment, avec une morphologie co-continue.

2 Conclusion

Par extrusion de l'amidon plastifié avec le PBS nous avons obtenu des matériaux avec des propriétés mécaniques intermédiaires aux deux composés seuls. L'analyse des éprouvettes par Analyse Mécanique Dynamique a montré que les températures de transition vitreuse ont évolué et qu'il y a donc interaction entre les deux composants du mélange. Nous en déduisons que les deux composés sont partiellement

compatibles, même s'ils ne sont pas très miscibles. Nous avons pu monter la morphologie dispersée des formulations par microscopie électronique à balayage pour AP/PBS 70/30 et 30/70 et la morphologie co-continue pour AP/PBS 60/40. Il y a inversion de phase avec passage par une zone de co-continuité entre les deux.

Pour améliorer les propriétés d'un mélange amidon plastifié/PBS nous avons étudié l'emploi des compatibilisants de type bis-pyrrolidone que nous avons synthétisé précédemment.

E Formulation amidon/PBS/compatibilisant

Nous avons préparé des formulations AP/PBS/compatibilisant et analysé les produits obtenus afin de déterminer l'influence du compatibilisant sur les propriétés mécaniques, thermiques et la morphologie du matériau. Dans un travail très complet, que nous n'avons pas pu réaliser, nous aurions exploré les différents compatibilisants à tous les taux d'incorporation ; ici pour des raisons pratiques de visualisation plus aisée de la répartition du compatibilisant nous avons cantonné l'étude à 1 seul taux (à 1 %). Comme pour les formulations AP/PBS, les matériaux obtenus sont relativement clairs et homogènes (sauf pour l'incorporation du C_6C_6-N).

1 Formulation AB/PBS/compatibilisants à courtes chaînes (C_2C_2-N et C_2C_2-O)

Nous avons incorporé 1 % des deux compatibilisants C_2C_2-N et C_2C_2-O les plus petits (avec des petits espaces alkyles) dans les quatre formulations d'AP/PBS.

1.a Propriétés mécaniques

La variation des différents paramètres de traction, l'allongement à la rupture, le module d'Young et la contrainte maximale en fonction du taux d'amidon dans la formulation sont présentés dans les figures 4.37, 4.38 et 4.39 respectivement.

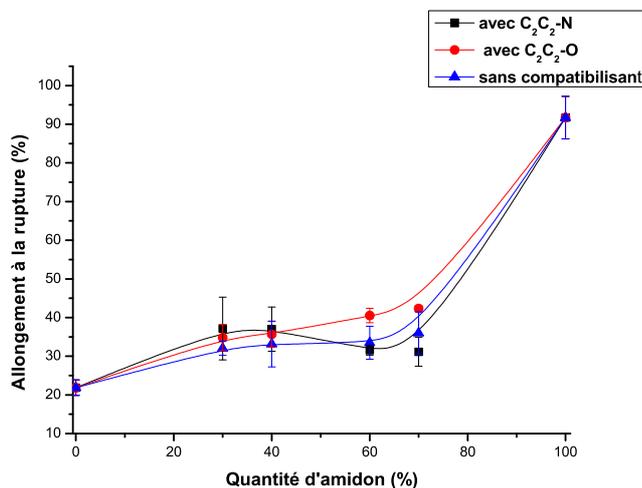


FIGURE 4.37 – Variation de l'allongement en fonction du taux d'amidon.

Nous n'observons aucun changement de propriété, ni de contrainte, d'allongement ou de module dans le cas d'un ajout de compatibilisant de type C_2C_2 , que ce soit de type amide ou ester. Pour expliquer ce manque d'efficacité, nous avons émis différentes hypothèses :

- Les éprouvettes sont de mauvaise qualité.

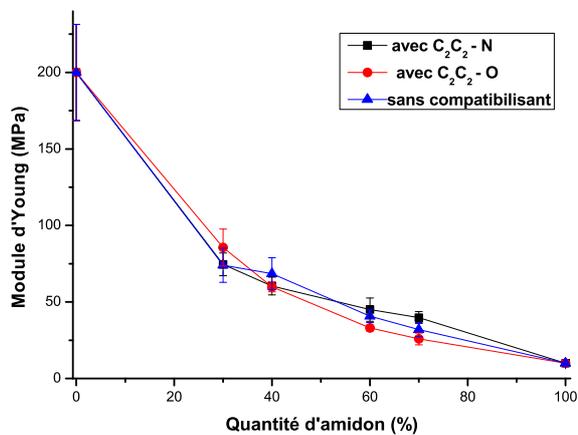


FIGURE 4.38 – Variation du module d'Young en fonction du taux d'amidon.

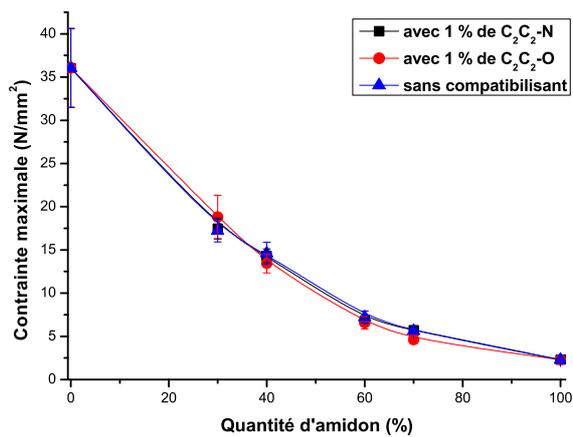


FIGURE 4.39 – Variation de la contrainte en fonction du taux d'amidon.

- Il y a eu une mauvaise incorporation du compatibilisant.
- Les chaînes alkyles sont trop courtes pour avoir un effet compatibilisant.

La mauvaise qualité des éprouvettes, peut être causée par des difficultés techniques lors de l'extrusion et la mise en forme en bandes des formulations. Pour éliminer cette hypothèse, nous avons réalisé des éprouvettes injectées et non par emporte-pièce. Les expériences de traction que nous avons réalisées sur ces éprouvettes ont donné les mêmes résultats que pour les premiers échantillons. Nous éliminons donc cette hypothèse.

Une mauvaise incorporation du compatibilisant, pourrait également causer ces mauvaises propriétés. Nous avons pu observer la distribution du compatibilisant dans la matrice par microscopie confocale (cf. Morphologie des mélanges) et éliminer cette hypothèse.

Si ce n'est pas la mise en œuvre du compatibilisant qui est en cause, c'est donc sa structure de ce dernier et nous avons décidé d'augmenter la taille de l'espaceur entre les bis-pyrrolidones pour le rendre plus hydrophobe et d'obtenir des chaînes polymère plus longues. Nous avons néanmoins continué d'étudier les propriétés des quatre formulations AP/PBS/C₂C₂-N pour déterminer si ce composé a une influence sur les propriétés thermiques des mélanges ou sur leur morphologie.

1.b Propriétés thermiques étudiées par DMA

Les thermogrammes obtenus par DMA des quatre formulations AP/PBS/C₂C₂-N sont présentés dans la figure 4.40.

On retrouve les trois températures de transition vitreuse, la T_{β} autour de - 54 °C, la T_g du PBS entre - 15 °C et - 5 °C, et la T_g de l'amidon plastifié entre 1 °C et 10 °C. De manière générale on observe un rapprochement des T_g de l'amidon plastifié et du PBS dans les formulations avec C₂C₂-N, mais il n'y a pas de changement significatif, sauf pour la formulation AP/PBS 30/70, où la T_g de l'amidon passe de 10 °C à 2 °C.

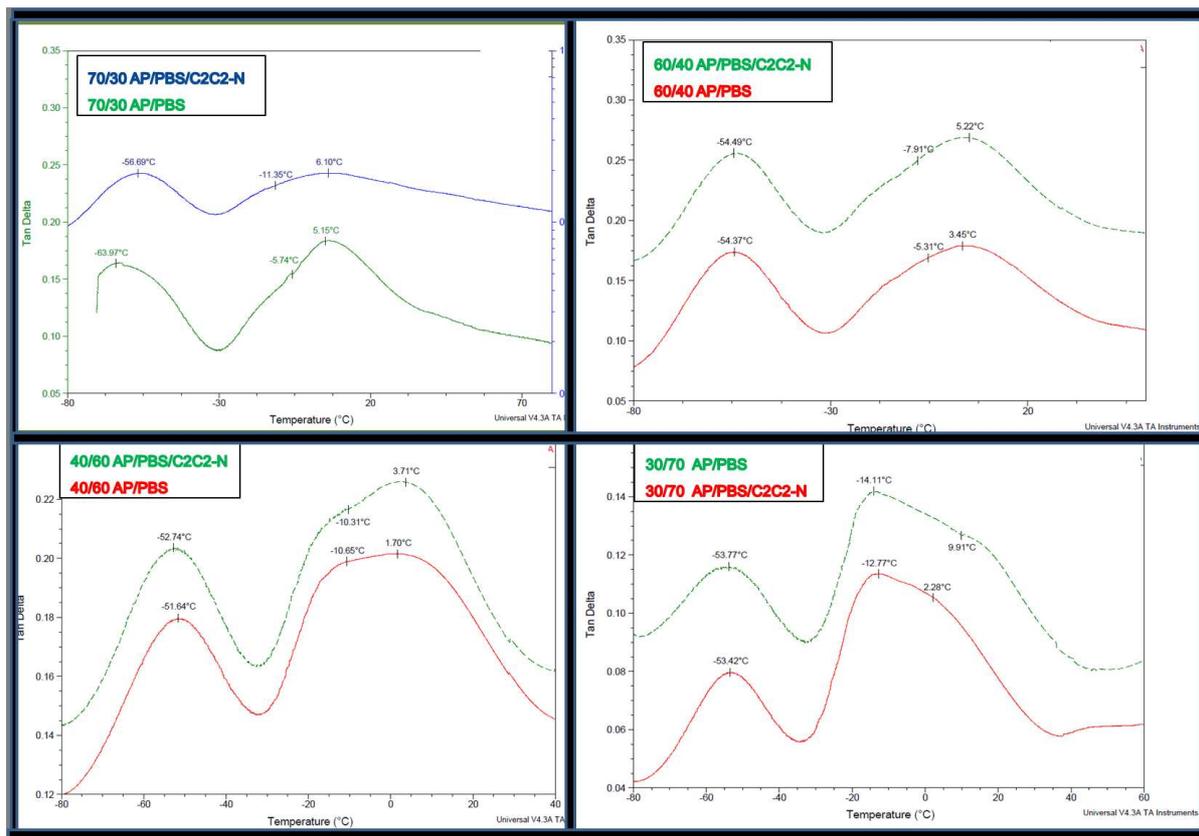
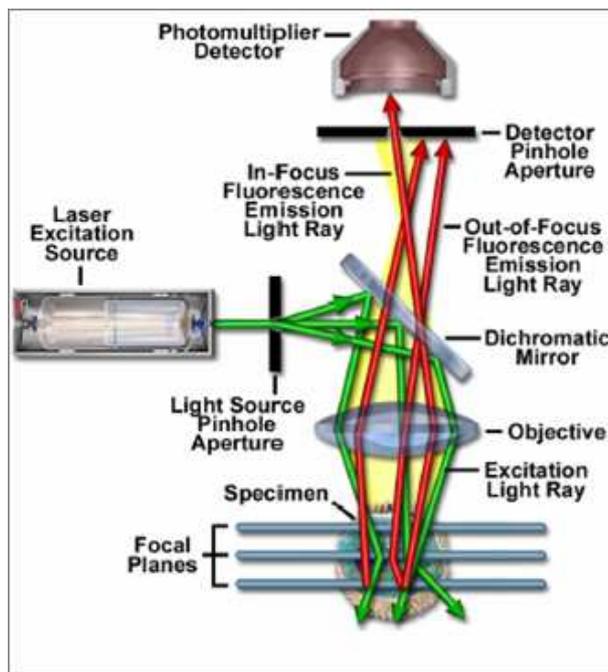
Morphologie des mélanges

1.c Microscopie confocale

1.c.1 Rappel théorique

La microscopie confocale, basée sur la microscopie à fluorescence (une technique de microscopie optique), permet d'analyser l'intérieur d'objets microscopiques et de les visualiser en trois dimensions. Par rapport à la microscopie optique conventionnelle, la lampe à lumière blanche est remplacée par un laser fournissant une lumière parfaitement cohérente. De plus, la microscopie confocale utilise un diaphragme (ou pinhole) en entrée et en fin de chemin optique dans les plans confocaux des lentilles pour sélectionner uniquement les rayons issus d'un seul plan focal (Figure 4.41). Il en résulte une précision accrue due à la fois à une illumination maîtrisée et un rejet des rayonnements parasites.

Les microscopes confocaux actuels sont principalement équipés de détecteurs de type tubes photo-

FIGURE 4.40 – Courbes DMA des différentes formulations AP/PBS/C₂C₂-N.FIGURE 4.41 – Schéma d'un dispositif confocal et des rayons incidents (verts) et réémis/réfléchis (rouge).¹⁰

multiplicateurs (PMT). Le détecteur transmet de façon automatique des images qui sont immédiatement disponibles sous forme numérisée. Un miroir oscillant permet de dévier le laser et de lire l'échantillon point par point, ligne après ligne (microscopes à balayage laser).

Les avantages de cette technique sont la plus grande résolution axiale et latérale que pour la microscopie conventionnelle, sa capacité à définir des sections optiques ou plans focaux d'épaisseur faible (jusqu'à $0,5 \mu\text{m}$) à des profondeurs importantes dans l'échantillon (jusqu'à $50 \mu\text{m}$ et plus)¹⁰ et de visualiser non seulement le plan xy mais également le plan xz. De plus, le zoom optique est doublé d'un zoom numérique qui, en faisant varier le champ optique balayé par le laser, augmente à la fois la résolution (augmentation du nombre de points par ligne) et permet de zoomer sans changer d'objectif.

Un des inconvénients de la microscopie confocale est la faible qualité photo, qui constitue l'information principale des mesures. La technique nécessite en outre un échantillon autofluorescent ou l'utilisation d'un fluorophore, dont le choix est limité par la source laser. Enfin, il convient d'utiliser un système doté d'un indice de réfraction homogène, c'est-à-dire l'indice de réfraction entre les lamelles couvre-objet utilisées (pour le verre : 1,535) et l'échantillon doivent être proches pour ne pas augmenter l'aberration optique. Le contact intime entre les lamelles et l'échantillon est indispensable pour assurer la continuité du chemin optique.

Dans le cadre de notre étude, nous avons souhaité observer la morphologie des polymères AP/PBS compatibilisés par des poly(bis-pyrrolidones). Or, ni l'amidon plastifié, ni le PBS ne possèdent de propriétés fluorescentes. Par contre nous avons pu observer une fluorescence des compatibilisants. Les pyrrolidones ne font pas partie des molécules organiques possédant des groupement fluorophores traditionnels, de ce fait l'observation de la fluorescence était inattendu. Dans la littérature on trouve des exemples de dendrimères PAMAM (poly(amido amine)) avec des groupements terminaux de type $-\text{NH}_2$ ou $-\text{OH}$ pour lesquels une fluorescence a été observée.^{282,283} Nos composé possèdent les mêmes groupements que les dendrimères PAMAM ce qui pourrait expliquer les mêmes propriétés.

Nous allons tirer profit de cette propriété qui nous permettra d'observer la distribution de nos compatibilisants dans la matrice polymère et d'en révéler éventuellement la morphologie.

1.c.2 Résultats expérimentaux

Les images obtenues par microscopie confocale pour toutes les compositions avec le compatibilisant $\text{C}_2\text{C}_2\text{-N}$ sont présentées dans la figure 4.42.

Les images obtenus nous ont permis de bien caractériser la répartition du compatibilisant dans la matrice AP/PBS. Dans la formulation AP/PBS 70/30 nous voyons la présence de taches noires et de taches plus claires où il y a accumulation du compatibilisant. Il semblerait alors que le compatibilisant se met préférentiellement dans la phase amidon. Cette formulation présente une morphologie dispersée avec le PBS dispersé dans l'amidon plastifié. En ce qui concerne la formulation AP/PBS 60/40, il n'y plus de taches, mais une répartition très homogène du compatibilisant. Les deux constituants du mélange se sont donc bien mélangés. Cette formulation présente une morphologie co-continue. Nous observons la même tendance pour la formulation AP/PBS 40/60. Dans le cas du mélange AP/PBS 30/70 il y a de nouveau apparition de taches, mais avec les couleurs inversées par rapport à AP/PBS 70/30. Il y a eu inversion de phase, avec maintenant l'amidon dispersé dans le PBS.

A défaut d'avoir amélioré la compatibilité entre l'amidon plastifié et le PBS, l'incorporation de

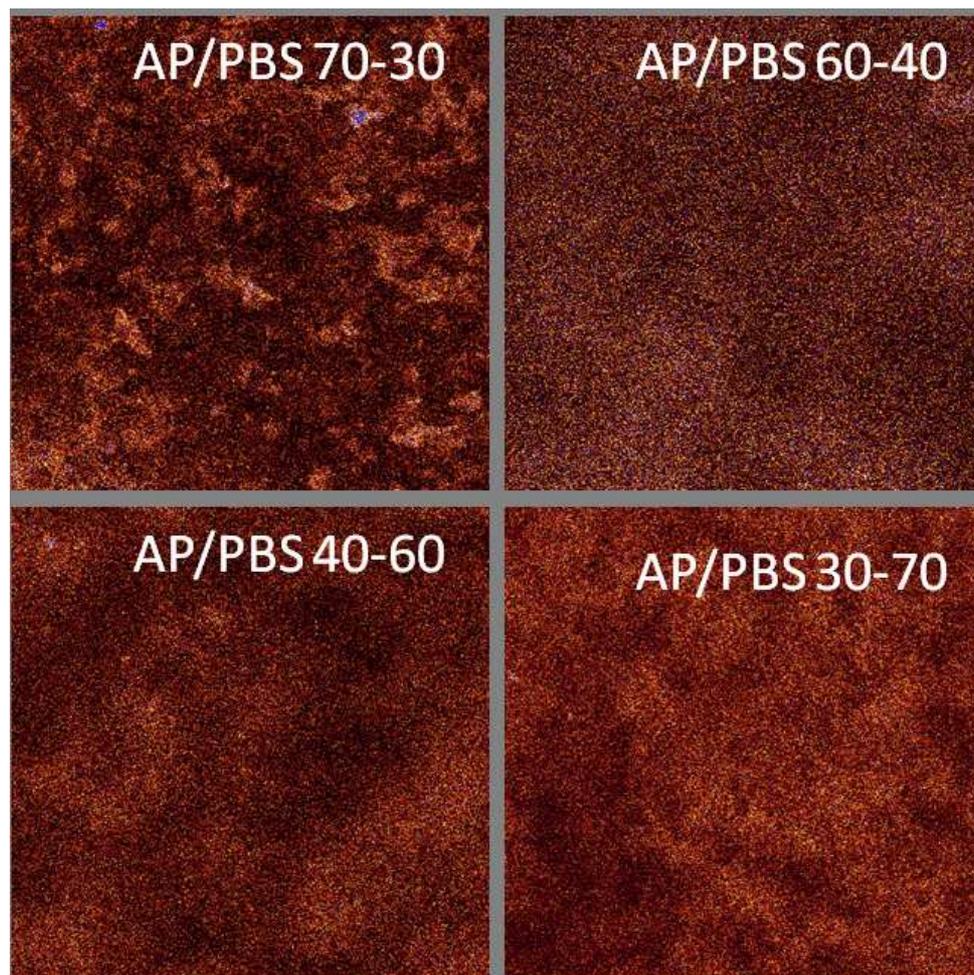


FIGURE 4.42 – Images par microscopie confocale des formulations AP/PBS avec le compatibilisant C₂C₂-N.

C_2C_2 -N nous a permis de révéler la morphologie de ces mélanges non compatibilisés.

2 Formulations AB/PBS/compatibilisants polyamides

L'utilisation de C_2C_2 -N comme compatibilisant du mélange AP/PBS n'a pas donné les résultats escomptés. Nous avons donc décidé d'augmenter la taille de l'espaceur entre les bis-pyrrolidones pour les rendre plus hydrophobes et d'obtenir des chaînes polymère plus longues. Comme nous n'avons pas réussi à synthétiser les bis-pyrrolidones de type polyester avec des fortes masses molaires avec des espaceurs longs, nous avons axé notre étude sur les polyamides. Dans un travail plus complet nous aurions étudié l'effet des polyamides sur toutes les compositions AP/PBS, mais nous nous sommes concentrés sur la formulation AP/PBS 30/70. Dans cette composition nous avons observé, sans compatibilisant, une morphologie dispersée. De plus, il semble plus judicieux de travailler avec un plus fort taux de PBS, si nous voulons obtenir des matériaux avec une application potentielle. Nous avons donc réalisé trois formulations AP/PBS 30/70 avec trois polyamides : C_2C_6 -N, C_6C_2 -N et C_6C_6 -N.

2.a Propriétés mécaniques

Les différents paramètres de traction, l'allongement à la rupture, le module d'Young et la contrainte maximale en fonction du compatibilisant engagé sont présentés dans les figures 4.43, 4.44 et 4.45 respectivement.

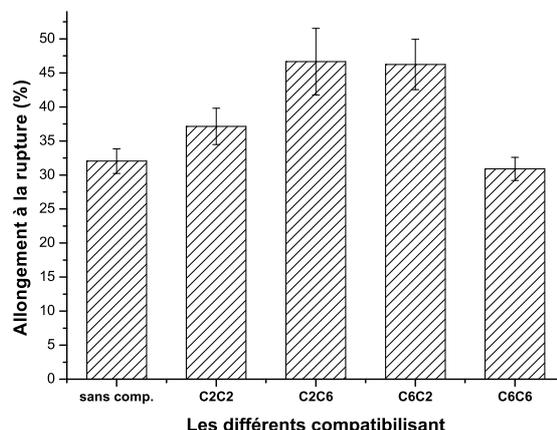
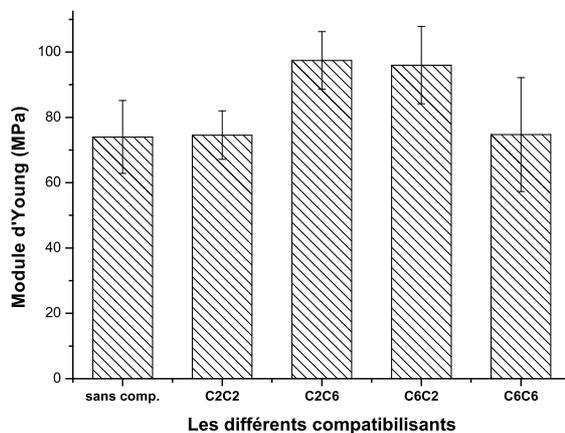
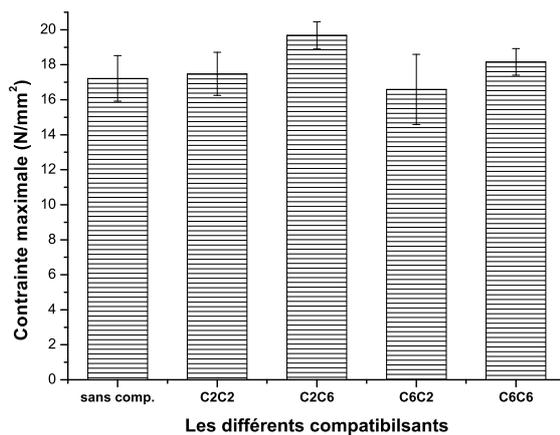


FIGURE 4.43 – Allongement à la rupture des différentes formulations AP/PBS/ C_2C_2 -N- C_6C_6 -N.

Nous observons une nette amélioration de l'allongement à la rupture pour les deux compatibilisants C_2C_6 -N et C_6C_2 -N de l'ordre de 44 %. Pour C_6C_6 -N, l'allongement à la rupture baisse par rapport à la formulation sans compatibilisant. Ce dernier présente manifestement une solubilité trop faible dans le matériau, des insolubles étant révélés par une simple observation visuelle; ceux-ci peuvent en outre constituer des points d'amorce de rupture, défavorables au comportement mécanique.

Il est de même pour le module d'Young qui est amélioré de 43 % pour la formulation contenant C_2C_6 -N

FIGURE 4.44 – Module d'Young des différentes formulations AP/PBS/C₂C₂-N-C₆C₆-N.FIGURE 4.45 – Contrainte maximale des différentes formulations AP/PBS/C₂C₂-N-C₆C₆-N.

et C_6C_2-N . Là encore, avec C_6C_6-N , nous obtenons des moins bons résultats que sans compatibilisant. En ce qui concerne la contrainte, il y a une légère amélioration de 14 % avec C_2C_6-N , mais en tenant compte des écarts type assez importants dans ces expériences, globalement, il n'y a pas de différence significative.

Les deux polyamides C_2C_6-N et C_6C_2-N apportent des améliorations du même ordre de grandeur. Ces résultats attendus, confirment que, même s'ils ne sont pas obtenus à partir des mêmes monomères, d'un point de vu macromoléculaire, leur comportement macroscopique résulte de la même association de comportements élémentaires. Le composé C_6C_6-N est trop hydrophobe pour nos formulations. Le compatibilisant idéal devrait donc en terme de chaîne alkyle se trouver entre C_2C_2-N et C_6C_6-N . L'évolution de la morphologie que semblent montrer ces résultats de traction ainsi que le rôle du compatibilisant dans l'adhésion interfaciale sont développés dans les paragraphes suivants.

2.b Propriétés thermiques étudiées par DMA

Les thermogrammes obtenus pour les formulations AP/PBA 30/70 avec C_2C_2-N , C_2C_6-N , C_6C_2-N et C_6C_6-N sont présentés dans le figure 4.46.

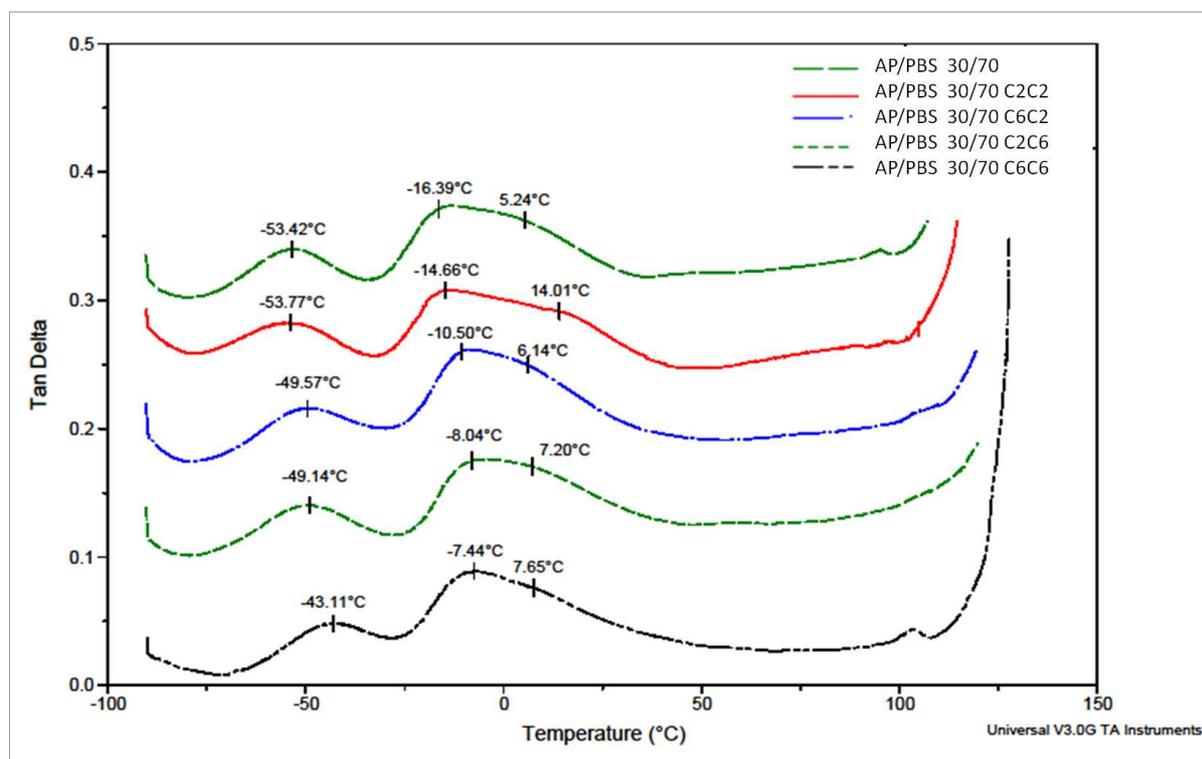


FIGURE 4.46 – Courbes DMA des différentes formulations AP/PBS/ $C_2C_2-C-N_6C_6-N$.

Nous observons la transition sous-vitreuse entre - 54 °C et - 43 °C, le T_g du PBS entre -16 °C et -7 °C et la T_g de l'amidon plastifié entre 5 °C et 14 °C. La T_β ne varie pas entre la formulation sans compatibilisant et celle avec C_2C_2-N , par contre elle subit un décalage vers les plus fortes températures avec les trois autres compatibilisants. Le mouvement des bouts de chaîne nécessite plus d'énergie soit parce que les chaînes sont plus longues soit parce que matériaux le est plus compatible. Des études supplémentaires seraient nécessaire pour déterminer l'origine exacte de ce phénomène.

Nous observons également un décalage de la T_g du PBS, celle de l'AP reste globalement inchangée.

Morphologie des mélanges

2.c Microscopie confocale

Les images obtenues par microscopie confocale pour les quatre compatibilisants amide dans la formulation AP/PBS 30/70 sont présentées dans la figure 4.47.

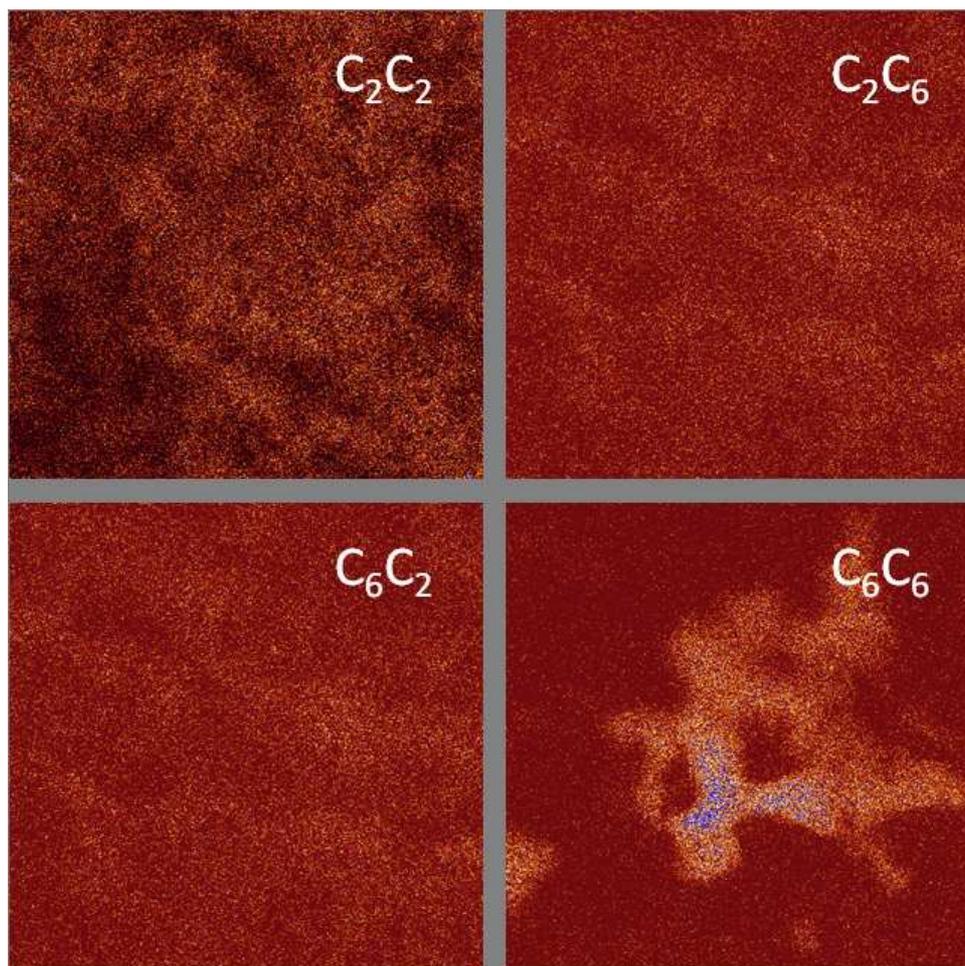


FIGURE 4.47 – Images par microscopie confocale des formulations AP/PBS avec le compatibilisant C_2C_2 -N.

Nous observons une amélioration de la répartition du compatibilisant pour les compatibilisants C_2C_6 -N et C_6C_2 -N par rapport à la répartition de C_2C_2 -N dans le même mélange de polymères. Deux conclusions sont possibles :

- Soit ces compatibilisants à chaîne alkyle plus longue, donc plus hydrophobes, sont maintenant solubles à la fois dans l'amidon et le PBS. Cette meilleure dispersion du compatibilisant a pu améliorer les propriétés mécaniques des formulations. Dans ce cas le compatibilisant ne révèle plus la morphologie du polymère et nous ne pouvons déduire de ces images si la morphologie reste dispersée, ou si elle est co-continue.

- Soit, ces deux compatibilisants ont induit un changement de morphologie au sein de la phase amidon dispersé dans le PBS (que nous avons observé par MEB pour les formulations sans compatibilisant). Dans ce cas $C_2C_6 - N$ et C_6C_2-N jouerait leur rôle de compatibilisant en améliorant les propriétés interfaciales des composants du mélange et en étendant la plage de co-continuité des mélanges.

Une analyse des composés par MEB nous donnera plus d'informations quant à la morphologie.

2.d MEB

Les images obtenues par MEB sont présentées dans les figures 4.48, 4.49, 4.50, 4.51, 4.52, 4.53, 4.54 et 4.55.

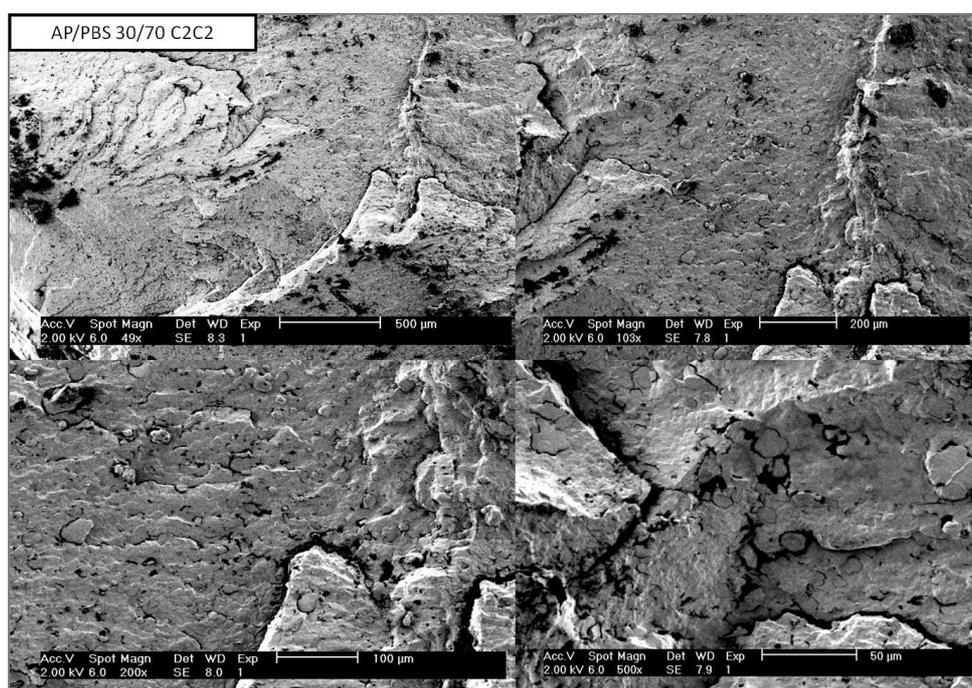
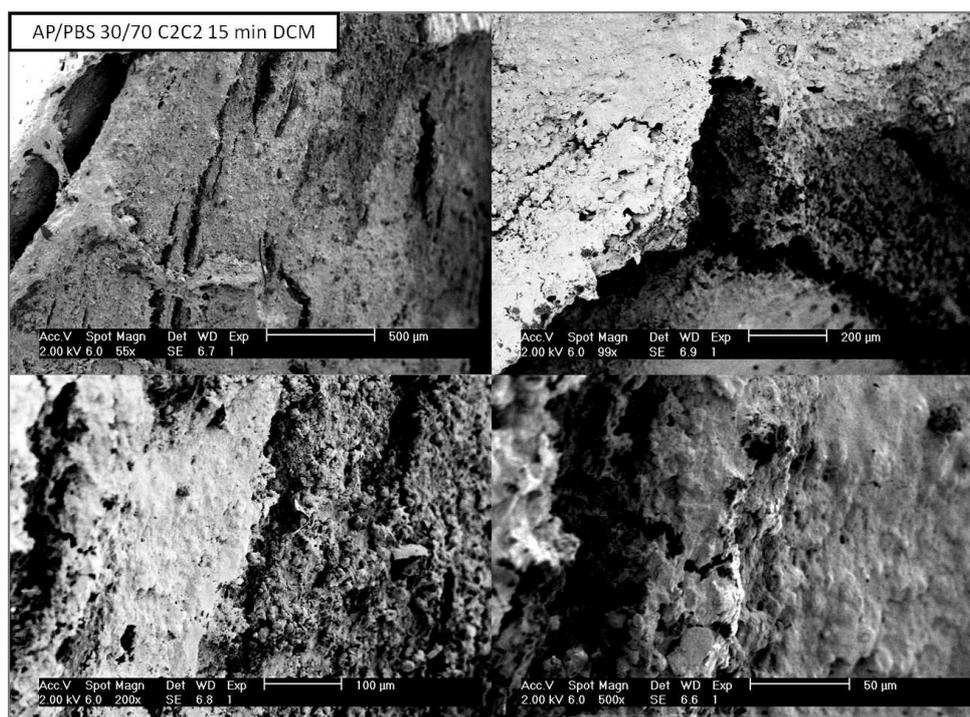
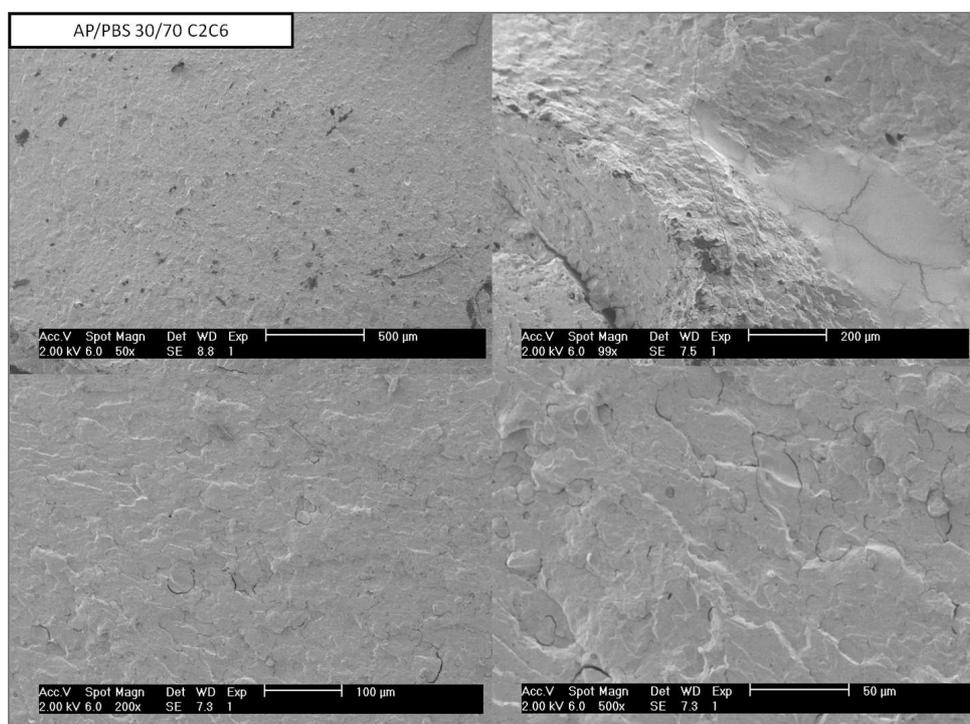


FIGURE 4.48 – Images MEB de AP/PBS 30/70 avec C_2C_2 .

De manière générale, les surfaces des formulations avec compatibilisant sans traitement semblent moins lisses que sans compatibilisant, mais ne permettent pas de révéler la morphologie. Comme précédemment, nous les avons donc traitées avec du dichlorométhane pendant 15 minutes. Pour la formulation AP/PBS 30/70 avec C_2C_2 après 15 minutes de traitement, on observe clairement un changement par rapport à la formulation AP/PBS 30/70 sans compatibilisant et on se rapproche plutôt de AP/PBS 60/40. On n'observe pas la formation de nodules d'amidon ou l'extraction du PBS à un endroit concentré.

Pour la formulation avec C_2C_6 , la différence avec AP/PBS 30/70 sans compatibilisant est encore plus marquée. Après 15 minutes de traitement avec le dichlorométhane, on n'observe presque aucune extraction spécifique du PBS. Même à $50 \mu\text{m}$, il est difficile de distinguer une morphologie, tout paraît homogène. On se trouve dans le domaine co-continu, mais avec une dispersion très fine, contrairement à AP/PBS 60/40.

Pour la formulation avec C_6C_2 , on s'attend au même résultat qu'avec C_2C_6 , mais la surface est encore

FIGURE 4.49 – Images MEB de AP/PBS 30/70 avec C₂C₂ traité 15 min avec le DCM.FIGURE 4.50 – Images MEB de AP/PBS 30/70 avec C₂C₆.

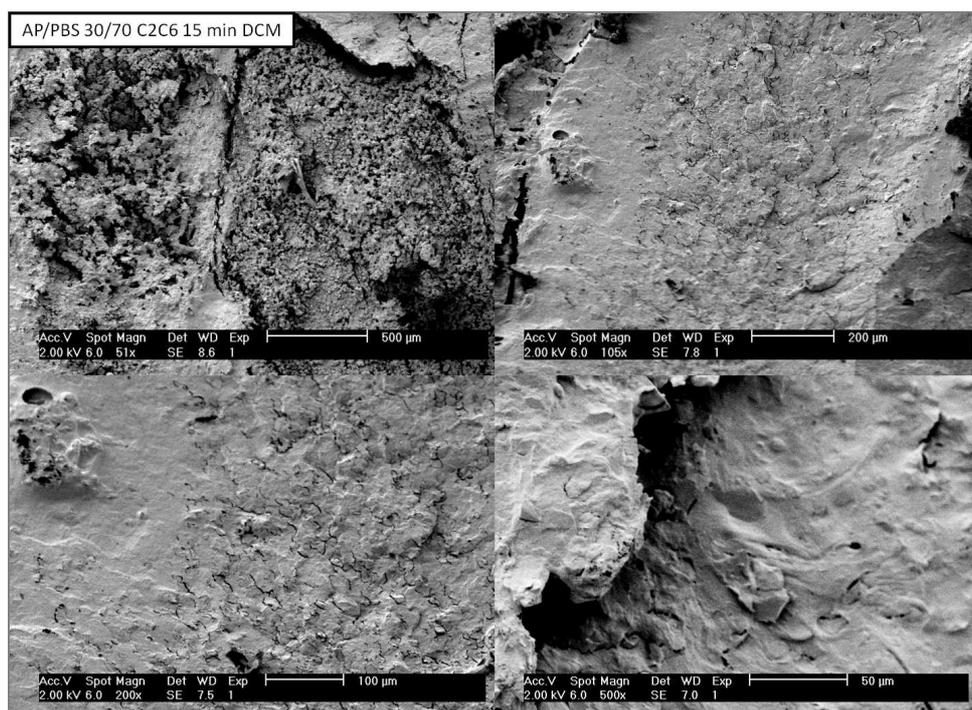


FIGURE 4.51 – Images MEB de AP/PBS 30/70 avec C_2C_6 traité 15 min avec le DCM.

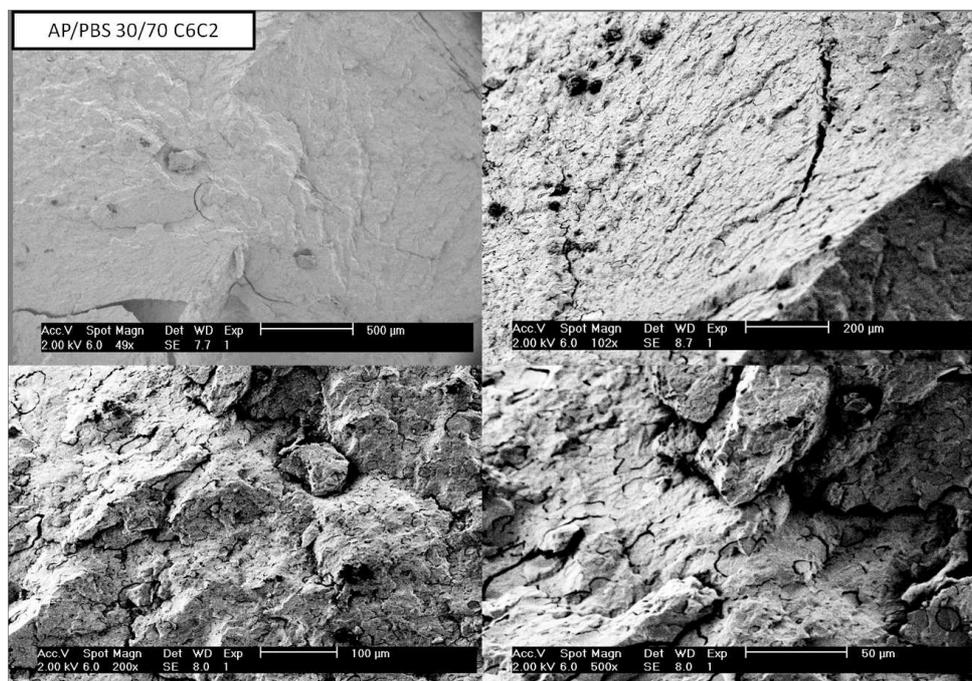


FIGURE 4.52 – Images MEB de AP/PBS 30/70 avec C_6C_2 .

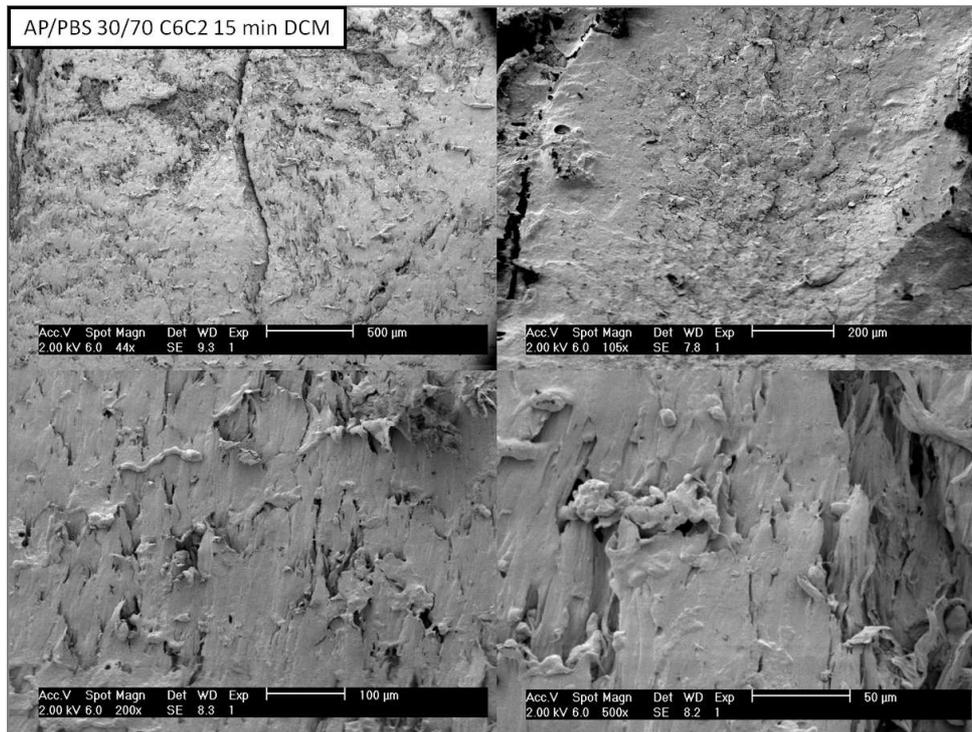


FIGURE 4.53 – Images MEB de AP/PBS 30/70 avec C₆C₂ traité 15 min avec le DCM.

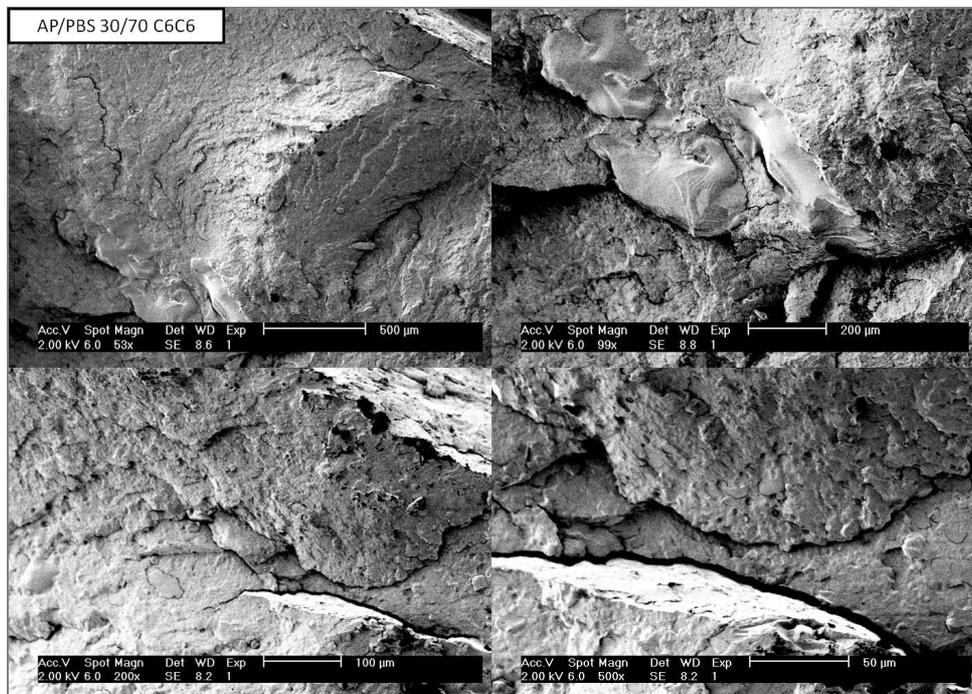


FIGURE 4.54 – Images MEB de AP/PBS 30/70 avec C₆C₆.

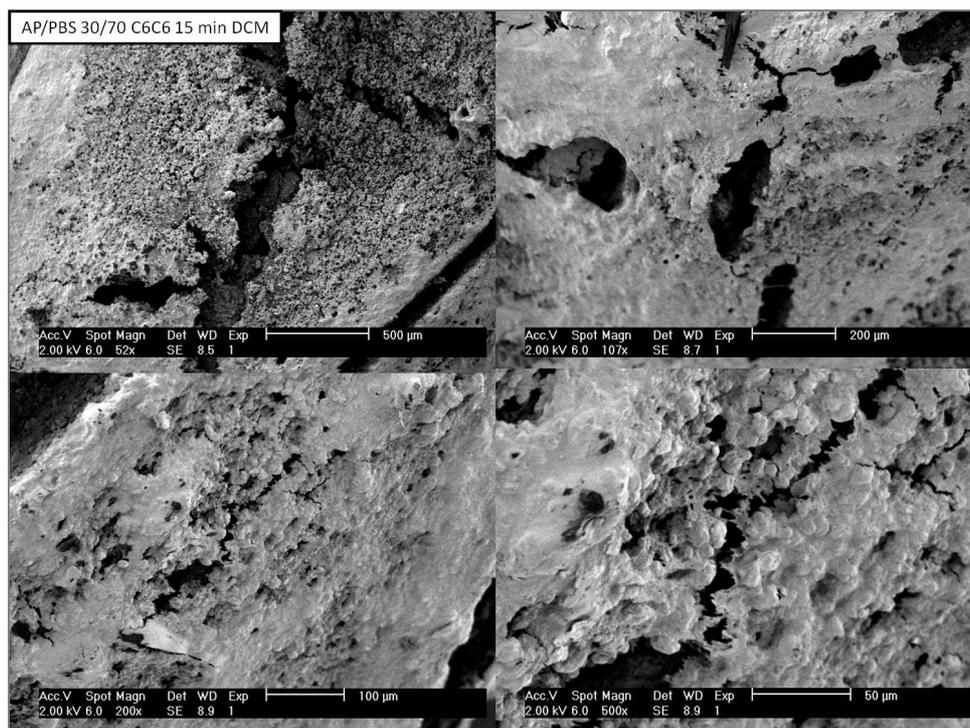


FIGURE 4.55 – Images MEB de AP/PBS 30/70 avec C_6C_6 traité 15 min avec le DCM.

différente. On retrouve toutefois les caractéristiques d'une morphologie co-continue avec une dispersion très fine.

Comme nous l'avons précisé précédemment, le compatibilisant C_6C_6 n'est pas bien soluble dans le milieu. Ceci peut être confirmé par la présence de grains qu'on observe sans traitement à 200 μm. Il y a quand même eu solubilisation d'un peu de C_6C_6 , puisqu'on observe même pour cette formulation un changement de morphologie. On retrouve des surfaces comparables à AP/PBS 60/40. Même si dans le mélange AP/PBS 30/70 C_6C_6 n'est pas un bon compatibilisant, il a une influence sur la morphologie et pourra trouver une application dans un autre mélange.

Tous les compatibilisants ont une influence sur la morphologie du mélange AP/PBS 30/70. On ne distingue plus de morphologie dispersée et en même temps, il y a une amélioration plus ou moins nette par rapport à la morphologie co-continue de AP/PBS 60/40.

Un résumé des morphologies de toutes les formulations réalisées est présenté dans la figure 4.56.

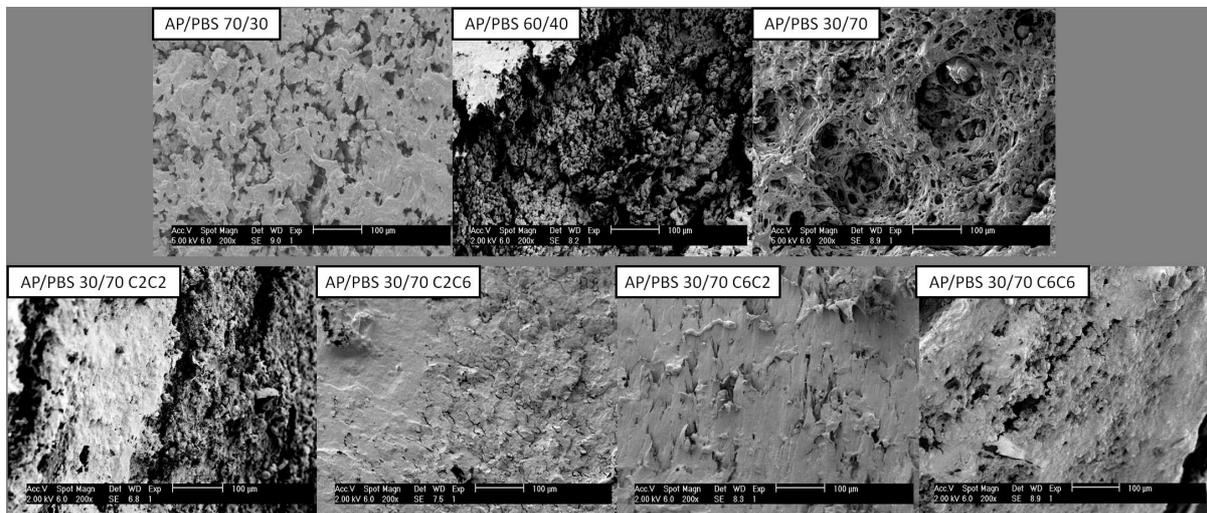


FIGURE 4.56 – Images MEB de toutes les formulations traité pendant 15 min avec le DCM.

F Conclusion

L'utilisation importante de polymères synthétiques non dégradables amène de graves problèmes de pollution, dont l'emploi de polymères biodégradables est une des solutions. L'amidon plastifié est un des matériaux le plus étudié pour cette application du fait de son origine renouvelable, sa biodégradabilité et son faible coût. Néanmoins, l'amidon plastifié ne présente pas une alternative aux plastiques classiques en raison de ses propriétés mécaniques faibles et de sa sensibilité à l'eau. Pour surmonter ces problèmes, l'amidon plastifié peut être mélangé à un polyester biodégradable lui conférant de meilleures propriétés mécaniques tout en gardant un faible coût. Nous avons choisi d'étudier des mélanges amidon plastifié/PBS. L'association de ces matériaux suscite des questions relatives à leur compatibilité. L'apport d'un compatibilisant peut améliorer l'interface amidon/polyester et donc les propriétés mécaniques. Durant cette étude nous avons, dans un premier temps synthétisé et étudié des polycondensats amphiphiles, dérivés de l'acide itaconique, dans un second temps étudié le système amidon plastifié/PBS seul et enfin incorporé les polycondensats synthétisés dans le système amidon plastifié/PBS. L'objectif de cette démarche est donc l'étude de la compatibilité interfaciale du mélange amidon plastifié/PBS/compatibilisant à travers l'étude du comportement mécanique et thermique et de la morphologie du système.

Au cours de la première étude nous avons pu démontrer qu'il est possible de synthétiser une gamme de polycondensats, de type bis-pyrrolidone, dérivés de l'acide itaconique. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour la synthèse de polyamides avec des M_w autour de 26 000 g/mol. Nous avons également pu montrer que les différents polyamides possèdent des sensibilités à l'eau modulables, propriété intéressante pour un compatibilisant. L'intérêt de cette gamme de polyamides réside dans l'affinité variable qu'ils peuvent avoir avec l'amidon et le PBS. Dans les conditions expérimentales testées lors de cette étude, nous n'avons pas réussi à obtenir des polyesters avec les mêmes caractéristiques.

Par la suite nous avons, par extrusion de l'amidon plastifié avec le PBS, obtenu des matériaux avec des propriétés mécaniques intermédiaires aux deux composés seuls. Par l'analyse des propriétés thermiques par DMA, nous avons pu observer l'évolution des températures de transition vitreuse témoignant d'une certaine interaction entre les deux composants du mélange. Nous en déduisons que les deux composés sont partiellement compatibles, même s'ils ne sont pas très miscibles.

L'incorporation de polycondensats à faible chaîne (C_2C_2-N et C_2C_2-O , ne nous a pas permis d'améliorer les propriétés mécaniques des mélanges, mais nous a permis de révéler la morphologie de ces mélanges non compatibilisés. En effet par microscopie électronique à balayage nous avons observés une morphologie dispersée des formulations AP/PBS 70/30 et 30/70 et une morphologie co-continue pour le mélange AP/PBS 60/40.

Enfin, nous avons incorporé différents polyamides de type pyrrolidone dans le mélange AP/PBS 30/70. Il est apparu qu'en fonction du polyamide utilisé, différents niveaux de compatibilité existent, mis en évidence par l'analyse des propriétés mécaniques, thermiques et structurales. Au travers des différentes études menées, nous avons pu montrer que les polyamides C_2C_6 et C_6C_2 ont la meilleure action compatibilisante. En effet, pour ces composés, nous avons observé une augmentation de 45 % de l'allongement à la rupture et de 30 % du module d'Young. Les deux copolymères semblent contribuer à renforcer l'adhésion entre phases. L'abaissement de la température de transition vitreuse du PBS, habituellement caractéristique d'une amélioration de la compatibilité, a pu être observé. Par microscopie confocale et microscopie électronique à balayage, nous avons révélé le passage d'une morphologie dispersée dans la matrice pour AP/PBS 30/70 seul à une morphologie co-continue avec une dispersion très fine des

constituants.

Par ailleurs, le composé C_2C_2 n'a pas d'action suffisante pour améliorer significativement les propriétés mécaniques du mélange AP/PBS, mais un changement de morphologie a quand même été observé par microscopie électronique à balayage. Le composé C_6C_6 n'est pas très soluble dans le système et de ce fait les propriétés mécaniques ne sont pas régies par la morphologie du mélange, mais par les grains de compatibilisant créant des défauts dans le matériau. Malgré sa faible quantité présente dans le mélange, C_6C_6 possède une action sur la morphologie qui devient dispersée.

Conclusion générale



Le développement de nouvelles voies de valorisation des agroressources a connu un essor considérable durant ces dernières années. En 2006, la contribution de la biomasse dans le bilan de la consommation d'énergie primaire en France était de 3,5 % et elle devait, d'après les objectifs de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie), passer à 5,5 % à l'horizon 2010. L'utilisation de produits agricoles en tant que biocarburants, dans la chimie en tant que synthon ou de solvant, en tant que agromatériau etc. s'inscrit dans une politique européenne et régionale (Champagne Ardenne).

L'acide itaconique fait partie des synthons dérivés de la biomasse prometteurs pour une utilisation en chimie. En cherchant à valoriser l'acide itaconique, notre projet de recherche s'insère dans cette problématique.

Dans le **premier chapitre** nous avons, après une introduction générale sur la valorisation non alimentaire des agroressources, démontré l'intérêt de l'acide itaconique en tant que synthon, possédant une réactivité particulière avec des amines. Ces aspects bibliographiques nous ont permis d'éclairer notre projet, présenté de façon plus précise en fin de chapitre.

Dans le **deuxième chapitre** nous avons présenté la synthèse des différents monomères de type pyrrolidone. Dans un premier temps nous avons cherché à obtenir la 4-méthoxycarbonyl-*N*-vinylpyrrolidin-2-one (MCVP). Celle-ci a été synthétisée avec succès en trois étapes avec un rendement global de 63 %. Nous avons réussi à mettre au point des réactions pouvant être réalisées sur des échelles multigrammes pour aborder les études de polymérisation.

Dans un second temps, nous avons synthétisé une gamme de pyrrolidones *N*-fonctionnalisées et de bis-pyrrolidones avec de bons rendements. Là encore, il a nous été possible d'obtenir des quantités importantes des produits finaux, critère indispensable pour la poursuite des travaux.

Dans un troisième temps, nous avons essayé d'activer la 4-méthoxycarbonyl-*N*-hydroxyéthylpyrrolidin-2-one (MHEP) afin d'accéder d'une autre manière à la MCVP, *via* des méthodes d'élimination, mais ces essais ne furent pas concluants. Les différents produits obtenus à partir de l'acide itaconique ou son ester méthylique sont présentés sur la figure 4.57.

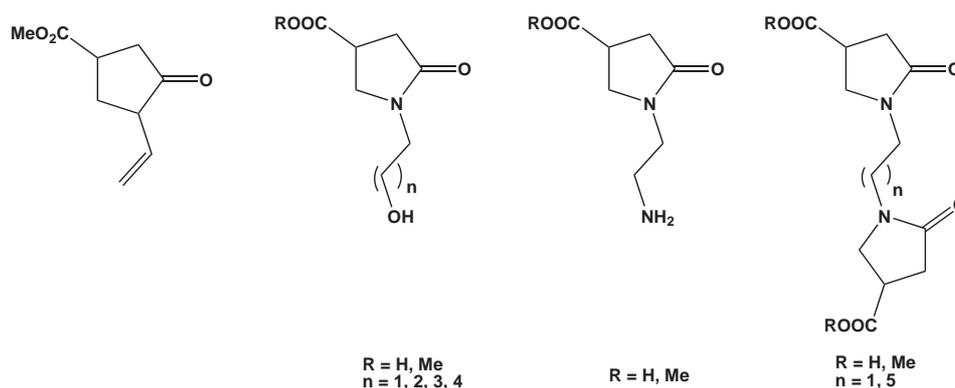


FIGURE 4.57 – Composés obtenus à partir de l'acide itaconique.

Dans le **troisième chapitre** nous avons dans un premier temps présenté l'**homopolymérisation** de la 4-méthoxycarbonyl *N*-pyrrolidin-2-one en comparaison avec celle de la NVP a été étudié, par voie photochimique ($[\bar{M}_n] = 30\,000\text{ g.mol}^{-1}$, IP = 1,6) et par voie thermique ($[\bar{M}_n] = 90\,000\text{ g.mol}^{-1}$, IP = 1,5). La structure, ainsi que la solubilité de la PMCVP ont été étudiées et nous avons pu montrer que

la PMCVP est soluble dans une large gamme de solvants polaires.

Par la suite, nous avons étudié la **copolymérisation** de la MCVP avec différents comonomères classiques : le styrène, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'*iso*-bornyle et la *N*-vinylpyrrolidone. Les compositions des copolymères synthétisés ont été déterminés par microanalyse et RMN ^1H et leur évolution en fonction de la composition initiale du mélange à été étudiée. Les rapports de réactivité pour ces copolymérisations ont été calculés par la méthode de Fineman-Ross inversé et Kelen-Tüdös. D'après ces résultats :

- La copolymérisation MCVP-St, est difficile et l'obtention d'un copolymère PMCVP-PS avec une forte fraction de MCVP n'est pas envisageable. Par contre, nous avons pu démontrer que la synthèse avec de fortes conversions se fait sans dérive de composition et avec des masses molaires moyennes correctes de l'ordre de $35\,000\text{ g.mol}^{-1}$.
- La copolymérisation MCVP-NVP donne des copolymères avec une composition parfaitement contrôlable et de fortes masses molaires moyennes de l'ordre de $75\,000\text{ g.mol}^{-1}$. Cette propriété de copolymérisation pourra être mise à profit pour la synthèse de NVP fonctionnalisée avec une fraction de fonctions ester méthylique, apportées par la MCVP, modulable à souhait.
- La copolymérisation MCVP-IBOA, est caractérisée par une tendance à l'alternance copolymères avec une masse molaire moyenne en nombre de l'ordre de $60\,000\text{ g.mol}^{-1}$ pour une fraction initiale en MCVP de 0,3 à 0,5.
- La copolymérisation MCVP-MMA est idéale. Mais dès que la fraction en MCVP augmente, les masses molaires moyennes pour les copolymères chutent de $40\,000\text{ g.mol}^{-1}$ à $F_{MCVP} = 0,05$, jusqu'à $3\,000$ pour $F_{MCVP} = 0,2$.

Enfin, nous avons exploré quelques pistes d'**applications** des polymères synthétisés. Nous nous sommes intéressés aux applications que pouvaient avoir des pyrrolidones fonctionnalisées par aminolyse des groupements ester méthylique de la MCVP. Nous avons évalué le pouvoir tensioactif de différents copolymères poly(MCVP-*co*-NVP) fonctionnalisés par des amines à chaînes longues en quantité variable. Dans un deuxième volet, des films de poly(MCVP-*co*-St) ont été fonctionnalisés avec le chitosane et le changement des propriétés de surface a été démontré par des mesures d'angle de contact. Avec notre méthode nous sommes non seulement capables d'augmenter fortement l'hydrophilie du film polymère, mais aussi de moduler cette propriété par la quantité de PMCVP dans le copolymère.

Toute cette étude a démontré que la 4-méthoxycarbonyl-*N*-vinylpyrrolidone est un monomères très intéressant capable de polymériser facilement, avec de bonnes propriétés et qui pourra trouver de nombreuses applications en tant que comonomère avec la *N*-vinylpyrrolidone ou le styrène par exemple.

Dans le **quatrième chapitre**, après avoir présenté la synthèse et l'étude de polycondensats amphiphiles, dérivés de l'acide itaconique, nous avons dans un second temps étudié le système amidon plastifié/PBS seul et enfin incorporé les polycondensats synthétisés dans le système amidon plastifié/PBS. L'objectif de cette démarche était l'étude de la compatibilité interfaciale du mélange amidon plastifié/PBS/compatibilisant à travers l'étude du comportement mécanique et thermique et de la morphologie du système. Une gamme de polycondensats, de type bis-pyrrolidone de \bar{M}_w autour de $26\,000\text{ g/mol}$, possédant des sensibilités à l'eau modulables, a pu être obtenue.

Par extrusion de l'amidon plastifié avec le PBS, nous avons obtenu des matériaux avec des propriétés mécaniques intermédiaires aux deux composés seuls avec une morphologie dispersée des formulations AP/PBS 70/30 et 30/70 et une morphologie co-continue pour les mélanges AP/PBS 60/40 et AP/PBS 40/60. Enfin, nous avons incorporés différents polyamides de type pyrrolidone dans le mélange AP/PBS 30/70. Il est apparu qu'en fonction du polyamide utilisé, différents niveaux de compatibilité existent,

mis en évidence par l'analyse des propriétés mécaniques, thermiques et structurales. Au travers des différentes études menées, nous avons pu montrer que les polyamides C_2C_6 et C_6C_2 ont la meilleure action compatibilisante. En effet, pour ces composés, nous avons observé une augmentation de 45 % de l'allongement à la rupture et de 30 % du module d'Young. Les deux copolymères semblent contribuer à renforcer l'adhésion entre phases. L'abaissement de la température de transition vitreuse du PBS, habituellement caractéristique d'une amélioration de la compatibilité a pu être observé. Par microscopie confocale et microscopie électronique à balayage, nous avons révélé le passage d'une morphologie dispersée dans la matrice pour AP/PBS 30/70 seul à une morphologie co-continue avec une dispersion très fine des constituants.

Par ailleurs, le composé C_2C_2 n'a pas d'action suffisante pour améliorer significativement les propriétés mécaniques du mélange AP/PBS, mais un changement de morphologie a quand même été observé par microscopie électronique à balayage. Le composé C_6C_6 n'est pas très soluble dans le système et de ce fait les propriétés mécaniques ne sont pas régies par la morphologie du mélange, mais par les grains de compatibilisant créant des défauts dans le matériau. Malgré sa faible quantité présente dans le mélange, C_6C_6 possède une action sur la morphologie qui devient dispersée.



Annexe A

Nouveau chapitre de thèse



Valorisation des compétences des docteurs « Un nouveau chapitre de la thèse »

Saskia MAMZED

École doctorale : Sciences, Technologie et Santé (STS)
Université de Reims - Champagne Ardenne Mentor : Viviane REBOUD

Valorisation chimique d'agroressources



Sujet académique de la thèse : **Valorisation d'un synthon dérivé de biomasse - l'acide itaconique**

Nom du directeur de thèse : Prof. Charles Portella Date probable de soutenance de la thèse : Octobre 2010



« La Valorisation des compétences des docteurs « Un nouveau chapitre de la thèse » est une formation conduite par l'Association Bernard Gregory (ABG) pour le compte du Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. »

« Il s'agit d'un accompagnement professionnalisant et non académique pour permettre aux doctorants de préparer leur insertion professionnelle. Le Nouveau Chapitre de la Thèse les conduits à regarder la thèse non plus uniquement comme un sujet scientifique mais comme une expérience personnelle et professionnelle, comme un véritable projet dont ils ont dû gérer tous les tenants et aboutissants et qui leur a permis de développer de nombreuses compétences. »

J'ai participé à cette formation afin d'avoir un regard extérieur au monde académique sur mon travail et de pouvoir le présenter sous un nouvel angle. J'ai voulu mettre en évidence les compétences non scientifiques acquises au cours de ce travail et savoir les argumenter auprès d'un recruteur. Je remercie

mon mentor, Mme Viviane Reboud pour son aide précieuse, son regard bienveillant et ses remarques perspicaces dont elle a su me faire profiter.



A Cadre général et enjeux de ma thèse

1 Mon parcours professionnel

Après mon Bac que j'ai passé en Allemagne, j'ai voulu faire des études de chimie et aller à l'étranger. J'ai réussi à obtenir une place dans une Classe Préparatoire Internationale à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes. Deux ans plus tard j'ai intégré l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse où j'ai suivi l'option chimie organique et bioorganique.

Au cours de ces études, je me suis rendue compte que le doctorat était un diplôme essentiel pour pouvoir prétendre à un poste à responsabilité dans l'industrie chimique surtout dans les pays comme l'Allemagne, la Suisse, l'Angleterre ou les États-Unis. Par conséquent, j'ai passé un Master 2 de Recherche en même temps que mon diplôme d'Ingénieur et j'ai terminé ces deux diplômes par un stage de 6 mois en Recherche et Développement du département de Chimie Médicinale chez Actelion Pharmaceuticals Ltd en Suisse.

Me destinant à l'industrie, j'ai voulu faire une thèse à l'interface de plusieurs domaines de la chimie dans le but de ne pas trop me spécialiser. J'ai saisi l'opportunité de travailler avec deux laboratoires de l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR), le laboratoire « Méthodologie en Synthèse Organique » (MSO) et le laboratoire « Polymères Fonctionnels et Réseaux » (PFR) et l'équipe « Transformations Physicochimiques des Matériaux Cellulosiques » de l'INRA Reims. Je me suis engagée dans un projet de recherche traitant de la chimie verte, de la synthèse organique et de la chimie des polymères qui s'intitule : « **Valorisation d'un synthon¹ dérivé de la biomasse - l'acide itaconique** afin de le mener à bien dans son intégralité.

2 Présentation du cadre général

La valorisation des productions agricoles non alimentaires devrait permettre, à terme, de tirer de la matière végétale les richesses aujourd'hui fournies par le pétrole. On l'étudie pour des raisons économiques et écologiques.

Le maintien de la rentabilité des filières agricoles doit actuellement passer par la mise en place de nouveaux débouchés et par la valorisation des sous-produits vers des molécules à plus haute valeur ajoutée. De plus, des contraintes environnementales imposés pour des nouvelles législations comme REACH² et l'augmentation du prix des produits issus du pétrole poussent les industriels à développer de nouvelles stratégies de synthèse respectueuses de l'environnement.

La thématique du remplacement des matières premières pétrolières ne concerne pas seulement le secteur du carburant mais aussi la chimie, qui se met au vert. Ce succès sera l'aboutissement d'une conjugaison d'efforts et de compétences issus du monde agricole, de l'industrie et de la recherche.

1. synthon : portion de molécule qui évoque un précurseur accessible et suggère par suite certaines voies de synthèse

2. REACH : Acronyme pour Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals. Nouvelle législation européenne depuis 2007 obligeant l'industrie à enregistrer et tester tous les composés utilisés dans l'UE avec une « agence européenne des produits chimiques » pour assurer la santé publique.

3 Les partenaires scientifiques

Ma thèse est complètement en phase avec la politique de recherche régionale et nationale. Le projet s'inscrit dans le programme « Valorisation non alimentaire des agroressources » du Pôle de Compétitivité « Industries et Agro-Ressources » de la région Champagne Ardenne et dans le programme national interdisciplinaire du CNRS « Chimie et procédés pour un développement durable ».

Ce travail est réalisé en collaboration avec trois équipes de recherche rémoises, faisant partie de l'Europol'Agro : l'équipe « Hétérochimie » du Prof. Charles Portella faisant partie du groupe « Méthodologie en synthèse organique », l'équipe « Polymères fonctionnels et Réseaux » du Prof. Xavier Coqueret toutes les deux membres de l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR) et l'équipe « Transformations Physicochimiques des Matériaux Cellulosiques » du Dr. Patrice Dole de l'INRA.

L'ICMR Unité Mixte de Recherche 6229 créée en janvier 2008 est issu du regroupement de trois unités de recherche. Il est constitué d'un effectif d'environ 130 personnes et se distingue par une orientation forte vers une chimie des agromolécules et une interdisciplinarité importante.

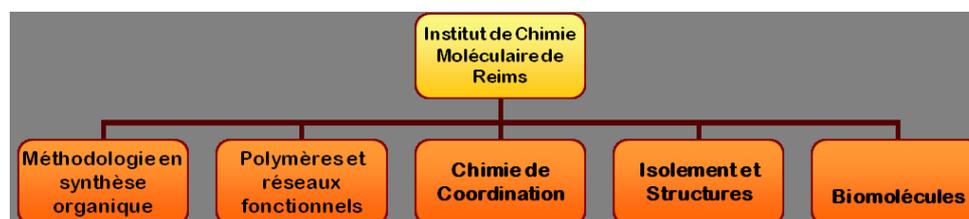


FIGURE A.1 – Organigramme de l'ICMR.

4 Le contexte scientifique de la thèse

L'utilisation de matières végétales permet d'obtenir par fermentation les intermédiaires les plus variés : des centaines d'acides et d'alcools différents. Parmi tous les intermédiaires accessibles par biotransformation, douze candidats prioritaires à la commercialisation à grande échelle ont été choisis par le Département Américain de l'Énergie (DOE) en 2004. L'acide itaconique en fait partie.

C'est une **biomolécule** parce qu'elle est obtenue par fermentation des sucres contenus dans les betteraves, la canne à sucre ou encore certaines espèces de palmiers farinifères. L'intérêt de l'acide itaconique pour un chimiste réside dans sa petite taille et le grand nombre de fonctions chimiques qu'il contient ce qui permet une grande variété de transformations chimiques.

5 Les objectifs du projet

Mon travail porte sur la transformation de l'acide itaconique par des réactions de synthèse organique afin d'obtenir une gamme de monomères nouveaux qui seront ensuite polymérisés. Ces polymères pourront de par leurs propriétés servir dans des applications médicales ou cosmétiques. Le défi consiste à respecter si possible les principes de la chimie verte et trouver de nouveaux champs d'application à ces

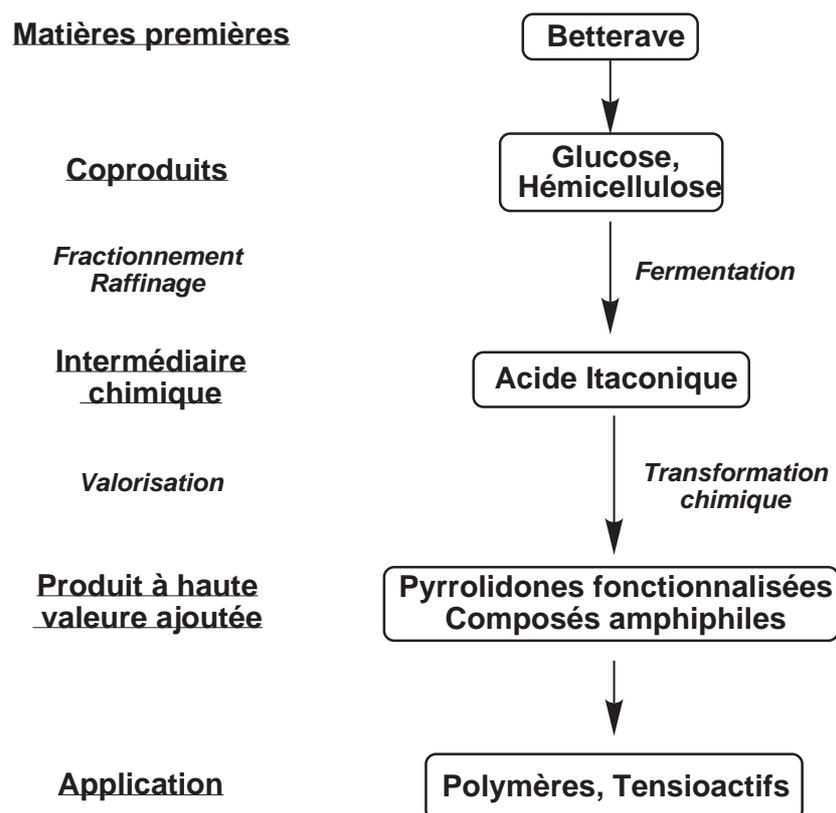


Schéma A.1 – Évolution de l'acide itaconique de la plante au produit final

agroressources afin de remplacer certaines molécules issues du pétrole.

Les premiers verrous du présent projet concernent la méthodologie de synthèse. En effet, le procédé développé doit être économiquement viable avec un nombre très limité d'étapes à faible coût et simples à mettre en oeuvre. Dans un second temps les propriétés de ces nouveaux polymères seront évaluées. La finalité de ce travail de thèse sera la prise éventuelle de brevet suivie d'une évaluation économique des molécules et procédés afin de cibler les domaines d'applications.

B Déroulement, gestion et coût estimé de ce projet

1 Préparation et cadrage du projet

Mon travail de thèse peut réellement être séparé en 3 parties bien distinctes :

- la synthèse des monomères (2 types différents) et de molécules amphiphiles à partir de l'acide itaconique
- la polymérisation des monomères de type A, études des propriétés des polymères
- la polycondensation des monomères de type B, étude des propriétés et application des polycondensats

Tâche	Intitulé	MSO	PFR	FARE
A	Étude bibliographique approfondie	X	X	X
B	Synthèse de vinylpyrrolidones	X		
C	Synthèse de pyrrolidones N-fonctionnalisées	X		
D	Synthèse de molécules amphiphiles	X		
E	Étude des propriétés des molécules amphiphiles	X		
F	Polymérisation radicalaire	X	X	
G	Étude des propriétés des polymères		X	
H	Polycondensation	X		X
I	Application des polycondensats dans des formulations			X
J	Rédaction de thèse	X	X	X

Pour mener à bien cette collaboration entre 3 équipes de recherche sans trop se disperser, un échéancier a été déterminé préalablement.

2 Conduite du projet

Le projet de thèse était ambitieux et vaste. Dans un premier temps, un gros travail bibliographique a été réalisé afin de cerner exactement quelles étaient les applications de l'acide itaconique qui n'ont pas encore été publiées. Ce travail a surtout été réalisé grâce à l'outil informatique de recherche bibliographique SciFinder© de l'université. Ces ressources peuvent se présenter sous forme d'article de périodique spécialisé dans les différents domaines ou sous forme de brevet. Comme un article scientifique a pour but de présenter et de partager des résultats de recherche et un brevet de protéger une invention, il est beaucoup plus difficile d'obtenir des informations précises à partir de ce dernier. On peut noter que la plus grande partie des ressources est présente sous forme de brevets ce qui présente une difficulté de lecture supplémentaire.

A l'issue de cette recherche, nous nous sommes rendus compte qu'une partie des molécules que nous souhaitions synthétiser a déjà été réalisé. Par contre, comme ces molécules étaient utilisées dans des applications industrielles avec un but précis, la partie recherche fondamentale reste à explorer c'est à dire ni la synthèse ni les propriétés ont été étudiées précisément. Nous avons donc suivi le planning décrit ci-dessus.

La synthèse des monomères a pu être réalisée dans le temps imparti et nous avons pu commencer les polymérisations et polycondensations. Contrairement à ce qui été prévu, les polymères obtenus n'ont pas pu être analysés faute de matériel adéquat. J'ai donc continué à travailler « à l'aveugle » pendant plusieurs mois jusqu'à avoir accès à la machine nécessaire. Nous avons eu des résultats encourageants et nous avons pu commencer à appliquer les molécules.

Nous avons également synthétisé les molécules amphiphiles, mais faute de temps et de collaboration nous avons abandonné cette partie du projet. Ma dernière année de thèse est consacrée à la finalisation de tous les volets ainsi qu'au travail de rédaction.

2.a Fréquence des réunions de travail

La fréquence des réunions de travail a été assez variable et ces réunions ont été de deux ordres :

- Soit informelles avec le Pr. Portella, le Pr. Coqueret ou le Dr. Dole concernant les avancées et les difficultés rencontrées au laboratoire. Ces réunions ont surtout été fréquentes avec mon directeur de thèse Pr. Portella qui est impliqué dans l'ensemble du projet et non seulement dans la partie qui concerne directement son domaine de recherche.
- Soit formelles en présence des trois collaborateurs, ainsi que d'autres personnes susceptibles de pouvoir apporter quelque chose au projet. Pendant ces réunions j'ai exposé les grandes avancées à travers des présentations power point et les grandes lignes de la suite du projet ont été définies après discussion.

D'une manière moins fréquente les travaux ont aussi pu être présentés lors de séminaires inter équipe ou de journées de communication de l'ICMR.

3 Estimation et prise en charge du coût du projet

Ma thèse est un projet cofinancé par le CNRS et la Région Champagne Ardenne. Au niveau personnel, j'ai bénéficié de l'aide et des compétences de mes trois encadrants et des techniciens et d'ingénieurs d'étude ainsi que de toute l'infrastructure administrative et financière de l'ICMR et de l'UMR FARE. Les dépenses associées au projet sont détaillées dans le tableau ci-dessous. Le coût total du projet se situe autour de 200 000 euros pour les trois ans de thèse. La majeure partie (77 %) est dépensée dans les ressources humaines, suivi par les déplacements travail- domicile qui ont été à ma charge.

Le coût total du projet se situe autour de 200 000 euros pour les trois ans de thèse. La majeure partie (77 %) est dépensée dans les ressources humaines, suivi par les déplacements travail- domicile qui ont été à ma charge.

C Compétences, savoir-faire, qualités professionnelles et personnelles acquises

1 Compétences scientifiques et techniques

Au cours de cette thèse j'ai pu développer une expertise scientifique en synthèse organique, en polymérisation radicalaire, en polycondensation et en évaluation physico-chimique. J'ai mis en pratique les compétences techniques suivantes :

- la recherche bibliographique (Beilstein, Espacenet, SciFinder Scholar)
- la réalisation des montages réactionnels
- la purification des produits (extraction, recristallisation, chromatographie sur colonne, distillation)
- l'analyse chromatographique (CPG, HPLC, GCMS et CCM) et spectrométrie (SM, RMN)

C. COMPÉTENCES, SAVOIR-FAIRE, QUALITÉS PROFESSIONNELLES ET PERSONNELLES ACQUISES

Nature de la dépense		Coûts totaux (euros TTC)					
		Détails		Nombre d'unités	Coût unitaire moyen	Quote-part utilisation	Total
1	Ressources Humaines	Salaire brut	Charges	en mois			
1.1	Doctorant	1700	680	36	2380	1	85 680 €
1.2	Encadrant 1	5798	2319	36	8117,2	0,1	29 222 €
1.3	Prime Encadrement		534	36	534	1	19 224 €
1.4	Encadrant 2	5600	2240	18	7840	0,05	7 056 €
1.5	Encadrant 3	4000	1600	12	5600	0,05	3 360 €
		Coûts totaux (euros TTC)					
		Détails		Nombre d'unités	Coût unitaire moyen	Quote-part utilisation	Total
1.5	Autre personnel						
	Responsable solvant	1900	760	36	2560	0,025	2 394 €
	Fonctionnement	1700	680	36	2380	0,01	857 €
	Plateforme analytique	2250	900	36	3150	0,005	567 €
	Sous-total Ressources Humaines						148 360 €
2	Consommables	en mois					
2.1	Fournitures expérimentales						
	Produits chimiques		1208	36	1208	0,02	870 €
	Petit matériel/solvant		1170	36	1170	0,04	1 685 €
	Verrerie		5000	1	5000	0,25	1 250 €
	Analyses		50	36	50	1	1 800 €
2.2	Fournitures de bureau		370	36	370	0,009	120 €
	Sous-total Consommables						5 724 €
3	Infrastructures	en mois					
3.1	Secrétariat/Gestion		10833	36	10833	0,009	3 510 €
3.2	Loyers des locaux (tous frais inclus)		1047	36	1047	0,3	11 308 €
3.3	Hygiène et Sécurité		670	36	670	0,009	217 €
	Sous-total Infrastructures						15 035 €
4	Matériel (amortissements)	Prix	Taux d'amortissement	en ans			
4.1	Matériel d'expérimentation						
	Agitateur magnétique	500	0,3	3	150	1	450 €
	Evaporateur rotatif	4000	0,2	3	800	0,5	1 200 €
	RMN	300000	0,05	3	15000	0,02	900 €
	DSC	10000	0,1	1	1000	0,1	100 €
	CES	10000	0,1	1	1000	0,2	200 €

C. COMPÉTENCES, SAVOIR-FAIRE, QUALITÉS PROFESSIONNELLES ET PERSONNELLES ACQUISES

4.2	Ordinateur de bureau	1100	0,33	3	363	1	1 089 €
4.3	Logiciels de bureau	2354	1	3	2354	0,009	64 €
	Sous-total Matériel						4 003 €
5	Déplacements	Transport		Hébergement + autres frais		en mois	
		Coûts totaux (euros TTC)					
	Nature de la dépense	Détails		Nombre d'unités	Coût unitaire moyen	Quote-part utilisation	Total
5.1	Missions en France	430		36	430	1	15 480 €
5.2	Missions à l'étranger	Néant	néant				0 €
5.3	Congrès en France	60	120	2	180	1	360 €
5.4	Congrès à l'étranger	300	460	1	760	1	760 €
	Sous-total Déplacements						16 600 €
6	Formation	en ans					
6.1	Formations		850	1	850	1	850 €
6.2	Inscription à l'Université		390	3	390	1	1 170 €
	Sous-total Formation						2 020 €
7	Documentation et communication	en mois					
7.1	Affranchissements, Internet, téléphone		324	36	324	0,009	105 €
7.2	Communication, impressions		15	36	15	1	540 €
7.3	Documentation		418	36	418	0,009	135 €
	Sous-total Documentation et communication						780 €
8	Charges financières						
	Sous-total Charges financières		néant				0 €
9	Charges exceptionnelles						
	Sous-total Charges exceptionnelles		néant				0 €
10	TOTAL						192 522 €

- l'interprétation des spectres et chromatogrammes
- l'analyse et le résumé de résultats

La partie polymérisation du projet étant un domaine nouveau pour moi, j'ai appris à me servir de certains appareils et techniques :

- la polymérisation radicalaire en solution par amorçage thermique ou photochimique
- la purification des polymères par précipitation
- la polycondensation
- l'analyse des polymères par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES (en phase organique et aqueuse)) et par DSC (Differential Scanning Calorimetry)
- la viscosimétrie
- la pH-métrie haute précision
- la formulation
- l'extrusion
- l'étude des polymères par DMA (Dynamic Mechanical Analysis)
- l'étude des propriétés mécaniques des polymères par tests de traction

Outre ces compétences purement scientifiques j'ai eu besoin de :

- connaissances informatiques : Internet, Pack Office, LaTeX
- langues : anglais, allemand
- logiciels : ChemDraw, MestReC, WinNMR

2 Compétences en gestion et conduite de projet

Le travail de thèse m'a permis d'acquérir et de conforter certaines compétences utiles dans tout travail d'ingénieur et de chercheur.

Il a surtout nécessité :

- De travailler en collaboration avec 3 groupes multidisciplinaires et le personnel technique correspondant.
- De garder une vision globale et cohérente du projet très vaste à la base.
- L'évaluation critique des résultats et l'optimisation de stratégie.

J'ai ainsi appliquée les compétences méthodologiques en conduite de projet :

2.a La gestion du temps

Étant donné que la plupart des travaux sur les 3 sujets ont été menés en parallèle, j'ai essayé de répartir les différentes expériences de durées très variables (quelques minutes à plusieurs jours) de manière à optimiser le temps et le matériel en fonction de l'espace dont je dispose sur mon lieu de travail. Pour ce faire je me fixe un planning sur 1 à 2 semaines, que je réussis généralement à respecter.

2.b La gestion de la disponibilité des appareillages d'analyse

Mon travail a mobilisé de nombreuses méthodes d'analyse. Il était important pour moi de me concerter avec les autres utilisateurs des appareils pour optimiser mon planning selon la disponibilité des créneaux et des techniciens.

2.c Le travail en équipe

Comme j'ai beaucoup travaillé dans des domaines qui m'étaient nouveaux, j'ai recours à l'expertise de techniciens ou d'autres doctorants extérieurs à mon équipe de recherche. J'ai toujours eu à cœur de participer à la mise en œuvre des expériences ou analyses dont j'avais besoin. J'ai essayé de comprendre au maximum le travail de « l'expert » concerné. De ce fait j'ai beaucoup appris et j'ai établie de nombreux contacts avec les équipes de notre bâtiment de recherche alors qu'elles ne se mélangent pas habituellement.

2.d La présentation des résultats

Comme tout chercheur, je tiens un cahier de laboratoire pour consigner au jour le jour le déroulement et les résultats des expériences réalisées. De temps en temps j'organise des réunions avec mes 3 directeurs de thèse où j'expose mes résultats sous forme de présentation power point. J'ai également participé à des séminaires inter-équipe, 3 congrès nationaux et un congrès international où j'ai pu faire part des mes travaux.

2.e Le travail associatif

Au cours des trois années au sein de l'ICMR je me suis fortement impliquée dans la vie du laboratoire. En particulier, j'ai été pendant deux ans présidente du « Club des Jeunes Chercheurs » de la Section Régionale de la Société Chimique de France. Dans ce cadre, nous avons organisé des manifestations sous forme d'expositions, ateliers, visites ou exposés visant à promouvoir auprès du grand public la science en général et la chimie en particulier. Nous participons notamment à la Fête de la Science, les Olympiades de la Chimie et les Journées Classe en Fac. En tant que présidente, il m'incombait de trouver les fonds nécessaires à nos activités, d'organiser les réunions de travail, de manager les membres au moment des interventions et de traiter avec les industriels qui nous soutiennent.

3 Compétences humaines renforcées ou acquises

Au cours de ces trois années de thèse j'ai développé et utilisé certaines compétences humaines :

3.a L'esprit pratique

Dans tout travail de thèse nous avons à surmonter des obstacles tels que le manque de matériel, d'un appareil d'analyse indispensable ou simplement des expériences ne donnant pas les résultats escomptés. Il m'a donc fallu la capacité à résoudre ces problèmes, de la réactivité et l'esprit pratique pour trouver des solutions, voir les choses sous un autre angle et se " débrouiller " quand même.

3.b L'autonomie

Bien que ma thèse ait été encadrée et les grandes lignes à aborder aient régulièrement été définies, j'ai toujours profité d'une grande autonomie dans la gestion et l'organisation de mon activité. Une thèse se fait d'abord seul et dans ce cadre j'ai utilisé mes propres ressources avant de demander de l'aide tout en sachant me cadrer en faisant des plannings et en sachant profiter de l'expertise des collègues.

3.c Prendre de la distance

Une thèse demande beaucoup d'investissement personnel. Face aux aléas de la recherche et au temps qu'on y passe il a été important pour moi de savoir prendre de la distance et d'apprendre à me motiver toute seule. J'ai appris à ne pas prendre des échecs trop personnellement et d'avoir confiance en moi.

D Résultats, impacts de la thèse

1 Retombées scientifiques

Avec cette thèse nous avons voulu trouver des nouvelles applications à l'acide itaconique - une molécule dérivée de biomasse, reconnue pour son potentiel de remplacer certains composés issus du pétrole. Nous nous sommes concentrés sur deux pistes principalement.

- D'un côté, nous avons synthétisé des monomères jusqu'alors inconnus, les avons étudiés et démontré qu'il peuvent avoir des application en tant que biopolymère avec des propriétés par exemple antibactérielles.
- De l'autre côté nous nous sommes intéressés à une famille de polymères déjà existantes, mais sur laquelle il n'y avait pas d'études scientifiques précises. Nous leur avons trouvé également une nouvelle application. Ils peuvent améliorer les propriétés de polymères à base de farine et donc écologiques et économiques.

2 Identifications de pistes professionnelles

J'ai trouvé un emploi dans un group français de la chimie fine pharmaceutique où je participerai au développement d'une nouvelle activité. C'est un poste dans le marketing scientifique où je serai amené à utiliser mes connaissances de la gestion de projet, de la recherche et du développement et des langues étrangères. Je vais également acquérir des compétences commerciales que je n'ai pas pu développer durant la thèse.

Réflexion, synthèse et rédaction effectués entre avril et juin 2010
Avec l'aide précieuse de Viviane Reboud, Consultante en Ressources Humaines
Mandatée par l'Association Bernard Gregory,
pour la campagne 2010 du programme de valorisation des compétences :
Un Nouveau Chapitre de la Thèse.

Bibliographie

- [1] J. P. Mercier. *Polymérisation des monomères vinyliques*. Presses polytechniques romandes, Lausanne, Première Edition, 1983.
- [2] Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères. *Initiation à la chimie et la physico-chimie macromoléculaire - Volume 3 : Chimie des Polymères*. Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères, 1997.
- [3] P.J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- [4] G. Champetier and L. Monnerie. *Introduction à la Chimie Macromoléculaire*. Masson, Paris, 1969.
- [5] H. N. Rabetafika, M. Paquot, and P. Dubois. Features of plant-based polymers with special applications in plastic field. *Biotechnologie, Agronomie, Societe et Environnement*, 10(3) :185–196, 2006.
- [6] W. A. P. Black, Dewar E. T., and D. Rutherford. Polymerization of unsaturated derivatives of 1,2 :5,6-di-O-isopropylidene-D-glucofructose. *J. Chem. Soc.*, pages 4433–4439, 1963.
- [7] G. A. Digenis, J. S. McClanahan, and P.-L. Chen. Synthesis of [2,3,4,5]-1-vinyl-2-pyrrolidinone. *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*, 33(1) :11–17, 1993.
- [8] J. Kanetaka, T. Shimodaira, and K. Hayashi. N-Vinyl-2-pyrrolidinone by catalytic dehydration of the hydroxyethyl analog. Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., 1972.
- [9] <http://www.kruss.de/theorie/messungen/theorie-franzoesisch/tension-superficielle.html>, page consultée le 10 juin 2010.
- [10] N. S. Claxton and T. J. Fellers. *Laser Scanning Confocal Microscopy*. Olympus, 2003.
- [11] J. Bandrup and E. H. Immergut. *Polymer Handbook, Forth Edition*. Wiley, New York, 1998.
- [12] Y.-C. Lai. A novel crosslinker for UV copolymerization of N-vinyl pyrrolidone and methacrylates to give hydrogels. *J. Polym. Sci., Part A : Polymer Chemistry*, 35 :1039–1046, 1997.
- [13] M. B. Huglin and K. S. Khairou. Copolymerization of N-vinyl pyrrolidone with styrene and n-butyl acrylate. *European Polymer Journal*, 24(3) :239–243, 1988.
- [14] B. V. Babu. Biomass pyrolysis—a state of art review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2 :393–414, 2008.
- [15] M. N. Belgacem and A. Gandini. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier Boston, page 552 pp, 2006.
- [16] M. Paster, J. L. Pellegrino, and T. M. Carole. Industrial bioproducts : today and tomorrow. *Report prepared for the US department of Energy, Washington D.C.*, 2003.
- [17] A. Corma, S. Iborra, and A. Velty. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chem. Rev.*, 107(6) :2411–2502, 2007.
- [18] P. Ananastas and J. C. Warner. *Green Chemistry : Theory and Practice*. Oxford University Press Oxford, 1998.
- [19] D. Morris and I. Ahmed. The carbohydrate economy : Making chemicals and industrial materials from plant matter. *Institute for local self-reliance Publications*, 1992.
- [20] L. Yu and L. Chen. Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources. *John Wiley and Sons, Inc*, pages 1–15, 2009.
- [21] G. Kale, T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. E. Selke, and S. P. Singh. Compostability of Bioplastic Packaging Materials : An Overview. *Macromolecular Bioscience*, 7(3) :255–277, 2007.

- [22] M. Pantke, J. Schroeter, R. Joerg, and W. R. Mueller. Testing standards for biodegradable polymers. *Kunststoffe*, 87(1) :10–12, 1997.
- [23] R. Auras, B. Harte, and S. Selke. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience*, 4(9) :835–864, 2004.
- [24] D. P. an Williams S. F. Martin. Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate : a strong flexible absorbable biomaterial. *Biochem. Eng. J.*, 19 :97–105, 2003.
- [25] I. L. Shih, M. H. Shen, and Van Y. T. Microbial synthesis of poly- ϵ -lysine and its various applications. *Bioresource Technology*, 97(9) :1148–1159, 2006.
- [26] V. Hasirci, D. K. Le, J. D. Gresser, D. L. Wise, and Trantolo D. J. Versatility of biodegradable biopolymers : degradability and in vivo application. *Journal of Biotechnologie*, 86 :135–150, 2001.
- [27] S. Varadarajan and D. J. Miller. Catalytic Upgrading of Fermentation-Derived Organic Acids. *J. Biotechn. Prog.*, 5(5) :845–54, 1999.
- [28] M. Okada. Chemical synthesis of biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 27 :87–133, 2002.
- [29] Lunt J. Large scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1-3) :145–152, 1998.
- [30] A. C. Albersson and I. K. Varma. Aliphatic polyesters : Synthesis, Properties and applications. *Advances in Polymer Science*, 157 :1–4, 1998.
- [31] S. Baup. Ueber eine neue Pyrogen-Citronensaure und ueber Benennung der Pyrogen-Saeuren ueberhaupt. *Annalen der Chemie und Physik*, 19 :29–38, 1837.
- [32] T. Willke and K. D. Vorlop. Biotechnological production of itaconic acid. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56(3) :289–295, 2001.
- [33] B. E. Tate. Itaconic acid and derivatives. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, 3rd Ed., 13 :865–73, 1981.
- [34] sciencelab.com. Material Safety Data Sheet. sciencelab.com, 2009.
- [35] Y.-C. Lai and E. T. Quinn. Surface modification medical goods using fumaric- or itaconic acid-containing prepolymers. (Bausch and Lomb Incorporated, USA)., 2005.
- [36] M. Roehr and C. P. Kubicek. Further organic acids. *Biotechnology (2nd Edition)*, 6 :363–379, 1996.
- [37] K. Kinoshia. Production of itaconic acid and mannitol by a new mold, *Aspergillus itaconicus*. *Acta Phytochimica*, 5 :271–87, 1931.
- [38] J. Grislis, V. Zamalh, P. Kaulins, Lusko V., and P. A. Stanevich. Itaconic Acid. *SU-patent 507 633*, 1976.
- [39] L. Dwiarti, M. Otsuka, S. Miura, M. Yaguchi, and M. Okabe. Itaconic acid production using sago starch hydrolysate by *Aspergillus terreus* TN484-M1. *Bioresource Technology*, 98(17) :3329–3337, 2007.
- [40] L. A. Lucia, D. S. Argyropoulos, L. Adamopoulos, and A. R. Gaspar. *Chemicals, Materials, and Energy from Biomass : A Review*. ACS Symposium Series, 2007.
- [41] D. Shekhawat, J. E. Jackson, and D. J. Miller. Process model and economic analysis of itaconic acid production from dimethyl succinate and formaldehyde. *Bioresource Technology*, 97(2) :342–347, 2006.
- [42] J. E. Smith, A. Nowakowska-Waszczyk, and J. G. Anderson. Organic acid production by mycelial fungi. *Proceedings of the Fed. Eur. Biochem. Soc. Meeting*, 30(Ind. Aspects Biochem., Pt. 1) :297–317, 1974.
- [43] T. Yoshinuma and K. Nagasaki. Copolymer latexes, their compositions for coating paper, and coated paper for printing. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, page 16pp, 2010.
- [44] Ltd. Chengdu Jinkai Biology Engineering Co. Prix de l'acide itaconique. <http://www.alibaba.com/product-gs/306211703/Itaconic/acid.html>, 2010.
- [45] J. N. Warren and F. Bergishagen. Temporary water-washable coating for spray booths and vehicles during assembly. *US 6232392*, page 8 pp, 2001.
- [46] V. Stanislawczyk. Nonwoven fabric with an acrylate interpolymers binder and a process of making the nonwoven fabric. (Goodrich, B. F. Co., USA)., 1988.
- [47] N.-J. Kim, D.-H. Choi, and S.-Y. Song. Itaconate copolymer with secondary nonlinear optical property. Korea Institute of Science and Technology, S. Korea, 1998.

- [48] A. Kanzaki, A. Itsumi, A. Yoneda, and N. Wakao. Itaconic acid polymers, their manufacture, their use for detergent preparation, and detergent compositions containing them. Nippon Shokubai Co., Ltd., Japan, 2007.
- [49] W. F. Msler and Z. Amjad. Itaconate ester copolymers as scale inhibitors. (Goodrich, B. F. Co., USA), 1988.
- [50] Y. Saitoh, K.o Kanda, and K. Fukuda. Itaconic acid monoesters and polymers thereof for dental adhesives. (Ube Industries, Ltd., Japan), 1990.
- [51] G. Bagavant, S. R. Gole, V. W. Joshi, and S. B. Soni. Studies on anti-inflammatory and analgesic activities of itaconic acid systems. Part 1 : Itaconic acids and diesters. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 56(3) :80–5, 1994.
- [52] S. Imamura, Y. Ishihara, T. Hattori, O. Kurasawa, Y. Matsushita, Y. Sugihara, N. Kanzaki, Y. Iizawa, M. Baba, and S. Hashiguchi. CCR5 antagonists as anti-HIV-1 agents. 1. Synthesis and biological evaluation of 5-oxopyrrolidine-3-carboxamide derivatives. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 52(1) :63–73, 2004.
- [53] A. Isogai, S. Sakuda, J. Nakayama, M. Washizu, K. Shindou, S. Watanabe, and A. Suzuki. Screening search for plant growth regulators from microbial metabolites. *Proceedings - Plant Growth Regulation Society of America*, 14th :250–4, 1987.
- [54] T. Werpy and G. Petersen. DOE/GO-102004-1992. (US Departement of Energy), 2004.
- [55] M. Sakai. Studies of Isomerization of Unsaturated Carboxylic acids. III. Thermal Rearrangment of dimethyl methylsuccinate of dimethyl mesaconate. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50(5) :1232–1234, 1977.
- [56] B. E. Tate. Itaconic acid, itaconic esters, and related compounds. *High Polymers*, 24 :205–61, 1970.
- [57] R. Fittig, L. Batt, K. Bock, H. Salomon, and G. Wernher. Condensation of aldehydes and lactones with dibasic acids . *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 331 :151–96, 1904.
- [58] S. Dixon, H. Gregory, and L. F. Wiggins. Friedel-Crafts reaction with itaconic anhydride. 6-Phenyl-4-methyl-3-pyridazone. *J. Chem. Soc.*, pages 2139–42, 1949.
- [59] R. Fittig and W. Kohl. Oxidation of unsaturated dibasic acids . *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 305 :41–52, 1899.
- [60] N. R. Campbell and J. H. Hunt. Unsaturated lactones. Some esters of aconic and coumalic acids. . *Journal of the Chemical Society*, 6(11) :1176–9, 1947.
- [61] C. Knuh, A. Bavley, and W. A. Lazier. Reactions of thiols with unsaturated compounds. *J. Org. Chem.*, 19 :845–50, 1954.
- [62] S. Marvel, C. and H. Shepherd, Thomas. Polymerization reactions of itaconic acid and its derivatives. *J. Org. Chem.*, 24 :599–605, 1959.
- [63] S. Nagai and K. Yoshida. Polymerization of itaconic acid derivatives. III. Rate of polymerization of dialkyl itaconates. *Kobunshi Kagaku*, 17 :79–82, 1960.
- [64] D. Braun and I. A. A. El Sayed. Structure of itaconic acid polymers. *Makromol. Chem.*, 69 :100–121, 1966.
- [65] S. L. Tomic, J. M. Filipovic, J. S. Velickovic, L. Katsikas, and I. G. Popovic. The polymerization kinetics of lower dialkyl itaconates. *Macromol. Chem. Phys.*, 200(10) :2421–2427, 1999.
- [66] Y.-H. Wu, R. F. Feldkamp, J. R. Corrigan, and H. J. Rhodes. Pyrrolidines. II. 1-Substituted 3-pyrrolidinylmethyl esters of disubstituted acetic and glycolic acids. *J. Org. Chem.*, 26 :1524–8, 2008.
- [67] P. L. Paytash, E. Sparrow, and J. C. Gathe. Reaction of itaconic acid with primary mines. *J. Am. Chem. Soc.*, 72 :1415–16, 1950.
- [68] M. Lipp, F. Dallacker, and H.-G. Rey. Ueber additionen aromatischer aminoverbindungen an acrylsaure-methylester bzw. itaconsaure. *Chemische Berichte*, 91(10) :2239–2246, 1958.
- [69] K. Stosius and E. Philippi. Action of ammonia on the esters of citraconic, mesaconic and itaconic acids. *Monatshefte fuer Chemie*, 45 :457–70, 1925.
- [70] F. Felluga, G. Pitacco, M. Prodan, S. Pricl, M. Visintin, and E. Valentin. A chemoenzymatic approach to the synthesis of enantiomerically pure aza analogues of paraconic acid methyl ester and both enantiomers of methyl [beta]-proline. *Tetrahedron : Asymmetry*, 12(23) :3241–3249, 2001.

- [71] G. Beck, W. Bartmann, J. Knolle, and R. Helmut. 1-Pyrroline thiolactim ethers. (Hoechst A.-G.), 1982.
- [72] B. Rigo, D. Fasseur, N. Cherepy, and D. Couturier. Decarboxylation of pyroglutamic acids with P_2O_5/CH_3SO_3H : A general synthesis of 5-aryl-2-pyrrolidinones. *Tetrahedron Letters*, 30(50) :7057–7060, 1989.
- [73] C. M. Moody and D. W. Young. Stereospecific synthesis of 4-alkylglutamates and 4-alkylprolines. *Tetrahedron Letters*, 35(39) :7277–7280, 1994.
- [74] R. Bergmann and R. Gericke. Synthesis and antihypertensive activity of 4-(1,2-dihydro-2-oxo-1-pyridyl)-2H-1-benzopyrans and related compounds, new potassium channel activators. *J. Med. Chem.*, 33(2) :492–504, 1990.
- [75] E. Arvanitis, M. Motevalli, and P. B. Wyatt. Enantioselective synthesis of (S)-2-(Aminomethyl)butanedioic acid using chiral [beta]-alanine [alpha]-enolate equivalents. *Tetrahedron Letters*, 37(24) :4277–4280, 1996.
- [76] M. Morimoto, A. Yamakawa, H. Katagiri, and K. Sakai. Resolution of racemic 1-benzyl-5-oxo-3-pyrrolidinecarboxylic acid with enantiopure (S)-phenylalanine N-benzylamide via diastereomeric salt formation. *Tetrahedron : Asymmetry*, 18(24) :2869–2875, 2007.
- [77] H. C. Scarborough, J. L. Minielli, B. C. Lawes, Jr. Lobeck, W. G., J. R. Corrigan, and Y.-H. Wu. Pyrrolidines. V. 3-Pyrrolidinylmethylamines and quinoline derivatives. *J. Org. Chem.*, 26 :4955–9, 1961.
- [78] MEAD JOHNSON & COMPANY. New 1-substituted-3-pyrrolidylmethylamines and process for preparing same. MEAD JOHNSON & COMPANY, 1961.
- [79] R. Malachowski and W. Czornodola. Ueber Proben α,α,β -trisauren. *Chemische Berichte*, 68 :264, 1935.
- [80] R. J. Sysko and B. E. Tate. Salts of N-substituted 2-pyrrolidone-4-carboxylic acids as humectants. (Pfizer Inc., USA)., 1983.
- [81] J. S. Elliott, I. R. H. Crail, and B. T. Davis. Additives for hydraulic fluids and metal cleaning and pickling fluids. Castrol Ltd., 1973.
- [82] K. S. Nguyen, J. Breitenbach, A. Sanner, P. Hoessel, and S. Lang. Pyrrolidone group-containing polyamides and polyamide-polyesters. (BASF A.-G., Germany)., 1995.
- [83] A. Bavley, K. J. Brunings, C. J. Knuth, and A. E. Timreck. Plastic compositions containing N,N'-bi(4,4'-disubstituted 2-pyrrolidinones). US 2993021 19610718, 1961.
- [84] R. M. Barrett and E. R. Miller. Cationic thermosetting synthetic resins. British Industrial Plastics Ltd.- 3395130, 1968.
- [85] K. S. Nguyen. Polymere enthaltend Pyrrolidon-4-carbonsaeuregruppen und deren Verwendung. (BASF A.-G., Germany)., 2004.
- [86] T. M. Pyriadi. Monomers for cyclopolymerization. Synthesis of N-vinylitaconimide. *Bulletin of the College of Science, University of Baghdad*, 16(2) :275–86, 1975.
- [87] L. A. Arnold, A. Kosinski, E. Estebanze-Perpina, and R. K. Guy. Inhibitors of the interaction of thyroid hormone receptor and coactivators : Preliminary structure-activity relationships. *J. Med. Chem.*, 50(22) :5269–5280, 2007.
- [88] T. M. Pyriadi and A. S. Berzinji. Synthesis of phenol formaldehyde-containing pendant itaconamic, itaconimide and poly[N-(substituted) itaconimides] . *Designed Monomers and Polymers*, 6(1) :115–122, 2003.
- [89] M. Urzua, C. Sandoval, F. Gonzalez-Nilo, A. Leiva, L. Gargallo, and D. Radi. Blends containing amphiphilic polymers. V. Compatibilization of N-alkylitaconamic acid-co-styrene copolymers with interacting polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 102(3) :2512–2519, 2006.
- [90] W. Reppe. *Polyvinylpyrrolidon*. Weinheim, 1954.
- [91] S.-J. Chu, P.-S. Kuo, C. Chu, H.-Y. Hsu, and C.-T. Lin. Method for the production of N-vinyl-2-pyrrolidone by vinylation. US 5665889, 1996.
- [92] K.-C. Liu and P. D. Taylor. Process for the preparation of N-vinyl lactams. US 4873336, 1998.
- [93] J. L. Brice, J. E. Meerdink, and S. S. Stahl. Formation of Enamides via Palladium(II)-Catalyzed Vinyl Transfer from Vinyl Ethers to Nitrogen Nucleophiles. *Org. Lett.*, 6(11) :1845–1848, 2004.

- [94] Y. Shimasaki and H. Kanbe. Dealkoxylation catalysts and gas-phase preparation of N-vinylcarbamates from N-(1-alkoxyalkyl)carbamates by using the catalysts. Nippon Catalytic Chem. Ind., Japan; Nippon Shokubai Co. Ltd., 1996.
- [95] Y. Shimasaki, H. Yano, H. Sugiura, and H. Kambe. Development of a new production process for N-vinyl-2-pyrrolidone. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 81(4) :449–459, 2008.
- [96] M. Tanaka, M. Imai, M. Fujio, E. Sakamoto, M. Takahashi, Y. Eto-Kato, X. M. Wu, K. Funakoshi, K. Sakai, and H. Suemune. Concurrent Induction of Two Chiral Centers from Symmetrical 3,4-Disubstituted and 3,3,4-Trisubstituted 4-Pentenals Using Rh-Catalyzed Asymmetric Cyclizations. *J. Org. Chem.*, 65 :5806–5816, 2000.
- [97] F. Couty, G. Evano, M. Vargas-Sanchez, and G. Bouzas. Practical Asymmetric Preparation of Azetidine-2-carboxylic Acid. *J. Org. Chem.*, 70(22) :9028–9031, 2005.
- [98] H. Hoang, D. V. LaBarbera, K. A. Mohammed, C. M. Ireland, and E. B. Skibo. Synthesis and Biological Evaluation of Imidazoquinoxalinones, Imidazole Analogues of Pyrroloiminoquinone Marine Natural Products. *J. Med. Chem.*, 50(19) :4561–4571, 2007.
- [99] F. C. Schaefer, J. R. Dudley, and J. T. Thurston. Cyanuric chloride derivatives. VIII. Vinylamino-s-triazines. *J. Org. Chem.*, 73 :3004–3005, 1951.
- [100] D. S. Tarbell and D. P. Harnish. Cleavage of carbon-sulfur bond in divalent sulfur compounds. *Chem. Rev.*, 49(1) :1–90, 1951.
- [101] P. Kumar, E. J. Thomas, and D. Tray. 1,5-Stereocontrol in tin(IV) halide promoted reactions of 2-alkoxy-1-(2-tributylstannylethylidene)cyclohexanes with aldehydes. *Tetrahedron*, 63 :6287–6295, 2007.
- [102] K. C. Nicolaou, Y. Tang, A. F. Stepan, A. Li, and A. Montero. Total Synthesis and Antibacterial Properties of Carbaplatensimycin. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(48) :14850–14851, 2007.
- [103] S. S. Insaf and D. T. Witiak. Synthesis of All Distinct [alpha]-Methyl-Substituted Isomers of Amino Bis(2,2'-Ethanoic Acid) Diethyl Ester and Ethylene Diamine Tetraacetic Acid Tetraethyl Ester Scaffolds. *Tetrahedron*, 56(16) :2359–2367, 2000.
- [104] D. Albanese, C. Ghidoli, and M. Zenoni. Concise Synthesis of Vinylheterocycles through Elimination under Solventless Phase Transfer Catalysis Conditions. *Org. Process Res. Dev.*, 12(4) :736–739, 2008.
- [105] T. Kawabaa, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda. Highly efficient esterification of carboxylic acids with alcohols by montmorillonite-enwrapped titanium as a heterogeneous acid catalyst. *Tetrahedron Letters*, 44(51) :9205–9208, 2003.
- [106] R. C. Anand, V. Milhotra, and A. Milhotra. Selective esterification of nonconjugated carboxylic acids in the presence of conjugated or aromatic carboxylic acids under mild conditions. *Journal of Chemical Research, Synopses*, 6 :378–379, 1999.
- [107] K. F. W. Hekking, L. Lefort, A. H. M. de Vries, F. L. van Delft, H. E. Schoemaker, J. G. de Vries, and F. P. J. T. Rutjes. Synthesis of versatile building blocks through asymmetric hydrogenation of functionalized itaconic acid monoesters. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 350(1) :85–94, 2008.
- [108] A. R. Devi and S. Rajaram. An efficient and regiospecific esterification of dioic acids using PTSA. *Indian Journal of Chemistry, Section B : Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, 39B(4) :294–296, 2000.
- [109] R. N. Ram and N. K. Meher. A simple method for the preparation of monomethyl esters of dicarboxylic acids by selective esterification of the nonconjugated carboxyl group in the presence of an aromatic or conjugated carboxyl group. *Journal of Chemical Research, Synopses*, 6 :282–283, 2000.
- [110] X.-H. Hou, S.-T. Yu, and F.-S. Liu. Studies on synthesis of beta-monomethyl itaconate. *Qingdao Keji Daxue Xuebao (Ziran Kexueban)*, 26(3) :201–204, 2005.
- [111] E. H. White, R. H. McGirk, C. A. Aufdermarsh, and H. P. Tiwari. N-Alkyl-N-nitrosoamides. I. Methods of preparation. *J. Am. Chem. Soc.*, 77 :6008–6011, 1955.
- [112] P. L. Kumler and R. A. Dybas. Photochemical cyclizations. I. Preparation of benzo-(f)quinolines by photolysis of 2-stilbazole derivatives. *J. Org. Chem.*, 35 :125–131, 1970.
- [113] S. K. Davidsen, P. D. May, and J. B. Summers. Di-tert-butyl N-acylimidodicarbonates as isolable acylating agents : mild conversion of primary carboxamides to substituted amides. *J. Org. Chem.*, 56(18) :5482–5485, 1991.

- [114] B. J. Rawlings, P. B. Reese, S. E. Ramer, and J. C. Vederas. Comparison of fatty acid and polyketide biosynthesis : stereochemistry of cladosporin and oleic acid formation in *Cladosporium cladosporioides*. *J. Am. Chem. Soc.*, 111(9) :3382–3390, 1989.
- [115] W. J. Greenlee and E. D. Thorsett. Mild conversion of carboxamides and carboxylic acid hydrazides to acids and esters. *J. Org. Chem.*, 46(26) :5351–5353, 1981.
- [116] R. Clayton and C. A. Ramsden. Routes to N-vinyl-nitroimidazoles and N-vinyl-deazapurines . *European Polymer Journal*, 41(5) :701–705, 2004.
- [117] T . Baig, J. Jenck, and P. Kalck. Palladium-catalyzed direct amination of 2,3-dihydrofuran by morpholine . *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 21(3) :1552–3, 1992.
- [118] X. Cheng and K. K. Hii. Palladium-catalyzed addition of R_2NH to double bonds. Synthesis of α -amino tetrahydrofuran and pyran rings. *Tetrahedron*, 57(25) :5445–5450, 2001.
- [119] D. H. R. Barton and S. W. McCombie. A new method for the deoxygenation of secondary alcohols. *J. Chem. Soc., Perkin Transactions I.*, page 1571, 1975.
- [120] J. D. White and S. C. Jeffrey. Synthesis of the tricarbonyl subunit (C_8-C_{19} of rapamycin via tandem cahn rearrangement-oxidation. *J. Org. Chem.*, 61 :2600–2601, 1999.
- [121] A. Kutner. Preparation, Properties, and Polymerization of N-Vinyl-2-oxazolidinone. *J. Org. Chem.*, 26 :3495–3498, 1961.
- [122] C. G. Oberberger, H. Ringsdorf, and B. Avchen. Potential antiradiation agents. preparation and polymerization of s-vinyl-n-vinylthiocarbamides. *J. Org. Chem.*, 30 :3088–3092, 1965.
- [123] J. S. Krouwer and J. P. Richmond. Synthesis and reaction of enamine N-oxides. *J. Org. Chem.*, 43(12) :2464–2466, 1978.
- [124] Sigma Aldrich. Itaconate de diméthyle. <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR000246.PDF>, 2008.
- [125] Spectral Database for Organic Compounds. RMN 1H de l'itaconate de diéthyle. http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, 2008.
- [126] G. Szoellosi, K. Balazsik, and M. Bartok. Enantioselective hydrogenation of itaconic acid over cinchona alkaloid modified supported palladium catalyst. *Applied Catalysis A : General*, 319 :193–201, 2007.
- [127] chemicalbook.com. Point de fusion de l'itaconate de monométhyle. http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN.aspx?CBNumber=CB3213023, 2008.
- [128] P. A. Zoretic and F. Barcelos. Synthesis of 10-azaprostaglandin E1. *Tetrahedron Letters*, 18(6) :529–532, 1977.
- [129] F. Haaf, A. Sanner, and F. Straub. Polymers of N-vinylpyrrolidone : synthesis, characterization and uses. *Polymer Journal (Tokyo, Japan)*, 17(1) :143–52, 1985.
- [130] X. Lu, S. Gong, L. Meng, C. Li, S. Yang, and L. Zhang. Controllable synthesis of poly(N-vinylpyrrolidone) and its block copolymers by atom transfer radical polymerization. *Polymer*, 48(10) :2835–2842, 2007.
- [131] A. R. Devi and S. Rajaram. Controlled Radical Polymerization of N-vinylpyrrolidone by reversible addition-fragmentation chain transfert process . *Macromol. Symp.*, 229 :8–17, 2005.
- [132] S. Vijayasekaran, T. V. Chirila, and Y. Hong. Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone) hydrogels as vitreous substitutes : histopathological evaluation in the animal eye. *J. Biomater. Sci., Polymer Edition*, 7(8) :685–96, 1996.
- [133] S. H. Yoo, J. H. Kim, J. Y. Jho, J. Won, and Y. S. Kang. Influence of the addition of pvp on the morphology of asymmetric polyimide phase inversion membranes : effect of pvp molecular weight. *Journal of Membrane Science*, 236(1-2) :203–207, 2004.
- [134] H. Foltmann and A. Quadir. Polyvinylpyrrolidone (PVP) - one of the most widely used excipients in pharmaceuticals : an overview. *Drug Delivery Technology*, 8(6) :22, 24, 26–27, 2008.
- [135] Y. E. Kirsh. *Water soluble poly-N-vinylamides : synthesis and physicochemical properties*. John Wiley and Sons : Chinchester, U.K., 1998.
- [136] UN. *Liste recapitulative des produits dont la consommation ou la vente ont ete interdits, reglementaires ou qui ont ete retires du marche : Produits Pharmaceutiques* . United Nations Publications, 1998.

- [137] E. V. Hort and B. H. Waxman. Vinyl polymers, N-vinyl monomers and polymers. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, 3rd Ed., 23 :960–79, 1983.
- [138] G. Solecki. Implant textile adhesif de refection parietale, 2005.
- [139] Y. Kaneda, Y. Tsutsumi, Y. Yoshioka, H. Kamada, Y. Yamamoto, H. Kodaira, S.-I. Tsunoda, T. Okamoto, Y. Mukai, H. Shibata, S. Nakagawa, and T. Mayumi. The use of PVP as a polymeric carrier to improve the plasma half-life of drugs. *Biomaterials*, 25(16) :3259–3266, 2004.
- [140] A. S. Brar and R. Kumar. One- and two-dimensional NMR characterization of N-vinyl-2-pyrrolidone/methyl acrylate copolymers . *J. Polym. Sci., Part A : Polymer Chemistry*, 40(14) :2225–2236, 2002.
- [141] L. Luo, M. Ranger, D. G. Lessard, D. Le Garrec, S. Gori, J.-C. Leroux, S. Rimmer, and D. Smith. Novel Amphiphilic Diblock Copolymer of Low Molecular Weight Poly(N-vinylpyrrolidone)-block-poly(d,l-lactide) : Synthesis, Characterization, and Micellization . *Macromolecules*, 37(11) :4008–4013, 2004.
- [142] J. B. Kim, M. H. Jung, and K. H. Chang. Preparation of novel N-vinyl lactam derivatives and their polymers. Hyundai Electronics Industries Co., Ltd., S. Korea ; Korea Advanced Institute of Science and Technology, 1997.
- [143] W. He, K. E. Gonsalves, J. H. Pickett, and C. Halberstadt. Synthesis, Characterization, and Preliminary Biological Study of Poly(3-(tert-butoxycarbonyl)-N-vinyl-2-pyrrolidone). *Biomacromolecules*, 4(1) :75–79, 2003.
- [144] M. Bencini, E. Ranucci, P. Ferruti, C. Oldani, E. Licandro, and S. Maiorana. Synthesis of 3,3-Di(ethoxycarbonyl)-1-vinylpyrrolidin-2-one and Determination of Its Reactivity Ratios with 1-Vinylpyrrolidin-2-one. *Macromolecules*, 38(20) :8211–8219, 2005.
- [145] M. Bencini, Elisabetta Ranucci, Paolo Ferruti, and Amedea Manfredi. New Stimuli Responsive Poly(1-vinylpyrrolidin-2-one) Bearing Pendant Activated Disulfide Groups. *Macromolecular Rapid Communications*, 27(13) :1060–1066, 2006.
- [146] J. U. A. Engstroem and B. Helgee. Functional Beads of Polyvinylpyrrolidone : Promising Support Materials for Solid-Phase Synthesis. *Macromol. Chem. Phys.*, 207(6) :605–614, 2006.
- [147] J. U. A. Engstroem and B. Helgee. Hydrophilic Polymer Supports for Solid-Phase Synthesis ; Hydroxyl-Functional Beads of Poly(vinylpyrrolidone). *Journal of Combinatorial Chemistry*, 8(3) :355–360, 2006.
- [148] J. U. A. Engstroem, B. Helgee, S. D. Sung, and D. E. Bergbreiter. Novel Densely Alkylated Hydroxyl-Functional Polyvinylpyrrolidone Showing Phase-Selective Solubility. *Macromol. Chem. Phys.*, 207(12) :1062–1069, 2006.
- [149] J. U. A. Engstroem, L. J. Lindgren, and B. Helgee. Synthesis of Novel Monomers and Copolymers from 1-Vinylpyrrolidin-2-one : Attractive Materials for Drug Delivery Systems. *Macromol. Chem. Phys.*, 207(5) :536–544, 2006.
- [150] L. A. White, S. Janson, C. E. Hoyle, and L. J. Mathias. Synthesis of 3-alkylated-1-vinyl-2-pyrrolidones and preliminary kinetic studies of their photopolymerizations. *Polymer*, 40(23) :6597–6605, 1999.
- [151] L. A. White, C. E. Hoyle, S. Jonsson, and L. J. Mathias. Bulk free-radical photopolymerizations of 1-vinyl-2-pyrrolidinone and its derivatives. *J. Polym. Sci., Part A : Polymer Chemistry*, 40(5) :694–706, 2002.
- [152] C. Baldoli, C. Oldani, S. Maiorana, P. Ferruti, E. Ranucci, M. Bencini, and A. Contini. Ferrocene derivatives supported on poly(n-vinylpyrrolidin-2-one) (pvp) : Synthesis of new water-soluble electrochemically active probes for biomolecules. *Journal of Organometallic Chemistry*, 692(6) :1363 – 1371, 2007.
- [153] T. Alfrey, J. J. Bohrer, and H. Mark. *Copolymerization*. Interscience New York, 1952.
- [154] F. R. Mayo and F. M. Lewis. Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization ; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate . *J. Am. Chem. Soc.*, 66(9) :1594–1601, 1944.
- [155] A. F. M. Barton. *Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*. CRC Press : Boca Raton, FL., 1983.
- [156] A. F. M. Barton. *Handbook of polymer-Liquid interaction Parameters and Solubility Parameters*. CRC Press : Boca Raton, FL., 1990.

- [157] C. M. Hansen. *Hansen Solubility Parameters : A Users's Handbook, Second Edition*. CRC Press, 2007.
- [158] C. M. Hansen. Universality of the solubility parameter. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 8(1) :2–11, 1969.
- [159] D. W. van Krevelen and P. J. Hoftyzer. *Properties of Polymers : Their Estimation and Correlation with Chemical Structure*. 2nd ed. Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [160] E. Stefanis and C. Panayiotou. Prediction of Hansen Solubility Parameters with a New Group-contribution Method. *Int. J. Thermophys.*, 29(2) :568–585, 2008.
- [161] J. W. Gibbs. *The collected works of J. W. Gibbs vol. I*. Longmans Green, London, 1928.
- [162] M. J. Rosen. *Surfactant and Interfacial Phenomena*. Wiley : New York, Interscience Pub., 1978.
- [163] T. T. Chau. A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces. *Minerals Engineering*, 22 :213–219, 2009.
- [164] C.J. Van Oss and R.J. Good. Hydrogen bonding, interfacial tension and the aqueous solubility of organic compounds. *J. Disp. Sci. Technol.*, 17(4) :433–449, 1996.
- [165] Loïc Pichanavnt. *Design, synthèse et réactivité de monomères issus de ressources renouvelables pour la polymérisation radicalaire*. PhD thesis, Université de Reims, Champagne-Ardenne, 2009.
- [166] M. Stach, I. Lack, D. Chorvt, Jr. M. Buback, P. Hesse, R. A. Hutchinson, and L. Tang. Propagation Rate Coefficient for Radical Polymerization of N-Vinyl Pyrrolidone in Aqueous Solution Obtained by PLP-SEC. *Macromolecules*, 41 :5174–5185, 2008.
- [167] E.t Senogles and R. A. Thomas. The kinetics and mechanism of the acid-catalysed hydrolysis of NVP. *J. Chem. Soc. Perkin II*, pages 825 – 828, 1980.
- [168] M. Fineman and S. D. Ross. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization. *J. Polym. Sci.*, 5 :259, 1950.
- [169] D. C. Cullum. Surfactant types ; classification, identification, separation. *Introd. Surfactant Anal.*, pages 17–41, 1994.
- [170] M. In, V. Bec, O. Aguerre-Chariol, and R. Zana. Quaternary ammonium bromide surfactant oligomers in aqueous solution. Self-association and microstructure. *Langmuir*, 16(1) :141–148, 2000.
- [171] U. P. Strauss and E. G. Jackson. Polysoaps. I. Viscosity and solubilization studies on an n-dodecyl bromide addition compound of poly-2-vinylpyridine. *J. Polym. Sci.*, 6(5) :649–659, 1951.
- [172] E. G. Jackson and U. P. Strauss. Polysoaps. II. Effect of added hydrocarbon on reduced viscosity of an n-dodecyl bromide addition compound of poly-2-vinylpyridine. *J. Polym. Sci.*, 7(5) :473–484, 1951.
- [173] A. Laschewsky. Molecular concepts, self-organization and properties of polysoaps. *Advances in Polymer Science*, 124 :1–86, 1995.
- [174] W. C. Preston. Some correlation principles of detergent action. *J. Phys. Chem.*, 52 :84–97, 1982.
- [175] P. G. De Gennes and C. Taupin. Microemulsions and the flexibility of oil/water interfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 86(13) :2294–2304, 1982.
- [176] X. Auvray, T. Perche, C. Petipas, R. Anthore, M. J. Marti, I. Rico, and A. Lattes. Influence of solvent headgroup interactions on the formation of lyotropic liquid crystal phases of surfactants in water and non-aqueous protic and aprotic solvent. *Langmuir*, 8 :2671–2679, 1992.
- [177] A. Chattopadhyay and E. London. Fluorometric determination of critical micelle concentration avoiding interference of detergent charge. *Analytical Biochemistry*, 139 :408–412, 1984.
- [178] F. M. Menger and C. E. Portnoy. Chemistry of reactions proceeding inside molecular aggregates. *J. Am. Chem. Soc.*, 89(18) :4698–4703, 1967.
- [179] H. B. Klevens. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 30 :30, 1953.
- [180] M. J. Schick and P. Becher. *Nonionic surfactants, vol. 1, Surfactant Science Series*. Marcel Dekker, 1966.
- [181] C. Landreat. *Glycosidation des pentoses sans solvant. Application à la synthèse de tensioactifs glycosidiques à partir de co-produits agricoles*. Thèse de l'Université Champagne-Ardenne, 1996.
- [182] K. Deboudt, M. Delporte, and C. Loucheux. Copolymers of N-vinyl-2-pyrrolidone and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate, 3. Viscosity of quaternized copolymers in aqueous solution. *Macromol. Chem. Phys.*, 196(1) :303–314, 1995.

- [183] W. Jaeger, J. Bohrisch, and A. Laschewsky. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms-Synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes . *Prog. Polym. Sci.*, 35(5) :511–577, 2010.
- [184] P. Hennaux and A. Laschewsky. Novel nonionic surfactants based on sulfoxides. 2. Homo- and copolymers. *Colloid Polymer Science*, 281 :807–814, 2003.
- [185] L. Y. Qiu and M. Q. Yan. Constructing doxorubicin-loaded polymeric micelles through amphiphilic graft polyphosphazenes containing ethyl tryptophan and PEG segments. *Acta Biomaterialia*, 5 :2132–2141, 2009.
- [186] Y.-N. Xue, J.-T. Huang, Z.-Z. nad Zhang, M. Liu, M. Zhang, S.-W. Huang, and R.-X. Zhuo. Synthesis and self-assembly of amphiphilic poly(acrylic acid-b-DL-lactide) to form micelles for pH-responsive drug delivery. *Polymer*, 50 :3706–3713, 2009.
- [187] M. Liu, Z. Fu, Q. Wnaga, J. Xu, and Z. Fan. Study of amphiphilic poly(1-dodecene-co-paramethylstyrene)-graft -poly(ethylene glycol). Part II : Preparation and micellization behavior of the amphiphilic copolymers. *European Polymer Journal*, 4 :4122–4128, 2008.
- [188] F. Bian, L. Jia, W. Yu, and M. Liu. Self-assembled micelles of N-phthaloylchitosan-g-polyvinylpyrrolidone for drug delivery. *Carbohydr. Polym.*, 76 :454–459, 2009.
- [189] G. Crini, P.-M. Badot, and E. Guibal. *Chitine et Chitosane. Du biopolymères à l'application*. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2009.
- [190] V. K. Mourya and N. I. Inamdar. Chitosan-modifications and applications : Opportunities galore. *Reactive Functional Polymers*, 2008.
- [191] W. Pasanphan and S. Chirachanchai. Polyethylene film surface functionalized with chitosan via x-ray irradiation in aqueous system : An approach to induce copper(ii) ion adsorptivity on pe. *Report prepared for the US department of Energy, Washington D.C.*, 68(8) :1231–1238, 2008.
- [192] S. Mishra and T. Rai. Morphology and fonctionnal properties of corn, potato and tapioca starches. *Food Hydrocolloids*, 20(5) :557–566, 2006.
- [193] A. buléon, P. Colonna, V. Planchot, and S. Ball. Starch granules : structure and biosynthesis. *Biologica Macromolcules*, 23 :85–112, 1998.
- [194] E. Bertoft. Investigation of the fine structure of alpha-dextrins derived from amylopectin and their relation to the structure of waxy-maize starch. *Carbohydrate Research*, 212 :229–244, 1991.
- [195] S. Kalambur and S. S. H. Rizvi. Biodegradable and functionally superior starch-polyester nanocomposites from reactive extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.*, 96 :1072–1082, 2004.
- [196] P. J. Frazier, P. Richmond, and A. M. Donald. *Strach structure and functionality*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1997.
- [197] R. L. Shogren. Effect of moisture content on the melting and susequent physicia aging of corn starch. *Carbohydr. Polym.*, 19(2) :83–90, 1992.
- [198] P. M. F Forssell, J. M. Mikkilae, G. K. Moates, and R. Parker. Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. *Carbohydr. Polym.*, 34 :275–282, 1997.
- [199] A.L. Da Roz, A. J. F. Carvalho, A. Gandini, and A. A. S. Curvelo. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydr. Polym.*, 63 :417–424, 2006.
- [200] C. Tristao de Andrade and R. C. Rocha de Souza. BR Pat. 2002000174, 2004.
- [201] H. Wang, X. Sun, and P. Seib. Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 82 :1761–1767, 2001.
- [202] R. L. Shogren, C. L. Swanson, and A. R. Thompson. Extrudates of cornstarch with urea and glycols : structure/mecanical property relations. *Starch/Stärke*, 44(9) :83–90, 1992.
- [203] A. Barrett, G. Kaletunc, S. Rosenburg, and K. Breslauer. Effect of sucrose on the structure, mechanical strength and thermal properties of corn extrudates. *Carbohydr. Polym.*, 26 :261–269, 1995.
- [204] T. M. Stein and R. V. Greene. Amino acids as plasticizers for starch-based plastics. *Starch/Stärke*, 49 :245–2493, 1997.
- [205] H. Dia, P. R. Chang, J. Yu, and X. Ma. N,N-Bis(2-hydroxyethyl)formamide as a New Plasticizer for Thermoplastic Starch. *Starch/Staerke*, 60 :676–684, 2008.

- [206] F. X. Ma and J. G. Yu. Formamide as the plasticizer for thermoplastic starch. *J. Appl. Polym. Sci.*, 93 :1769–1773, 2004.
- [207] J. H. Yang, X. Yu, and F. Ma. Preparation of a novel thermoplastic starch material using ethylenebisformamide as the plasticizer. *Starch/Stärke*, 58 :330–337, 2006.
- [208] L. Godbillot, P. Dole, C. Joly, B. Roge, and M. Mathlouthi. Analysis of water binding in starch plasticized films. *Journal of Food Science*, 96(3) :380–386, 2006.
- [209] D. Lourdin, H. Bozit, and P. Colonna. Antiplasticization in starch/glycerol films? *J. Appl. Polym. Sci.*, 63(8) :1047–1057, 1997.
- [210] A. Rendlav-Westling, M. Stading, and P. Hermansson. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydr. Polym.*, 36(2/3) :217–224, 1998.
- [211] P. Myllyerinen, A. Buléon, R. Lahtinen, and P. Forsell. The crystallinity of amylose and amylopectin films. *Carbohydr. Polym.*, 48(1) :41–48, 2002.
- [212] M. N. Angles and A. Dufresne. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposite materials. 2. Mechanical behavior. *Macromolecules*, 34(9) :2921–2931, 2001.
- [213] I. Tomka. A thermoplastically processable starch and a process for making it. WO9005161, 1999.
- [214] Y. Lin, H. E. Huff, M. H. Parsons, E. Iannotti, and F. Hsieh. Mechanical properties of extruded high amylose starch for loose-fill packaging material. *Food Science and Technology*, 28(2) :163–168, 1995.
- [215] K. Poutanen and P. Forsell. Modification of starch properties with plasticizers. *Trends in Polymer Science*, 4(4) :128–132, 1996.
- [216] N. Follain, C. Joly, P. Dole, and C. Bliard. Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis. *J. Appl. Polym. Sci.*, 97 :1783–1794, 2005.
- [217] N. Gontard, S. Guibert, and J. L. Cuq. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, 58(1) :206–211, 1993.
- [218] J. J. G. van Soest and N. Knoren. Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets. *J. Appl. Polym. Sci.*, 64(7) :1411–1422, 1997.
- [219] P. M. Forsell, S. H. D. Hullman, P. J. Myllärinen, G. K. Moates, and R. Parker. Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. *Carbohydr. Polym.*, 39(1) :43–51, 1999.
- [220] J. J. G. Van Soest, S. H. D. Hullman, D. De Wit, and J. F. G. Vliegenhart. Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydr. Polym.*, 29(3) :225–232, 1996.
- [221] P. D. Orford, R. Parker, S. G. Ring, and A. C. Schmidt. Effects of water as a diluent on the glass transition behaviour of malto-oligosaccharides, amylose and amylopectin. *International Journal of Macromolecules*, 11(2), 1989.
- [222] L. Avérous. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch : a review. *J. Macromol. Sci.-Part C, Polymer Reviews*, 44(3) :231–274, 2004.
- [223] A. Cukalovic and C. V. Stevens. Feasibility of production methods for succinic acid derivatives : a marriage of renewable resources and chemical technology. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2(6) :505–529, 2008.
- [224] J. van Haveren, E. L. Scott, and J. Sanders. Bulk chemicals from biomass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2(1) :41–57, 2008.
- [225] H. Pranamuda, T. Tokiwa, and H. Tanaka. Microbial Degradation of an Aliphatic Polyester with a High Melting Point, Poly(Tetramethylene Succinate). *Appl. Environ. Microbiol.*, 61(5) :1828–1832, 1996.
- [226] J.-H. Zhao, X.-Q. Wang, J. Zeng, G. Yang, F.-H. Shi, and Q. Yan. Biodegradation of Poly(Butylene Succinate) in Compost. *J. Appl. Polym. Sci.*, 97(6) :2273–2278, 1995.
- [227] G. Ozkoc and S. Kemalglu. Morphology, biodegradability, mechanical, and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA. *J. Appl. Polym. Sci.*, 114(4) :2481–2487, 2009.
- [228] K. L. Harrison and M. J. Jenkins. The effect of crystallinity and water absorption on the dynamic relaxation behaviour of polycaprolactone. *Polymer Int.*, 53 :1298–1304, 2004.
- [229] K. Sudesh, H. Abe, and Y. Doi. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates : biological polyesters. *Prog. Polym. Sci.*, 25 :1503–1555, 2000.

- [230] S. Mohanty and S. K. Nayak. Aromatic-Aliphatic Poly(butylene adipate-coterephthalate) Bionanocomposite : Influence of Organic Modification on Structure and Properties. *Polymer Composites*, 31(7) :1194–1204, 2010.
- [231] X. Huang, C. Li, W. Zhu, D. Zhang, G. u Guan, and Y. Xiao. Réactivité interfaciale et morphologie de mélanges réactifs. *Polym. Adv. Tech.*, early view, 2009.
- [232] D. R. Ishioka, E. Kitakuni, and Y. Ichikawa. Biopolymers. *Eds. Wiley-VCH : Weinheim*, 4 :275, 2002.
- [233] W. H. Carothers. Polymerization. *Chem. Rev.*, 8 :353–426, 1931.
- [234] L. Zheng, C. Lia, W. Huangb, X. Huanga, D. Zhanga, G. Guana, Y. n Xiaoa, and D. Wang. Synthesis of high-impact biodegradable multiblock copolymers comprising of poly(butylene succinate) and poly(1,2-propylene succinate) with hexamethylene diisocyanate as chain extender. *Polym. Adv. Tech.*, pages 1–15, 2009.
- [235] T. Mizukoshi. Bionolle-Approach to the more environmentally - friendly green plastics. *In ICTABP2 Hangzhou, China*, page 123, 2006.
- [236] S. Kato, T. Tsukuhara, M. Kishimoto, and I. Nagaya. Development of green sustainable plastic (GS Pla). *In ICTABP2 ; Hangzhou, China*, page 96, 2006.
- [237] N. Shitani and S. Kato. Green sustainable plastic (GS Pla) and GS Pla-degrading enzyme from fungus. *In GSC-AON ; Tokyo, Japan*, 2007.
- [238] R. B. Maliger, S. A. McGlashan, P. J. Halley, and Matthew L. G. Compatibilization of starch-polyester blends using reactive extrusion. *Polym. Eng. Sci.*, 27 :248–263, 2006.
- [239] C. Fringant, J. Desbrières, and M. Rinaudo. Physical properties of acetylated starch-based materials : relation with their molecular characteristics. *Polymer*, 37(13) :2663–267, 1996.
- [240] L. Avérous and N. Boquillon. Biocomposites based on plasticized starch : thermal and mechanical behaviors. *Carbohydr. Polym.*, 56(2) :111–112, 2004.
- [241] L. Avérous, C. Fringant, and L. Moro. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer*, 42(15) :6571–6578, 2001.
- [242] H. R. Fischer and S. Fischer. Biodegradable thermoplastic material. WO O1/68762, 2001.
- [243] P.J. Flory. Thermodynamics of dilute solution of high polymers. *J. Chem. Phys.*, 13 :453–465, 1945.
- [244] J. H. Hildebrand. *The Solubility of Non-Electrolytes*. New York : Reinhold, 1936.
- [245] A. Wakker and M. A. Van Dijk. Predicting polymer blend miscibility : dispersive versus specific interactions. *Polym. Networks Blends*, 2(3) :123–133, 1992.
- [246] C. M. Hansen and A. L. Smith. Using Hansen solubility parameters to correlate solubility of C60 fullerene in organic solvents and in polymerisation. *Carbon*, 42 :1591–1597, 2004.
- [247] A. Agrawal, A. D. Saran, S. S. Rath, and A. Khanna. Constrained nonlinear optimization for solubility parameters of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid)- validation and comparison. *Polymer*, 45 :8603–8612, 2004.
- [248] C. Bordes, V. Freville, P. Marote, J. Y. Gauvrit, S. Briancon, and P. Lanteri. Determination of polycaprolactone solubility parameters : Application to solvent substitution in a microcapsulation process. *International Journal of Pharmaceutics*, 383 :236–243, 2010.
- [249] M. Imaizumi, T. Nagata, Y. Goto, Y. Okino, T. Takahashi, and K. Koyama. Solubility parameters of biodegradable polymers from turbidimetric titrations. *Kobunshi Ronbunshu*, 62(9) :9, 2005.
- [250] R. L. Shogren and J. W. Lawton. Enhanced water resistance of starch based materials. US 5756194, 1998.
- [251] C. J. Nelson, G. N. Avgeropoulos, F. C. Weisser, and G. G. A. Boehm. Polymerization of itaconic acid derivatives. III. Rate of polymerization of dialkyl itaconates. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 60-61 :49, 1977.
- [252] J. K. Lee and C. D. Han. Evolution of a dispersed morphology from a co-continuous morphology in immiscible polymer blends. *Polymer*, 40 :2521–2536, 1999.
- [253] R. C. Willemse, A. Speijer, A. E. Langeraar, and A.P. De Boer. Tensile moduli of co-continuous polymer blends. *Polymer*, 40(24) :6645–6650, 1999.
- [254] W. E. A. Davies. The elastic constants of two-phase composite material. *Journal of Physics, D-Applied Physics*, 4(8) :1176–1181, 1971.

- [255] M. Takayanagi, S. Uemura, and S. Minamio. Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer. *J. Polym. Sci., Part C*, 5 :113–122, 1964.
- [256] M. Takayanagi, K. Imida, and T. Kajiyama. Mechanical properties and fine structure of drawn polymer. *J. Polym. Sci., Part C*, 15 :263–281, 1966.
- [257] J. M. Gordon, G. B. Rouse, J. H. Gibbs, and W. M. Risen. The composition dependence of glass transition properties. *J. Chem. Phys.*, 66(11) :4971–4976, 1977.
- [258] O. Myllymäki, P. Myllärinen, P. Forsell, T. Suortti, K. Lähteenkorva, R. Ahvenainen, and K. Poutanen. Mechanical and permeability properties of biodegradable extruded starch/polycaprolactone films. *Packag. Technol. Sc.*, 11 :265–274, 1998.
- [259] L. Avérous, N. Fauconnier, L. Moro, and C. Fringant. Blends of thermoplastic starch and polyesters/amides : processing and properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 76(7) :1117–1128, 2000.
- [260] E. Schwach and L. Averous. Starch-based biodegradable lents : morphology and interface properties. *Polymer International*, 53(12) :2115–2124, 2004.
- [261] L. Avérous and C. Fringant. Association between plasticized starch and polyester : processing and performances of injected biodegradable systems. *Polym. Eng. Sci.*, 41(5) :727–734, 2001.
- [262] O. Martin and L. Averous. Poly(lactic acid) : plasticization and properties of biodegradable multi-phase systems. *Polymer*, 42(14) :6207–6219, 2001.
- [263] E. D. Flores, M. Funabashi, and M. Kunioka. Mechanical Properties and Biomass Carbon Ratios of Poly(butylene succinate) Composites Filled with Starch and Cellulose Filler Using Furfural as Plasticizer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 112(6) :3410–3417, 2009.
- [264] D. H. S. Ramkumar, M. Bhattacharchy, and D. Zhang. High shear and transient viscosity of starch and maleated ethylene vinyl acetate copolymer blends. *Polym. Network Blends*, 7(2) :51–59, 1997.
- [265] D. J. Lohse and S. Datta. *Polymeric materials encyclopedia*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1996.
- [266] G.H. Hu. Réactivité interfaciale et morphologie de mélanges réactifs. *Lettre des Sciences Chimiques.*, 66, 1998.
- [267] M. Avella and M. E. Errico. Preparation of PHBV/starch blends by reactive blending and their characterization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 77 :232–236, 2000.
- [268] M. Avella, M. E. Errico, R. Rimedio, and P. Sadocco. Preparation of biodegradable polyesters/high-amylose-starch composites by reactive blending and their characterization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 83 :1432–1442, 2002.
- [269] C.L. Jun. Reactive blending of biodegradable polymers : PLA and starch. *J. Polym. Env.*, 8(1) :33–37, 2000.
- [270] H. Wang, X. Sun, and P. Seib. Mechanical properties of poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 84 :1257–1262, 2002.
- [271] H. Wang, X. Sun, and P. Seib. Effects of starch moisture on properties of wheat starch/poly(lactic acid) blend containing methylenediphenyl diisocyanate. *J. Polym. Env.*, 10(4) :133–138, 2002.
- [272] K. Hiltunen, J. V. Seppälä, and M. Härkönen. Lactic acid based poly(ester-urethanes) : use of hydroxyl terminated prepolymer in urethane synthesis. *J. Appl. Polym. Sci.*, 63 :1091–1100, 1997.
- [273] P. Dubois and R. Narayan. Biodegradable compositions by reactive processing of aliphatic polyester/polysaccharide blends. *Macromol. Symp.*, 198 :233–243, 2003.
- [274] R. Santayanon and J. Wootthikanokkhan. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of starch-blended polyester polyuréthane. *Carbohydr. Polym.*, 1 :17–24, 2003.
- [275] E. J. Choi, C. H. Kim, and J. K. Park. Synthesis and characterization of starch-g-polycaprolactone copolymer. *Macromolecules.*, 32 :7402–7408, 1999.
- [276] E. J. Choi, C. H. Kim, and J. K. Park. Structure-property relationship in PCL/starch blend compatibilized with starch-g-PCL copolymer. *J. Polym. Sci., Part B : Polymer Physics*, 37 :2430–2438, 1999.
- [277] P. Dubois, M. Krishnan, and R. Narayan. Aliphatic polyester-grafted starch-like polysaccharides by ring-opening polymerization. *Polymer*, 40 :3091–3100, 1999.
- [278] D. Rutot, P. Degée, R. Narayan, and P. Dubois. Aliphatic polyester-grafted starch composites by in situ ring opening polymerization. *Comp. Interf.*, 7(3) :215–225, 2000.

-
- [279] E. Duquesne, D. Rutot, P. Degée, and P. Dubois. Synthesis and characterization of compatibilized poly(ϵ -caprolactone)/granular starch composites. *Macromol. Symp.*, 175 :33–43, 2001.
- [280] L. Chen, X. Qiu, Z. Xie, Z. Hong, J. Sun, X. Chen, and X. Jinging. Poly(l-lactide)/starch blends compatibilized with poly(l-lactide)-g-starch copolymer. *Carbohydr. Polym.*, 65(1) :75–80, 2006.
- [281] E. Landreau, L. Tighzet, C. Bliard, F. Berzin, and Catherine Lacoste. Morphologies and properties of plasticized starch/polyamide compatibilized blends. *European Polymer Journal*, 45 :2606–2618, 2009.
- [282] D. Wang, T. Imae, and M. Miki. Reprint of « Fluorescence emission from PAMAM and PPI dendrimers ». *Journal of Colloid and Interface Science*, 312(1) :8–13, 2007.
- [283] L. Porcar, Y. Liu, R. Verduzco, K. Hong, P. D. Butler, L. J. Magid, G. S. Smith, and W.-R. Chen. Structural Investigation of PAMAM Dendrimers in Aqueous Solutions Using Small-Angle Neutron Scattering : Effect of Generation. *J. Phys. Chem., Part B*, 112(47) :14772–14778, 2008.

And last but not least...

Je tiens à saluer toutes les personnes qui m'ont accompagnées durant cette thèse. Ces trois années n'ont non seulement été riches en échanges scientifiques, mais également en discussions philosophiques, en activités sportives, en sorties et en rencontres au laboratoire et en dehors.

Je remercie chaleureusement tous mes amis et co-doctorants rémois :

Merci à toi Jean, pour nos échanges au quotidien, les vendredis devant ta colonne, ma mezzanine réservée, le lancement de soirées et tes retours à Reims. Nous aurons passé ce temps en vieux couple chamailleur et complice et je suis contente de te retrouver bientôt dans notre nouvel environnement de travail et en dehors.

Merci Nicoia, pour tes remarques percutantes et corrosives, ta finesse d'esprit et ton empathie à certaines heures... Je te remercie également pour tes encouragements, tes corrections de la thèse et ton existence en tant que deuxième rescapé du group.

Merci Leslie, pour la touche féminine que tu as su apporter à notre environnement masculin, le logis, toutes ces danses que tu nous auras apprises et pour ta bonne humeur générale.

Merci Pierrot, pour tes imitations, le logis également, tes fanfaronnades, l'initiation au catch et merci d'avoir aimé la nourriture à Nürnberg.

Merci Fabien, pour ta présence sereine, ta gentillesse et nos échanges sur notre futur. Je te contacterai dès que je lance ma boîte...

Je tiens également à remercier les anciens : les inséparables Marie et Emilie, pour le fitness, vos rires et les coups de gueule ; Kiki, pour son art de la polémique qui a animé notre labo ; Philippe, mon français allemand qui sait résoudre tous les problèmes et ennuis avec une recherche Google ; Niconein, pour sa dextérité et sa finesse d'expression, Antoine, pour savoir porter l'agrégation avec classe et pour avoir plus d'une fois fait la navette ; Caro, pour son dynamisme qui fait croire que les surhumains existent ; Djé, pour ses taquineries, son évaluation de la situation et sa capacité à relativiser les choses ; Ben, pour le caps et la polaire orange et Jean-Luc, pour être sa présence rassurante.

Mes remerciements vont également à Mickael, pour son aide avec Latex ; Guillaume, pour ses encouragements ; Loïc, pour son aide au labo ; Florent, pour son art de tomber au beach-volley ; Anne, pour son efficacité ; Hanaa, pour nos discussions ; Bertrand, pour sa gentillesse, Bernardou pour son dynamisme basque. Merci à Ali, Anas, Aurélien, Claire, Dhriti, Florian, Hélène, Manu, M'hamed, Rabih, Seb, Sonia, Sophie, Sylvain etc.

Merci à vous tous pour le chariot, votre aide verbale lors de mes réparations de vélo, le « SATAN L'HABITE », l'alpinisme, Discobitch, l'à p... et tout le reste.

Je tiens à exprimer ma fierté d'avoir fait partie des « fous de la course ». Merci à AgathePower, Jaja, Arnaud, Geoffrey, Jerem, Max, Fabien, Pédro, Nathalie, Sandra, Stéphane, Dédé, Estelle, Lucile, Bruno, Alex, Karen, Laurence, Loïc et tous les autres. Je vous remercie pour la bonne ambiance, les discussions, les pots et les courses partagées. Ces moments m'ont permis de décompresser à côté du travail et de me découvrir de nouvelles capacités.

Je salue également mes amis Agnieszka, Caro, Delphine, Erwan, Julie, Kamel, Lucie, Mathieu, Sandrine, Seb et Sophie. Merci pour m'avoir changé les idées, les discussions et pour être présents.

Wie Ottokar sagt : « Weil ich nun die Gelegenheit hatte diesen Aufsatz zu schreiben, möchte ich mich noch einmal bei Allen bedanken, die mir in meinem Leben geholfen haben. Bei meinem Vater für meine Erzeugung, bei meiner Mutter für meine Geburt und bei meiner Schwester für ihre Existenz überhaupt. » Ich danke euch für eure bedingungslose Unterstützung, die Freiheit, die ihr mir gelassen habt und den Glauben, den ihr in mich habt. Ihr habt mir das Beste gegeben, was ein Kind von seinen Eltern erwarten kann : « Wurzeln zum wachsen und Flügel zum fliegen ». Ich danke dir Alice, für unsere Verbundenheit und deine Besuche.

Mein Dank geht auch an meine Großeltern, die sich immer für diese Arbeit interessiert haben und an Jan, der schon früh mein Interesse an der Wissenschaft geweckt hat und mich zu Latex beraten hat.

Enfin, je te remercie toi Jérémy, pour ta vision sur les chercheurs, les tubes à essai et les becs bunsen, pour l'intérêt que tu portes à mon travail, pour ton soutien inconditionnel, tes encouragements et ton amour.

Résumé

L'acide itaconique (AI), produit par fermentation des hexoses, est un synthon renouvelable intéressant, présentant la double fonctionnalité acrylique et diacide. Notamment, il réagit avec les amines primaires pour donner des pyrrolidones fonctionnalisées en position 4 par un groupement carboxyle ou, partant du diester méthylique, par un groupement méthoxycarboxyle. L'objectif de cette thèse a consisté à synthétiser des monomères à motifs pyrrolidones pour les engager dans des polymérisations radicalaires ou des polycondensations.

La 4-méthoxycarbonyl-1-vinylpyrrolidone (MCVP) a été synthétisée. Sa polymérisation et sa copolymérisation avec divers comonomères, par voie radicalaire amorcée thermiquement ou photochimiquement, ont été étudiées. Les polymères obtenus sont solubles dans des solvants polaires, et leurs propriétés peuvent être modulées par aminolyse de la fonction carboxylique. Notamment, des polymères amphiphiles ont été obtenus et leurs propriétés physico-chimiques mesurées.

La condensation de l'AI avec des diamines a permis d'accéder à des diacides de type bis(pyrrolidones) avec des espaceurs variables, qui ont été engagés dans des polycondensations avec des diols ou des diamines. Divers polycondensats ont ainsi été étudiés et considérés comme compatibilisants susceptibles d'améliorer les propriétés d'alliages amidon plastifié (TPS)/poly(butylène succinate) (PBS).

Mots-clés : Acide itaconique, Pyrrolidones, Polymérisation radicalaire, *N*-vinylpyrrolidone, Polycondensation, Amidon, PBS.

Abstract

Itaconic acid, produced by fermentation from hexoses, is an interesting renewable building block presenting the double functionality of an acrylic- and a dicarbonic organic acid. Thus, itaconic acid reacts with primary amines in a Michael addition-cyclocondensation sequence to give pyrrolidones functionalized at the 4-position. The aim of this work is to synthesize monomers with pyrrolidone motifs, which will undergo radical polymerization reactions and polycondensation.

The 4-methoxycarbonyl-1-vinylpyrrolidone (MCVP) has been synthesized. Its radical polymerization and copolymerization with different comonomers, by thermal or photochemical initiation in solution has been studied. The obtained polymers are soluble in polar solvents and their properties could be modulated by aminolysis of the carboxylic function.

By condensation of itaconic acid with diamines we obtained bis(pyrrolidone)-type diacids with alkyldiene spacers of variable size. Those have been used in polycondensation reactions with various diamines and diols. Diverse polycondensates have been studied as a potential compatibilizer of a plasticized starch (TPS)/ polybutadiene succinate (PBS) blend.

Keywords : Itaconic acid, Pyrrolidones, Radical polymerization, *N*-vinylpyrrolidone, Polycondensation, Starch, PBS.