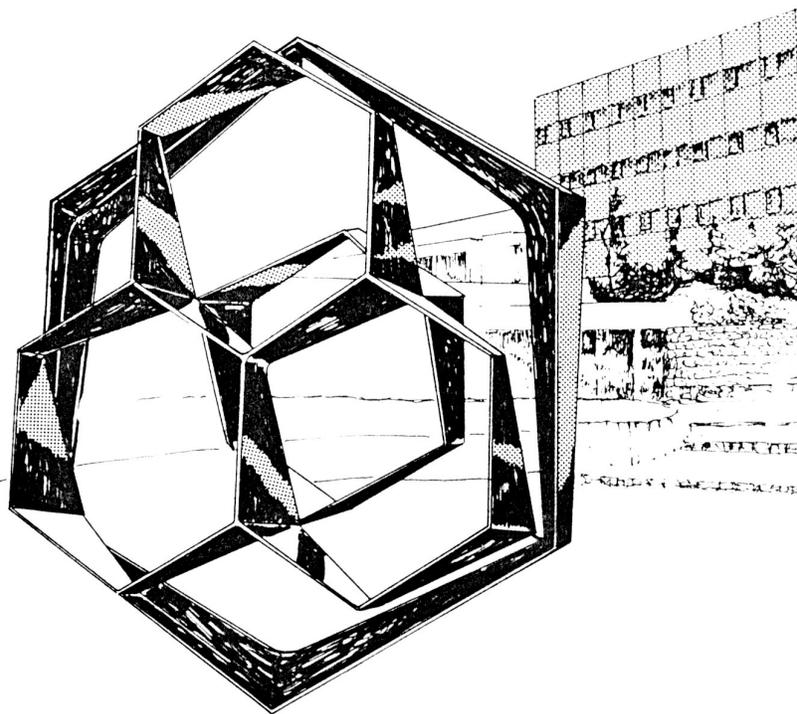


UNIVERSITE DE LIEGE
Faculté des Sciences

**Centre d'Etude et de Recherche sur les Macromolécules
(CERM) Professeur R. JEROME**

**SYNTHESE DE POLYESTERS ALIPHATIQUES
PORTEURS DE DIFFERENTS GROUPES
FONCTIONNELS PAR ADDITION RADICALEIRE
PAR TRANSFERT D'ATOME**



Mémoire présenté par

Raphaël RIVA

pour l'obtention du grade de
Licencié en Sciences Chimiques
Année Académique 2001-2002

Remerciements

Je commencerai par remercier vivement Monsieur le Professeur Jérôme de m'avoir accueilli au Centre d'Etude et de Recherche sur les Macromolécules (CERM) et de la confiance qu'il m'a portée.

Je remercie tout particulièrement Philippe Lecomte, Docteur en sciences, pour son encadrement et la qualité de ses nombreux conseils dispensés durant toute la durée de ce travail.

Ma reconnaissance va à Sandrine Lenoir pour son aide à la compréhension des aspects théoriques de ce travail et sa disponibilité.

Je me dois également de remercier Véronique Schmitz pour ses conseils pertinents sur les différents aspects pratiques des méthodes de polymérisation.

Tous mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel scientifique et technique du laboratoire pour avoir fait de mon séjour parmi eux le plus chaleureux possible. Je les remercie également pour leurs conseils et l'aide qu'ils m'ont apportés durant ce travail.

Je remercie enfin mes parents, ma famille et mes amis pour leurs présences et leurs encouragements durant mes années d'études.

Table des matières

| | |
|---|----|
| 1. Objectifs du mémoire | 1 |
| 2. Introduction | 4 |
| 2.1. La polymérisation vivante | 4 |
| 2.2. Synthèse des polyesters aliphatiques | 5 |
| 2.2.1. La polycondensation | 5 |
| 2.2.2. La polymérisation par ouverture de cycle | 6 |
| 2.3. Synthèse de polyesters aliphatiques substitués par un groupe fonctionnel | 12 |
| 2.3.1. Modification directe du polyester aliphatique | 12 |
| 2.3.2. Synthèse de nouveaux monomères porteurs d'un groupe fonctionnel | 12 |
| 2.4. L'addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA) | 15 |
| 2.5. La polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) | 17 |
| 2.6. Combinaison ATRA et ATRP | 17 |
| 2.7. Combinaison POC et ATRP | 18 |
| 3. Résultats et discussions | 23 |
| 3.1. Synthèse de l' α -chloro- ϵ -caprolactone | 23 |
| 3.2. Synthèse d'un copolymère statistique entre l' α -chloro- ϵ - | 25 |

caprolactone et l' ϵ -caprolactone

| | |
|--|----|
| 3.3. Détermination des conditions expérimentales de l'ATRA | 28 |
| 3.3.1. Choix de l'oléfine | 28 |
| 3.3.2. Choix du catalyseur et du solvant | 29 |
| 3.3.3. Influence de la quantité d'oléfine | 31 |
| 3.3.4. Influence de la température | 31 |
| 3.3.5. Influence de la quantité de catalyseur | 34 |
| 3.3.6. Conditions de l'ATRA | 35 |
| 3.4. Modification du copolymère | 36 |
| 3.4.1. Synthèse d'un copolymère porteur de fonctions alcools | 36 |
| 3.4.2. Analyse thermique du copolymère greffé par des fonctions alcools | 39 |
| 3.4.3. Analyse thermogravimétrique du copolymère après réaction avec l'alcool | 39 |
| 3.4.4. Synthèse d'un copolymère porteur de fonctions acides | 41 |
| 3.4.4.1. Modification chimique du copolymère porteur de fonctions alcools | 41 |
| 3.4.4.2. ATRA avec l'acide vinylacétique | 44 |
| 3.4.5. Analyse thermique du copolymère greffé par des fonctions acides | 46 |
| 3.4.6. Analyse thermogravimétrique du copolymère après réaction avec l'acide vinylacétique | 47 |
| 3.4.7. Synthèse d'un copolymère porteur de fonction époxyde | 47 |
| 3.4.7. Analyse thermique du copolymère greffé par des fonctions époxydes | 50 |
| 3.4.8. Analyse thermogravimétrique du copolymère après | 51 |

réaction avec l'époxyde

| | |
|--|----|
| 4. Conclusions et perspectives | 52 |
| 5. Méthodes expérimentales | 54 |
| 5.1. Synthèse de l' α -chloro- ϵ -caprolactone | 54 |
| 5.2. Le matériel | 55 |
| 5.2.1. Les solvants | 55 |
| 5.2.2. Les monomères | 55 |
| 5.2.3. L'amorceur | 55 |
| 5.3. Technique de polymérisation | 56 |
| 5.4. Modifications chimiques sur les polymères | 56 |
| 5.4.1. Synthèse du benzoate de but-3-ényl | 56 |
| 5.4.2. Recristallisation du bromure de cuivre (I) (CuBr) | 56 |
| 5.4.3. Mode opératoire général de l'ATRA | 57 |
| 5.4.4. Traitement des prélèvements | 57 |
| 5.4.5. Réaction entre le copolymère porteur de fonctions alcools et l'anhydride succinimique. | 57 |
| 5.5. Caractérisation des monomères et des polymères synthétisés | 58 |
| 5.5.1. Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) | 58 |
| 5.5.2. Spectrométrie infra-rouge (IR) | 58 |
| 5.5.3. Chromatographie gazeuse (GC) | 59 |
| 5.5.4. Chromatographie d'exclusion stérique (CES) | 59 |
| 5.5.5. Calorimétrie différentielle par balayage (DSC) | 59 |
| 5.5.6. Analyse thermogravimétrique (TGA) | |

1. Objectifs du mémoire

Depuis plusieurs années, un plus grand respect de l'environnement exige le recours à des matériaux recyclables ou biodégradables. Parmi les plus courants, on rencontre les polylactides et les polyesters aliphatiques comme, par exemple, la poly(ϵ -caprolactone). Le Centre d'Etude et de Recherche sur les Macromolécules (CERM) a compris rapidement le potentiel de ces polymères et a choisi de concentrer une partie de ses activités sur leurs synthèses, l'étude de leurs différentes propriétés et le développement de nouvelles applications.

Les polyesters aliphatiques sont en effet connus pour leur biodégradabilité et leur biocompatibilité, raison pour laquelle ils ont été sélectionnés comme biomatériaux ou comme vecteurs pour la libération contrôlée de principes actifs. De plus, la poly(ϵ -caprolactone) présente la propriété rarement rencontrée d'être miscible avec de nombreux autres polymères (PE, PP, PVC, ABS...). Elle est également utilisée comme agent de dispersion de charges.

Les propriétés physiques et chimiques de ces polyesters peuvent être modulées par greffage de groupes fonctionnels le long de la chaîne polymère, modifiant ainsi l'hydrophilie, la cristallinité, la vitesse de dégradation, la température de transition vitreuse, etc.

L'introduction de groupes fonctionnels est essentiellement réalisée par polymérisation par ouverture de cycle (POC) de lactones porteuses du groupe fonctionnel désiré (Figure 1.1). Les alcoolates d'aluminium et d'étain sont souvent utilisés comme amorceurs car ils permettent de contrôler la masse moléculaire. De nombreuses lactones porteuses d'un groupe fonctionnel en position γ ont été polymérisées, entre autre, au laboratoire.

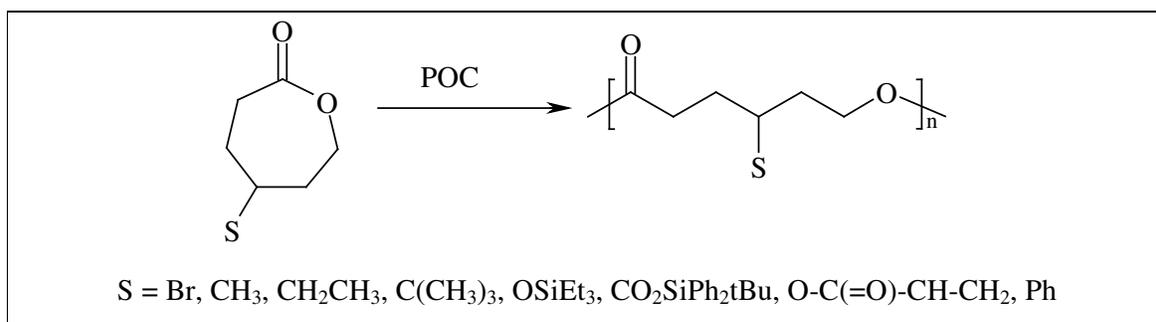


Figure 1.1 : Polymérisation d' ϵ -caprolactone substituée par un groupe fonctionnel en position γ

Les lactones substituées par un groupe fonctionnel ne sont pas accessibles commercialement et doivent donc être synthétisées, ce qui nécessite souvent plusieurs étapes successives.

Les alcoolates qui amorcent la POC ne tolèrent pas la présence de certaines fonctions comme, par exemple, les fonctions alcools et acides. Ces dernières doivent donc être protégées avant polymérisation et être déprotégées après celle-ci.

Plus récemment, dans ce laboratoire, la poly(α -chloro- ϵ -caprolactone) a été synthétisée par polymérisation par ouverture de cycle de l' α -chloro- ϵ -caprolactone (Figure 1.2), elle-même facilement préparée en une seule étape par oxydation de Baeyer-Villiger de la 2-chlorocyclohexanone par l'acide *meta*-chloroperoxybenzoïque (mCPBA).

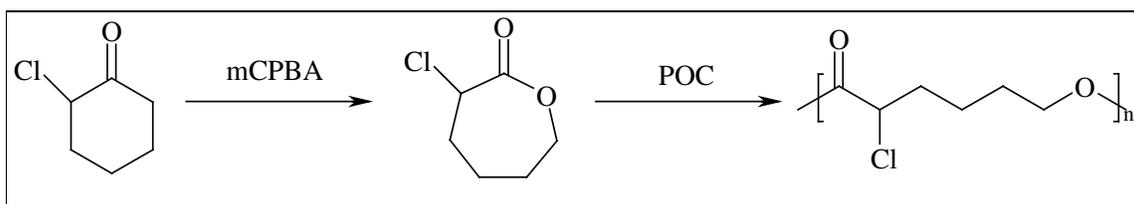


Figure 1.2 : Synthèse et polymérisation de l' α -chloro- ϵ -caprolactone.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons cherché une nouvelle voie pour introduire des groupes fonctionnels le long de la chaîne polymère à partir de l' α -chloro- ϵ -caprolactone. A ces fins, des dérivés vinyliques substitués par divers groupes fonctionnels seront mis en réaction avec un copolymère préparé à partir de l' α -chloro- ϵ -caprolactone et d' ϵ -caprolactone, en présence d'un catalyseur adéquat à base d'un métal de transition (Cu, Ni,...). Cette réaction porte le nom d'addition radicalaire par transfert d'atome (Atom Transfer Radical Addition ou ATRA) (Figure 1.3). Les différentes fonctions seront introduites par l'intermédiaire du groupement R.

Un avantage indéniable de l'ATRA réside dans la tolérance du catalyseur vis-à-vis des fonctions alcools ou acides. Cette réaction n'impose donc pas le recours systématique à des étapes supplémentaires de protection et de déprotection. Il est important de souligner qu'il peut s'avérer délicat de trouver des conditions de déprotection qui ne dégradent pas le polyester.

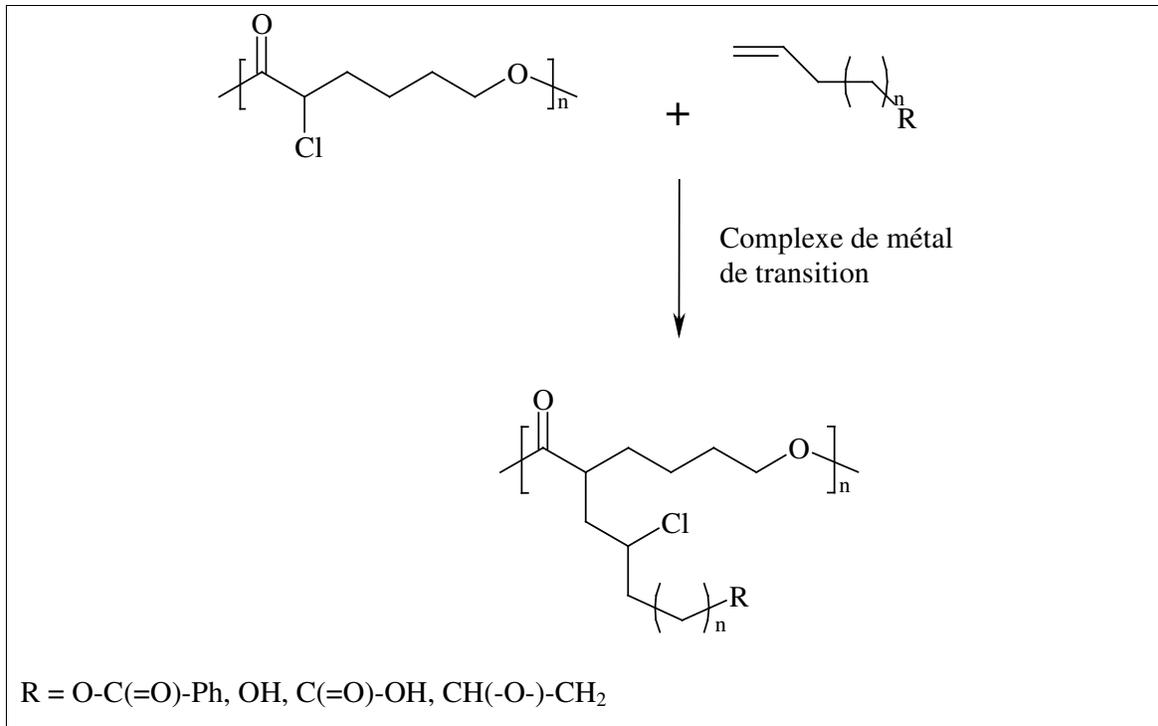


Figure 1.3 : Schéma général de la réaction d'ATRA sur le polymère.

Au cours de ce mémoire, les objectifs seront donc de :

- Trouver des conditions opératoires permettant d'effectuer l'ATRA. Il est nécessaire de trouver des conditions assez douces pour que le polyester se dégrade peu lors de cette transformation chimique.
- Fonctionnaliser la poly(ε-caprolactone) par des groupes esters, alcools, acides carboxyliques et époxydes.
- D'éviter d'avoir recours à des réactions de protection et de déprotection.

Deux voies seront envisagées pour introduire la fonction acide :

- Une première route en deux étapes consiste, dans un premier temps, à additionner une oléfine porteuse d'une fonction alcool sur la poly(ε-caprolactone) α-chlorée et ensuite, de mettre en réaction le polymère avec l'anhydride succinimique.
- De manière plus directe, l'ATRA d'une oléfine porteuse d'un groupe acide carboxylique non protégé sera également envisagée.

2. Introduction

Avant de commencer à présenter les résultats expérimentaux collectés dans le cadre de ce travail, les principes de base de la polymérisation par ouverture de cycle et de l'addition radicalaire par transfert d'atome seront rappelés.

Une étude bibliographique visera alors à rassembler des exemples de préparation de polyesters substitués par des groupes fonctionnels.

2.1. La polymérisation vivante

Une polymérisation vivante est une polymérisation sans étape de transfert et de terminaison et ne comprend donc que les étapes d'amorçage et de propagation. Le concept fut introduit par Szwarc.¹ Cette définition ne s'applique qu'à un nombre extrêmement limité de polymérisation. Les particularités d'une telle polymérisation sont les suivantes :

- Le degré de polymérisation moyen en nombre (\overline{DP}_n) évolue de façon linéaire avec le taux de conversion.
- La masse moléculaire du polymère peut être définie préalablement par ajustement des quantités de monomère et d'amorceur selon la formule :
$$M_{\text{polymère}} = [\text{monomère}]_0 / [\text{amorceur}]_0 \cdot M_{\text{monomère}} \cdot \% \text{ de conversion}$$
- Si après polymérisation, on ajoute au milieu réactionnel une nouvelle portion de monomère, la polymérisation reprend quantitativement, augmentant ainsi la masse moléculaire du polymère.
- La concentration en espèce active reste constante une fois l'étape d'amorçage terminée et cela durant toute la polymérisation.

Même si le caractère vivant n'impose pas que la distribution moléculaire soit étroite, il a été observé à maintes reprises que l'étape d'amorçage est rapide par rapport à l'étape de propagation et qu'alors, l'indice de polymolécularité tend vers $1 + 1/DP$ suivant la loi de Poisson.

L'avantage d'une telle polymérisation est qu'elle constitue une voie d'accès aux copolymères séquencés. En effet, après polymérisation d'un premier monomère, il existe de nombreux

exemples où l'ajout d'un second monomère conduit à la formation d'un copolymère biséquencé.

La polymérisation vivante est donc bien la technique de base de la construction d'une véritable ingénierie macromoléculaire.^{2,18}

2.2. Synthèse des polyesters aliphatiques

Les polyesters aliphatiques (Figure 2.1) sont synthétisés par deux grandes voies : la polycondensation et la polymérisation par ouverture de cycle (POC).

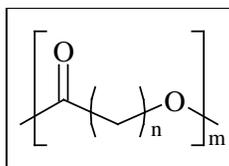


Figure 2.4 : Schéma général d'un polyester aliphatique.

2.2.1. La polycondensation

La polycondensation consiste en une polymérisation par étape. Elle peut être appliquée à la préparation de nombreux polymères tels que les polyesters³, les nylons, etc. Les polyesters aliphatiques peuvent être préparés par polycondensation d'un diacide et d'un diol ou par polycondensation d'un hydroxyacide (Figure 2.2). Ces réactions s'accompagnent de la libération de molécules d'eau.

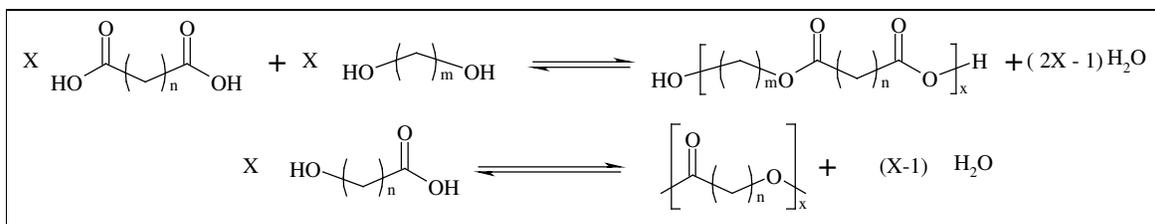


Figure 2.5 : Schéma général de synthèse d'un polyester par polycondensation.

Cependant, les réactions d'hydrolyse des fonctions esters par l'eau formée au cours de la réaction limite la masse moléculaire. Ce problème peut être résolu en écartant l'eau du milieu de polymérisation au fur et à mesure de sa formation. La polycondensation nécessite

également des temps de réaction très élevés ainsi qu'une haute température.⁴ Ces inconvénients ont poussé les chimistes à se tourner vers une autre technique de polymérisation : la polymérisation par ouverture de cycle.

2.2.2. La polymérisation par ouverture de cycle

De nombreux amorceurs et catalyseurs sont décrits dans la littérature pour polymériser les lactones et les lactides.^{5,22} Citons les dérivés des métaux des familles III et IV du tableau périodique. Il s'agit de composés organométalliques contenant des orbitales libres p, d ou f. La polymérisation par ouverture de cycle peut être appliquée à différents monomères dont quelques exemples sont repris dans la figure 2.3.

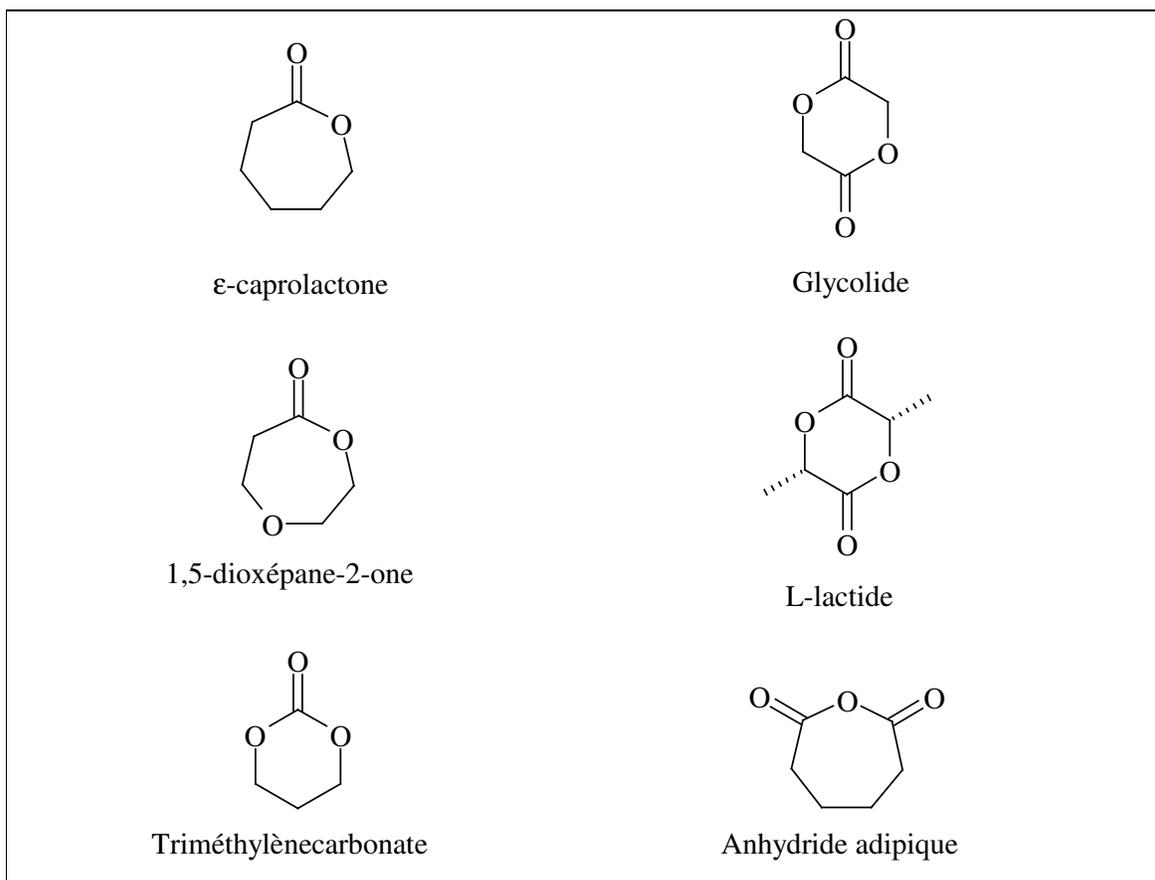


Figure 2.6 : Exemples de monomères polymérisables par POC.

De nombreux exemples sont décrits dans la littérature où les alcoolates de métaux jouent le rôle d'amorceur. Souvent le contrôle des paramètres moléculaires est limité par des réactions

de transestérification.⁶ Ces réactions peuvent être de deux types : intramoléculaires ou intermoléculaires. Les réactions de transestérification intramoléculaires provoquent l'apparition d'un macrocycle et conduisent à une diminution de la masse moléculaire (Figure 2.4).

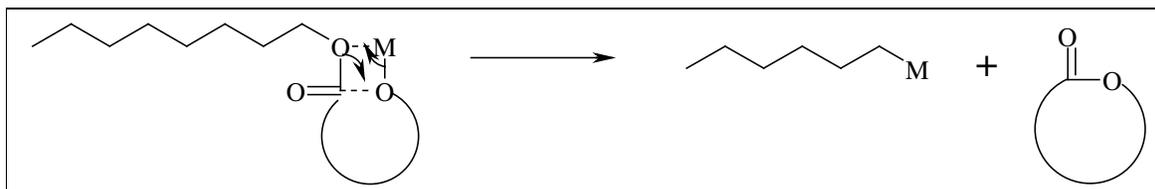


Figure 2.7 : Réaction de transestérification intramoléculaire.

Les réactions de transestérification intermoléculaires (Figure 2.5) sont responsables de l'augmentation de l'indice de polymolécularité car elles provoquent simultanément la formation d'une chaîne plus longue et d'une chaîne plus courte.

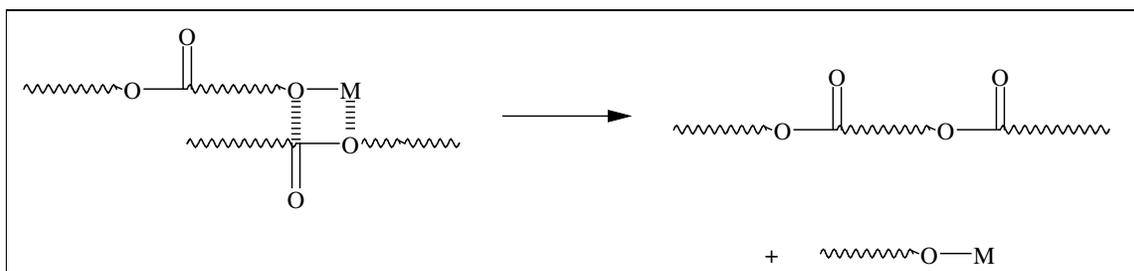


Figure 2.8 : Réaction de transestérification intermoléculaire.

Les chimistes ont donc recherché de nouveaux amorceurs dans le but de défavoriser cinétiquement les réactions de transestérification par rapport à la propagation et donc d'améliorer le contrôle de la masse moléculaire.

L'utilisation des alcoolates d'aluminium est très répandue. Ainsi, la polymérisation de différentes lactones par l'isopropylate d'aluminium ($\text{Al}(\text{OiPr})_3$) est largement décrite dans la littérature.⁶ La polymérisation s'effectue en deux étapes.⁷ Dans la première étape, l'amorceur se coordine au groupe carbonyle de la lactone. La seconde étape consiste en l'insertion de la lactone au niveau de la liaison métal-oxygène en provoquant la rupture de la liaison $\text{C}_{\text{acyle}}\text{-O}$ endocyclique (Figure 2.6). La polymérisation est généralement stoppée par ajout de quelques

gouttes d'une solution diluée d'acide chlorhydrique. Ce type d'amorceur permet d'obtenir un polymère possédant un bout de chaîne porteur d'une fonction alcool, l'autre étant coiffé par un ester isopropylique.

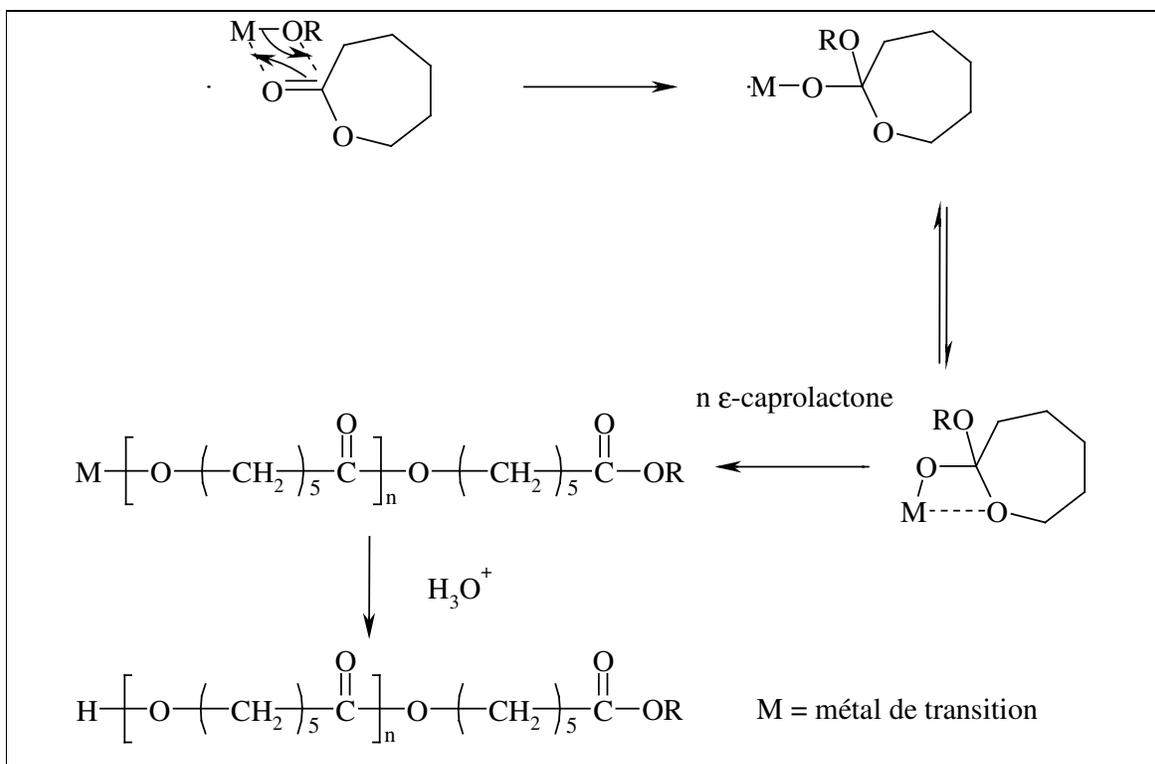


Figure 2.9 : Polym\u00e9risation par coordination-insertion.

Les crit\u00e8res de la polym\u00e9risation vivante sont respect\u00e9s. La masse mol\u00e9culaire du polym\u00e8re est d\u00e9termin\u00e9e par le rapport des concentrations initiales en monom\u00e8re et en amorceur. De plus, l'indice de polymol\u00e9cularit\u00e9 est proche de l'unit\u00e9 (1,1). Une ing\u00e9nierie macromol\u00e9culaire bas\u00e9e sur les alcoolates d'aluminium a ainsi \u00e9t\u00e9 \u00e9labor\u00e9e.

Les amorceurs d'\u00e9tain II et IV sont \u00e9galement largement utilis\u00e9s pour la polym\u00e9risation des lactones. En effet, l'octanoate d'\u00e9tain ($Sn(Oct)_2$) est tol\u00e9r\u00e9 par la FDA (Food Drug Administration aux USA). Il est important de remarquer que l'octanoate d'\u00e9tain ne contient pas d'alcoolate de m\u00e9tal comme dans le cas de l'isopropylate d'aluminium. Le m\u00e9canisme a \u00e9t\u00e9 tr\u00e8s longtemps discut\u00e9.²⁵ Ce n'est que r\u00e9cemment que Penczek a montr\u00e9 que, \u00e0 80\u00b0C dans

le tétrahydrofurane, l'octanoate d'étain réagit « in situ » avec une substance protique (Figure 2.7) (eau, alcool,...) pour former l'alcoolate d'étain qui amorce la polymérisation.¹⁷

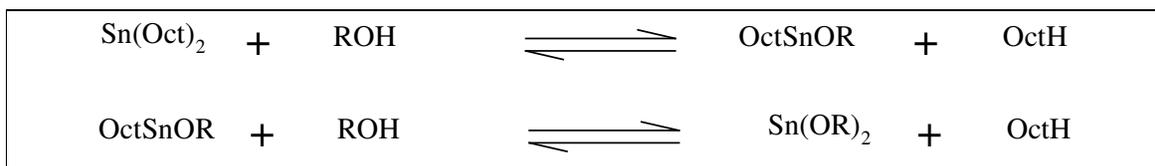


Figure 2.10 : Réaction de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ avec une substance protique.

Les alcoolates d'étain IV peuvent être préparés indépendamment afin d'être exploités comme amorceur. C'est ainsi que, par exemple, le diméthylate de dibutylétain ($\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$) amorce la polymérisation des lactones avec un bon contrôle des paramètres moléculaires, même si l'indice de polymolécularité (1,5) est légèrement plus élevé que lors d'un amorçage par l'isopropylate d'aluminium. Il permet également la synthèse de polymères biséquencés par ajout successif de monomères différents (Figure 2.8).

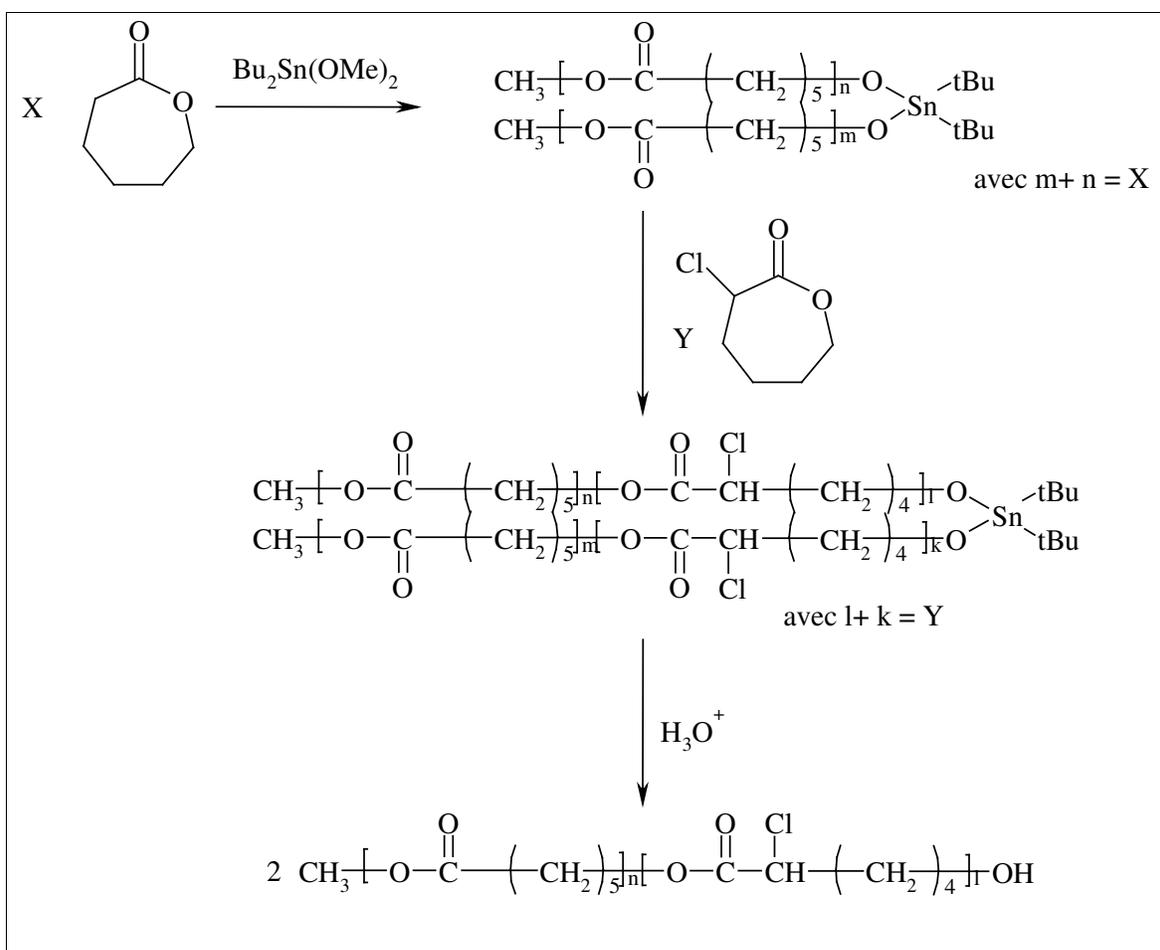


Figure 2.11 : Synthèse d'un polymère biséquéncé amorcé par le $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$

Lorsque le diméthylate de dibutylétain est mis en réaction avec le butanediol, un nouvel amorceur cyclique, le 2,2-dibutyl-2-stanna-1,3-dioxépane (DSDOP) est préparé (Figure 2.9).⁸

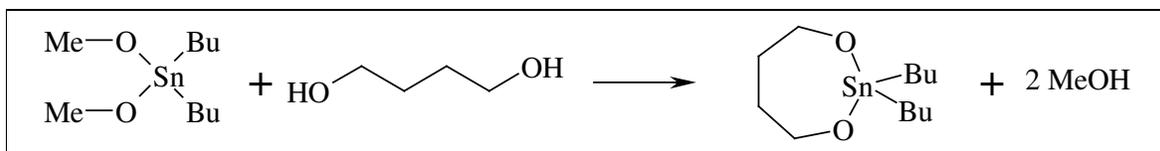


Figure 2.12 : Synthèse du DSDOP.

L'intérêt d'un amorceur cyclique est de pouvoir synthétiser des polymères $\alpha-\omega$ téléchéliques.^{19,20} Alors que la polymérisation séquéncée de deux monomères A et B amorcée par le diméthylate de dibutylétain conduit à un copolymère biséquéncé poly(A-b-B) (Figure 2.8),

elle conduit, à partir du DSDOP, à un polymère biséquencé macrocyclique dont l'hydrolyse fournit un copolymère triséquencé linéaire poly(B-b-A-b-B) (Figure 2.10).

Une dernière différence réside dans le fait que deux chaînes polyesters sont produites pour chaque atome d'étain du diméthylate de dibutylétain alors qu'une seule chaîne s'est formée par atome d'étain à partir du DSDOP. Pour un même rapport molaire $[\text{monomère}]_0 / [\text{amorceur}]_0$, la masse moléculaire visée à partir du DSDOP est donc deux fois plus élevée que celle obtenue à partir du diméthylate de dibutylétain. Donc pour viser une masse moléculaire donnée, il faut introduire une concentration deux fois moindre en atome d'étain quand l'amorceur est le DSDOP.

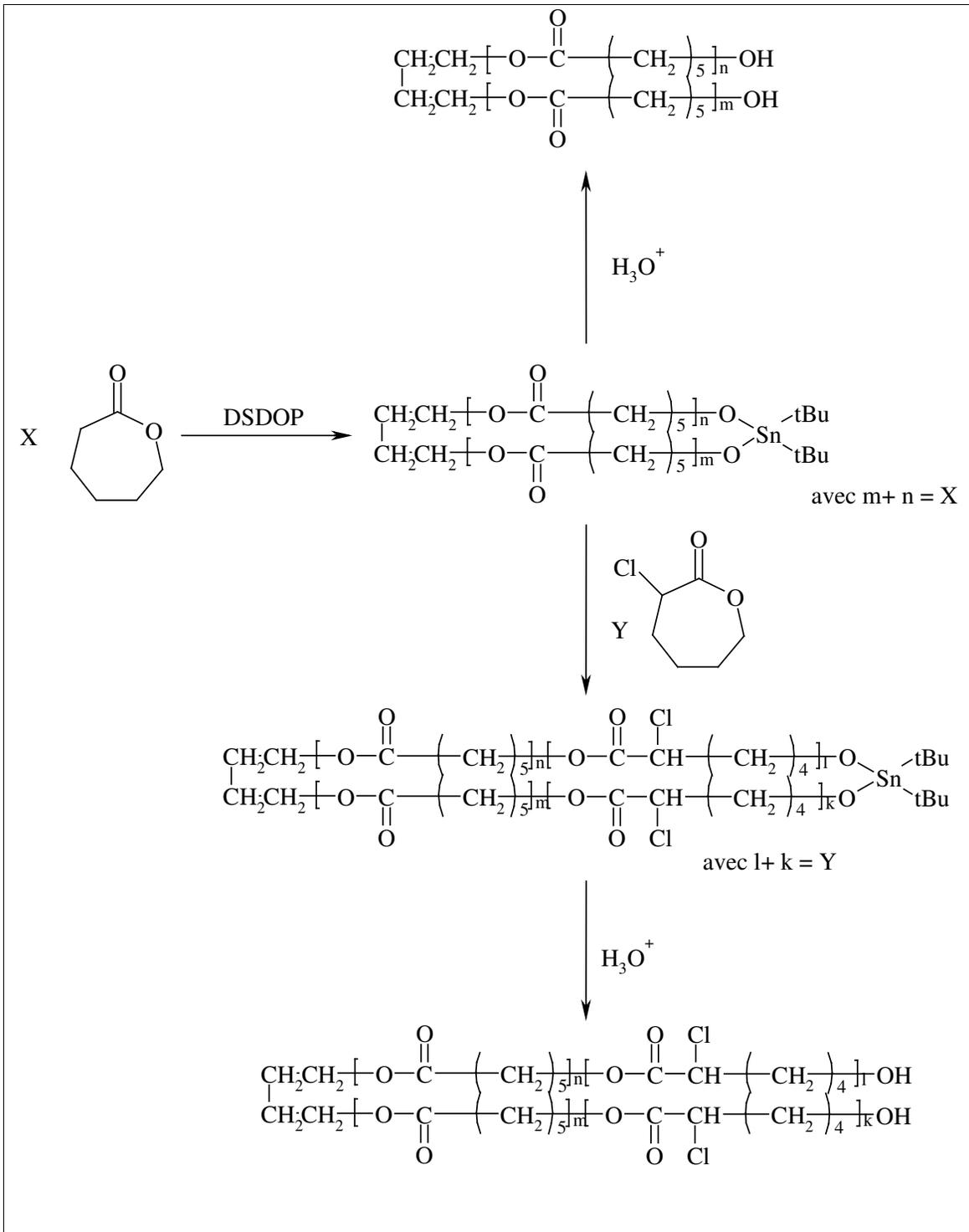


Figure 2.13 : Synthèse d'un homopolymère d' ϵ -caprolactone et d'une polymère triséquencé amorcés par le DSDOP.

2.3. Synthèse de polyesters aliphatiques substitués par un groupe fonctionnel

A l'heure actuelle, deux grandes voies visant à préparer des polyesters greffés par des groupes fonctionnels ont été exploitées. La première consiste à modifier directement le polyester tandis que l'autre s'oriente vers la synthèse de nouveaux monomères déjà porteurs de la fonction organique désirée, suivie de sa copolymérisation.

2.3.1. Modification directe du polyester aliphatique

Dans le but de greffer des groupements acides carboxyliques⁹ sur la poly(ϵ -caprolactone), celle-ci a été mise en réaction avec le diisopropylamide de lithium (LDA), afin de générer des énolates de lithium (Figure 2.11) qui en présence de dioxyde de carbone (CO_2) conduisent aux fonctions acides après traitement par une solution aqueuse légèrement acide du milieu de polymérisation. Les conditions basiques risquent cependant de provoquer des réactions parasites conduisant à la dégradation du polymère.

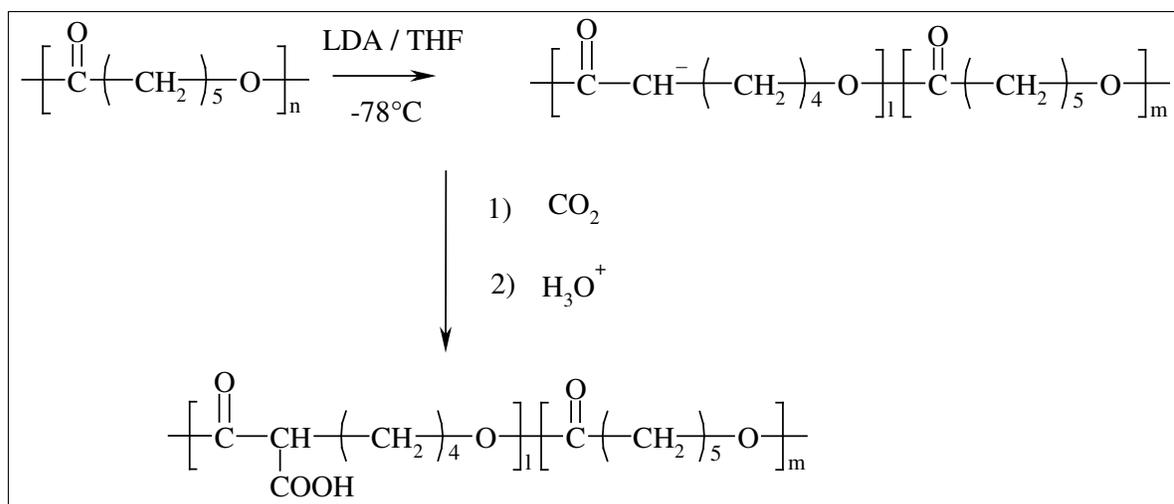


Figure 2.14 : Fonctionnalisation anionique de la poly(ϵ -caprolactone).

2.3.2. Synthèse de nouveaux monomères porteurs d'un groupe fonctionnel

A l'heure actuelle, plusieurs monomères ont été synthétisés suivant un schéma réactionnel assez similaire. La cyclohexanone substituée par un groupement X est oxydée par l'acide

meta-chloroperoxybenzoïque (*m*CPBA) via une réaction de Baeyer-Villiger afin d'obtenir la lactone correspondante²¹ qui est ensuite (co)polymérisée (Figure 2.12). Plusieurs monomères ont pu ainsi être préparés, les substituants étant des groupes alkyles¹⁰, un atome de brome¹¹, un alcool protégé¹², un acide protégé¹³, un groupement porteur d'une double liaison¹⁴, un groupe phényl¹⁰, une cétone¹⁵ et un acétal cyclique¹⁶.

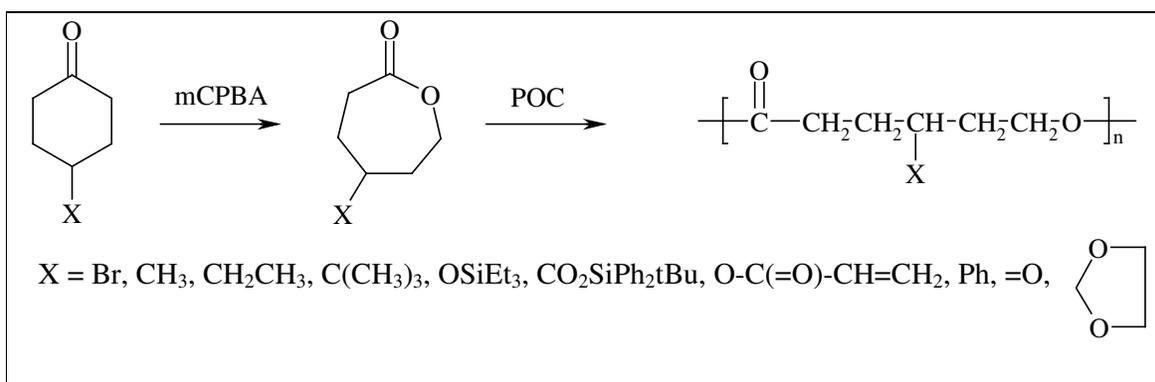


Figure 2.15 : Synthèse et polymérisation de dérivés d' ϵ -caprolactone substituée par un groupe fonctionnel.

Souvent, la cyclohexanone substituée de départ n'est pas disponible commercialement et doit donc être également préparée. Par exemple, la γ -bromocyclohexanone est préparée à partir de 7-oxabicyclo[2,2,1]heptane que l'on fait réagir avec l'acide bromhydrique à 20°C durant six jours. La fonction alcool est ensuite oxydée par le chlorochromate de pyridinium afin d'obtenir la cyclohexanone fonctionnalisée. Cette dernière doit encore être oxydée par le *m*CPBA afin d'obtenir le monomère (Figure 2.13).

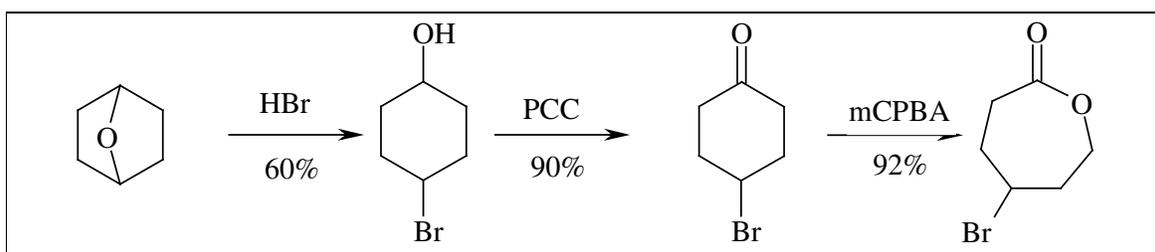


Figure 2.16 : Schéma de synthèse de la γ -bromo- ϵ -caprolactone.

Certaines fonctions, comme par exemple les fonctions acides ou alcools, nécessitent une réaction de protection¹³ avant polymérisation.

Dans le but de greffer une fonction alcool sur la poly(ϵ -caprolactone), le 1,4-cyclohexanediol est oxydé par le réactif de Jones en 4-hydroxycyclohexanone. Celle-ci est mise en réaction avec du chlorure de triéthylsilane avant d'être oxydée par le *m*CPBA. Ce monomère est ensuite copolymérisé avec l' ϵ -caprolactone. Après polymérisation, le polymère est traité par une solution diluée d'acide fluorhydrique afin de régénérer la fonction alcool (Figure 2.14). Ces conditions très acides se sont cependant avérées dégradantes pour le polyester.¹³

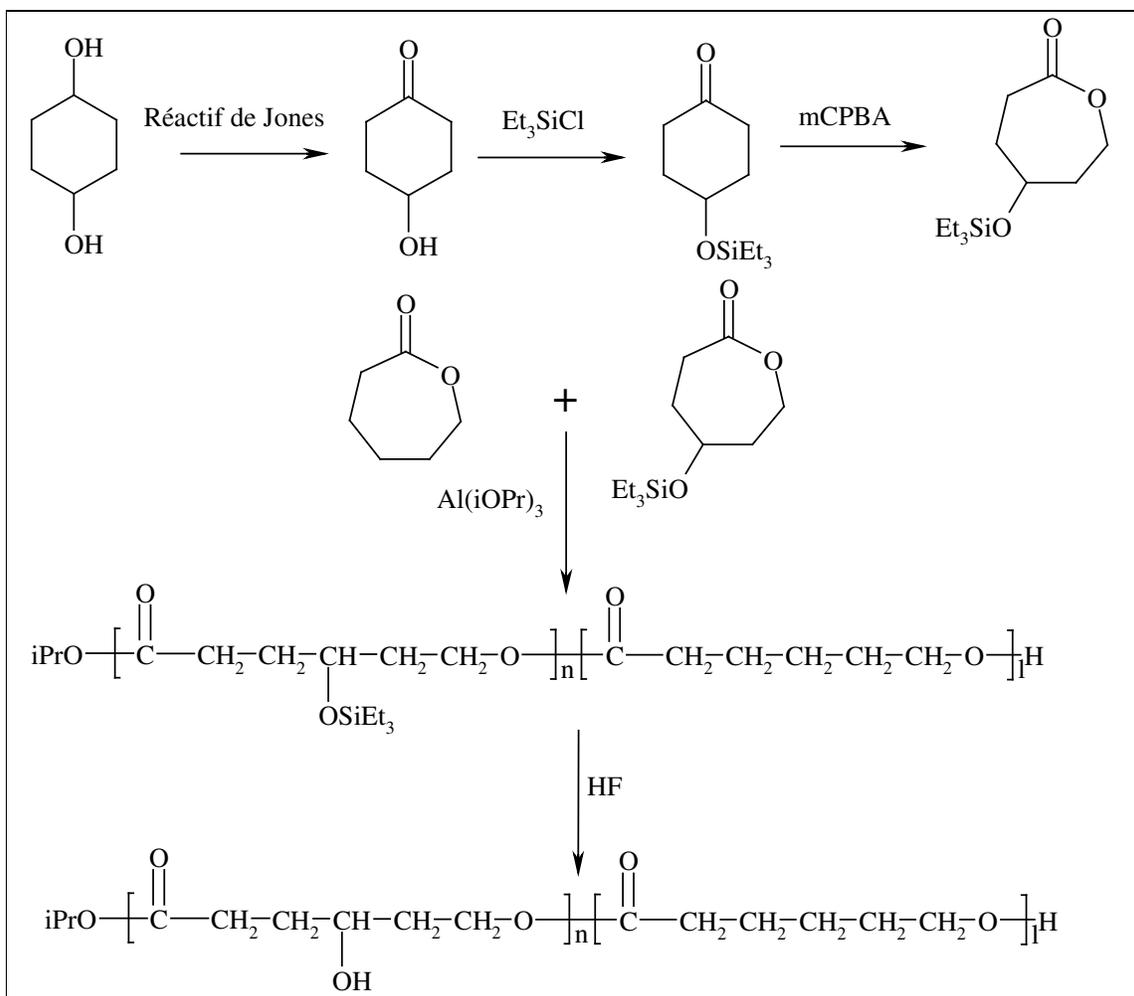


Figure 2.17 : Synthèse et copolymérisation de l' ϵ -caprolactone substituée par un groupement hydroxy en position γ

Pour greffer une fonction acide sur la poly(ϵ -caprolactone), l'acide 4-oxocyclohexanecarboxylique est mis en réaction avec le chlorure de diméthyltert-butylsilane, afin de protéger la fonction acide carboxylique, avant d'être oxydé par le *m*CPBA. Ce monomère est ensuite copolymérisé avec l' ϵ -caprolactone. Après polymérisation, le polymère

est traité par une solution diluée d'acide acétique afin de déprotéger la fonction acide (Figure 2.15).

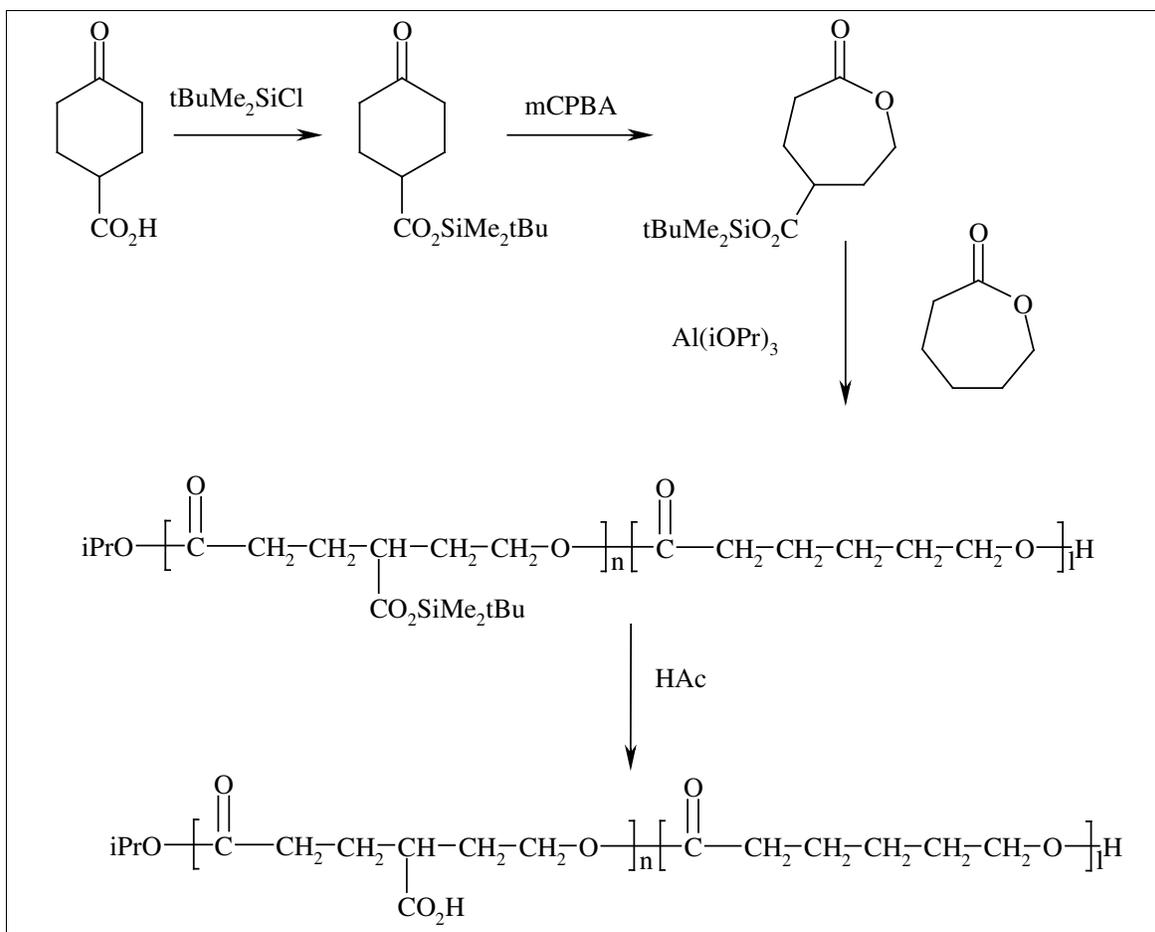


Figure 2.18 : Synthèse et copolymérisation de l' γ -caprolactone substituée par un groupement acide en position γ

2.4. L'addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA)

L'addition radicalaire par transfert d'atome (Atom Transfert Radical Addition ou ATRA) consiste en l'addition d'une oléfine sur une molécule halogénée par un mécanisme radicalaire. Le système est constitué d'un dérivé halogéné, de l'oléfine, d'un complexe de métal de transition approprié et parfois d'un solvant. Le mécanisme est décrit à la figure 2.16. Le dérivé halogéné R-X est réduit en radical par le complexe métallique. La structure du substituant R est judicieusement choisie pour que le radical formé soit assez stabilisé. Ce dernier s'additionne alors à la double liaison menant à la formation d'un nouveau radical qui est

ensuite oxydé par le complexe métallique $Mt^{n+1}X$ avec formation d'une nouvelle liaison carbone-halogène.

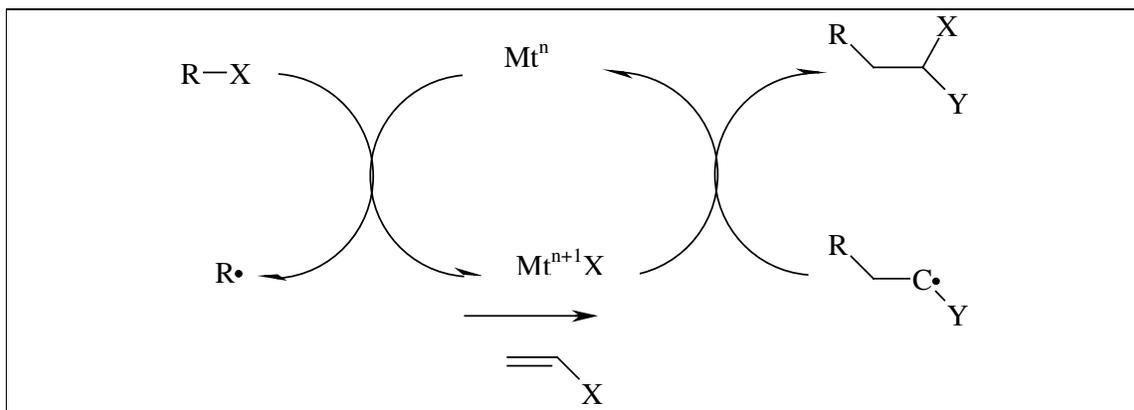


Figure 2.19 : Schéma général d'une réaction d'ATRA.

Le complexe est constitué d'un métal de transition et d'un ou plusieurs ligands. Le métal est exclusivement un métal de transition (Cu, Ni, Fe, Pd, Ru, Rh,...) Le ligand (Figure 2.17) remplit deux rôles bien distincts. Dans un premier temps, il permet d'ajuster la position de l'équilibre et la dynamique de cet équilibre. Il s'agit souvent de ligands donneurs d'électrons. Les ligands les plus utilisés sont les ligands porteurs d'atomes d'azote ou de phosphore. Le deuxième effet est d'augmenter la solubilité du complexe dans le milieu réactionnel.

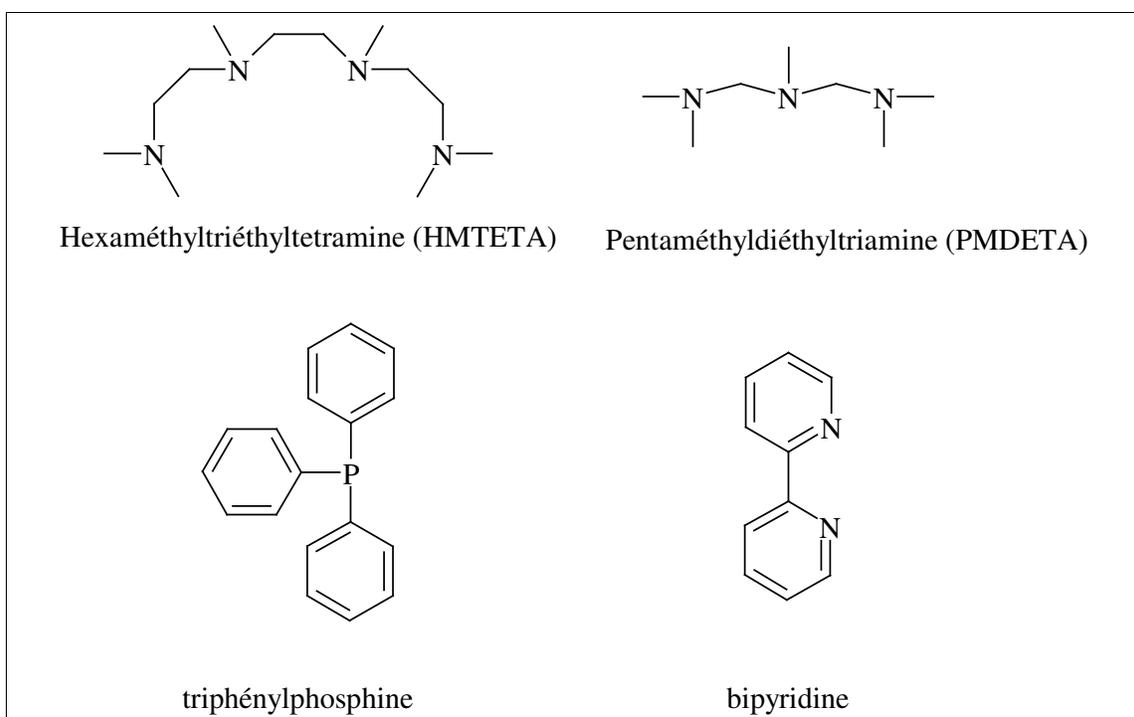


Figure 2.20 : Exemples de ligands utilisés en ATRA.

Lorsque la nouvelle liaison carbone-halogène formée après l'ATRA n'est pas assez labile, l'adduit ne peut réagir avec un excès d'oléfine. Celle-ci n'est donc pas polymérisable.

2.5. La polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)

Lorsque le produit résultant de l'ATRA possède une liaison carbone-halogène assez labile et que le radical formé est assez stabilisé, la réaction d'ATRA peut se répéter un grand nombre de fois en présence d'un excès d'oléfine conduisant à la formation d'une macromolécule. C'est le principe de base de la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (Atom Transfert Radical Polymerization ou ATRP). Cette technique a été développée par Matyjaszewsky et Sawamoto.²⁴

L'ATRP comme d'autres techniques de polymérisation radicalaire est régulée par un équilibre réversible transformant l'espèce propageante en espèce dormante (Figure 2.18).

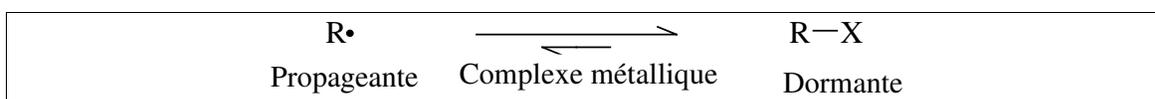


Figure 2.21 : Equilibre entre l'espèce propageante et dormante.

Cette technique de polymérisation permet de polymériser les (méth)acrylates ainsi que le styrène avec un contrôle de l'architecture et de la masse moléculaire.

2.6. Combinaison ATRA et ATRP

L'ATRA a été exploitée pour introduire un groupe fonctionnel en bout de chaîne d'une macromolécule préparée par ATRP. En effet, un polymère synthétisé par ATRP conserve une liaison carbone-halogène en bout de chaîne capable de réagir par ATRA avec une oléfine non polymérisable portant le groupe fonctionnel désiré (Figure 2.16).

Ainsi des polymères porteurs en bout de chaîne d'une fonction alcool ou d'une fonction époxyde ont été synthétisés par réaction respectivement de l'alcool allylique²³ (Figure 2.19) et du 1,2-époxy-5-hexène²³ avec le polyacrylate de méthyle (PMA) préparé par ATRP.

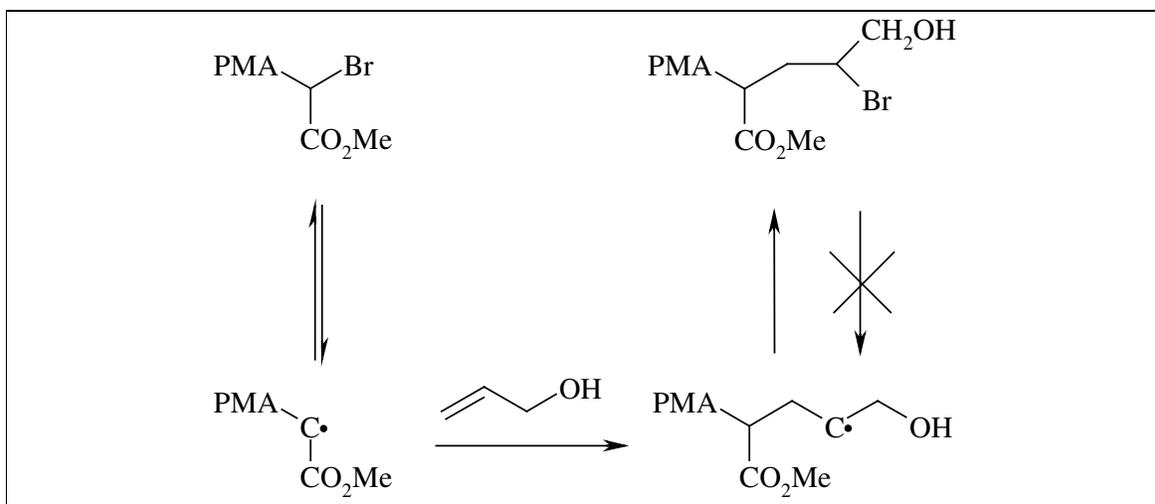


Figure 2.22 : Addition de l'alcool allylique sur le bout de chaîne d'un polyacrylate de méthyle préparé par ATRP.

2.7. Combinaison POC et ATRP

L'ATRP et la POC ont été combinées pour préparer de nouveaux copolymères biséquencés via l'utilisation d'un amorceur difonctionnel.³⁰ Le 2,2,2-tribromoéthanol a ainsi été utilisé pour la synthèse d'un polymère séquencé poly(ϵ -caprolactone-b-méthacrylate de méthyle). Le groupement tribromé amorce la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) en présence d'un complexe de métal de transition par ATRP. L'alcool est converti en alcoolate d'aluminium qui amorce la polymérisation de l' ϵ -caprolactone (Figure 2.20).

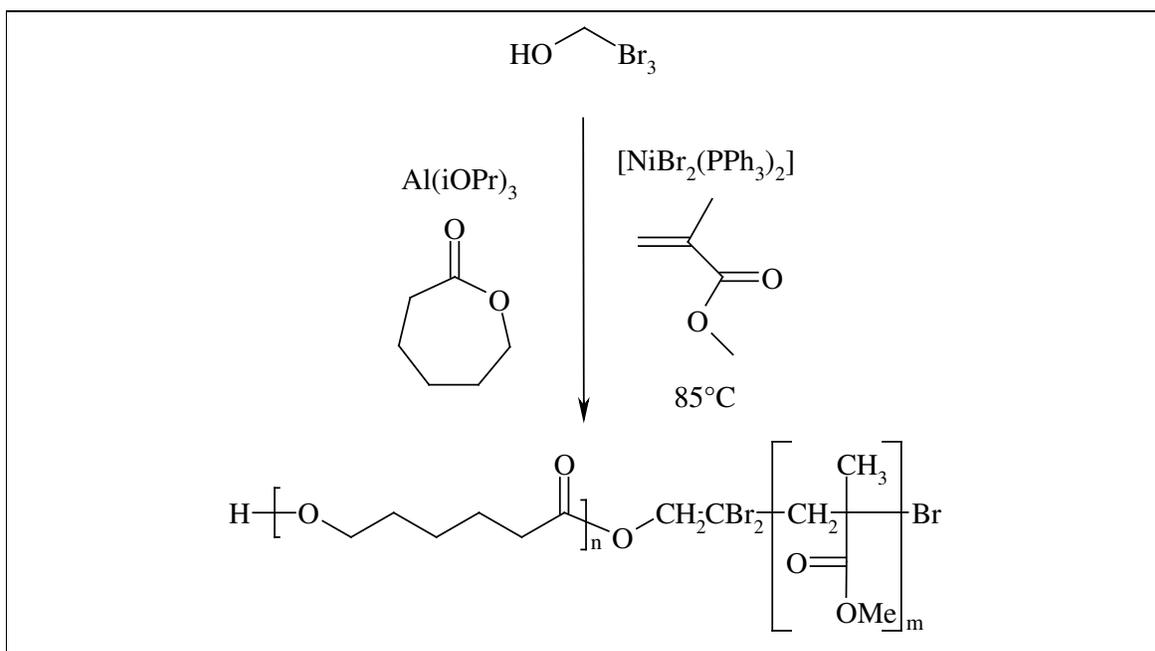


Figure 2.23 : Synthèse d'un polymère biséquencé par un amorceur bifonctionnel.

Cette polymérisation se déroule en une seule étape puisque les monomères, l'amorceur de POC et le catalyseur d'ATRP sont mélangés dans le même réacteur. Il y a donc compatibilité entre les conditions de la POC et de l'ATRA.

La synthèse d'un monomère difonctionnel polymérisable soit par POC ou soit par ATRP a également été réalisée²⁵. Il s'agit d'une caprolactone porteuse d'un groupe acrylate en position γ , la 4-(acryloyloxy)- ϵ -caprolactone. Elle est synthétisée suivant le schéma décrit à la figure 2.21. Le 1,4-cyclohexanediol est mis en réaction avec le chlorure d'acryloyle. L'alcool est

Récemment, dans ce laboratoire²⁷, l' α -chloro- ϵ -caprolactone a permis de synthétiser des polymères greffés. Deux méthodes ont ainsi été exploitées, la technique du « macromonomère » et celle du « grafting from ». La technique du « macromonomère » consiste à amorcer l'ATRP du styrène à partir de l' α -chloro- ϵ -caprolactone (Figure 2.23). Les chaînes de polymère ainsi obtenues portent donc en bout de chaîne une unité lactone qui est polymérisée par POC. Le polymère se présente sous la forme d'une chaîne polyester sur laquelle sont greffées des chaînes de polystyrène préparées par ATRP.

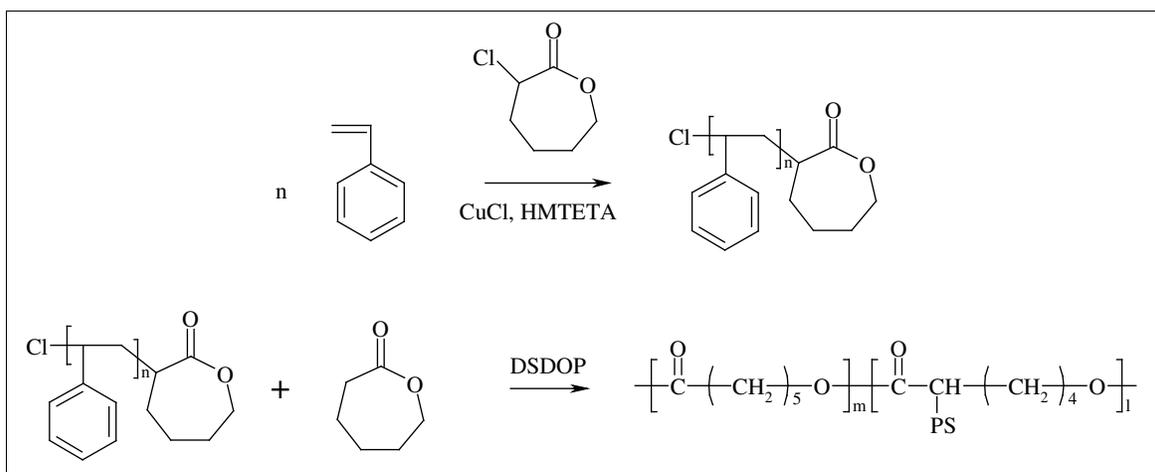


Figure 2.26 : Technique du « macromonomère ».

La méthode du « grafting from » consiste à utiliser directement le poly(α -chloro- ϵ -caprolactone-co- ϵ -caprolactone) comme macroamorceur de l'ATRP (Figure 2.24).

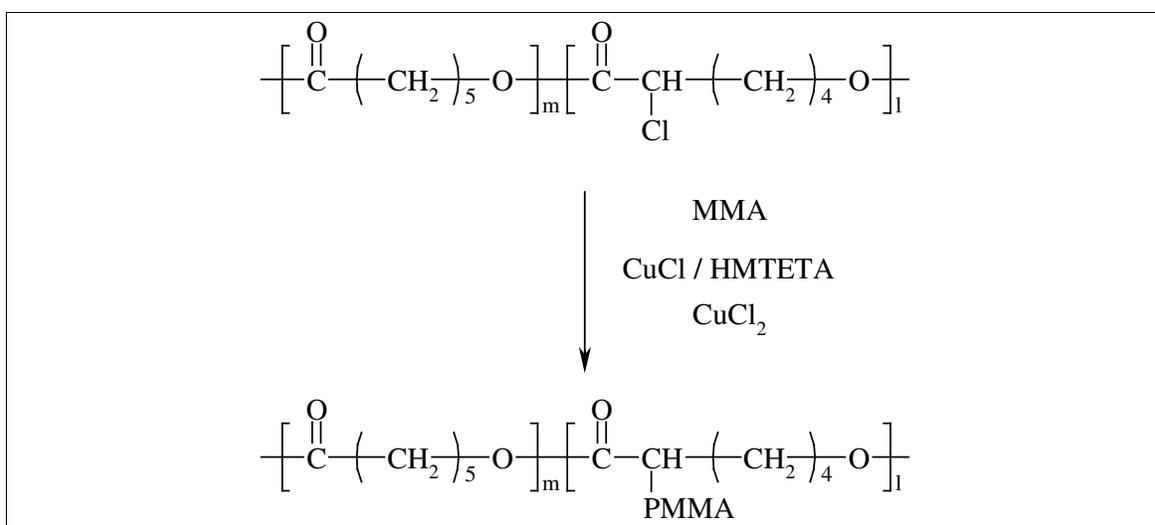


Figure 2.27 : Technique du « grafting from ».

Des caprolactones insaturées ont été préparées par réaction de l' α -chloro- ϵ -caprolactone et du 1,8-diazobicyclo-[5,4,0]undec-7-ène (DBU) (Figure 2.25).³¹ Le mélange réactionnel brut contient deux isomères (Figure 2.26) aisément séparables par chromatographie sur colonne de silice.

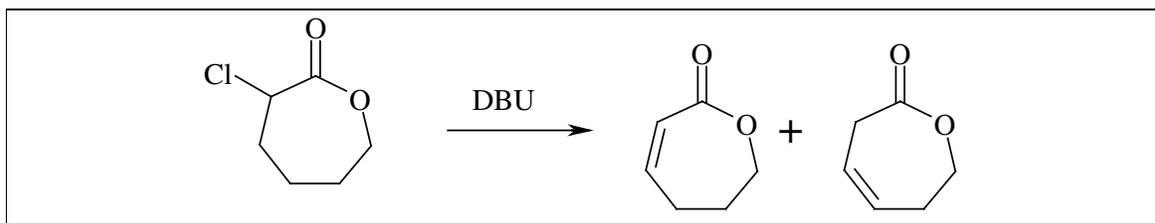


Figure 2.28 : Schéma de synthèse d' ϵ -caprolactone insaturée à partir d' α -chloro- ϵ -caprolactone.

A l'heure actuelle, la fonction chlorée en position α n'a pas été exploitée pour fonctionnaliser le polyester par ATRA. Notre travail consiste donc à mettre en réaction la poly(α -chloro- ϵ -caprolactone-co- ϵ -caprolactone) avec diverses oléfines $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ dont le substituant R contient un groupe fonctionnel.

3. Résultats et discussions

3.1. Synthèse de l' α -chloro- ϵ -caprolactone

L' α -chloro- ϵ -caprolactone est préparée par réaction entre la 2-chlorocyclohexanone et l'acide *meta*-chloroperoxybenzoïque (*m*CPBA) dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2) selon une oxydation de Baeyer-Villiger²⁸ (Figure 3.1).

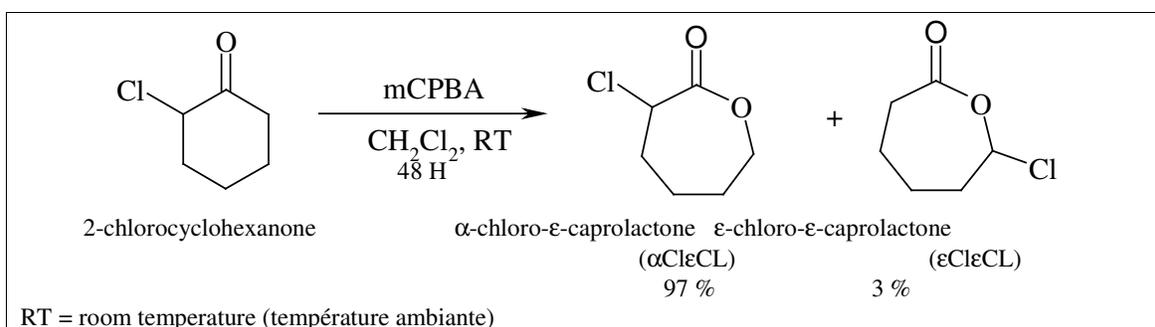


Figure 3.29 : Schéma réactionnel de la synthèse de l' α -chloro- ϵ -caprolactone.

Le mélange réactionnel est constitué d'un mélange des deux isomères. L'analyse du spectre RMN ^1H (Figure 3.2) permet de quantifier le rapport molaire de chaque isomère par comparaison de l'intensité du pic à 6,2 ppm (CHCl de l' $\epsilon\text{Cl}\epsilon\text{CL}$) et du pic à 4,8 ppm (CHCl de l' $\alpha\text{Cl}\epsilon\text{CL}$) selon la formule 3.1.

$$\text{\% } \alpha\text{-chloro-}\epsilon\text{-caprolactone} = \frac{I_{\text{CHCl } \alpha\text{Cl}\epsilon\text{CL}}}{I_{\text{CHCl } \epsilon\text{Cl}\epsilon\text{CL}} + I_{\text{CHCl } \alpha\text{Cl}\epsilon\text{CL}}} \cdot 100 \quad (3,1)$$

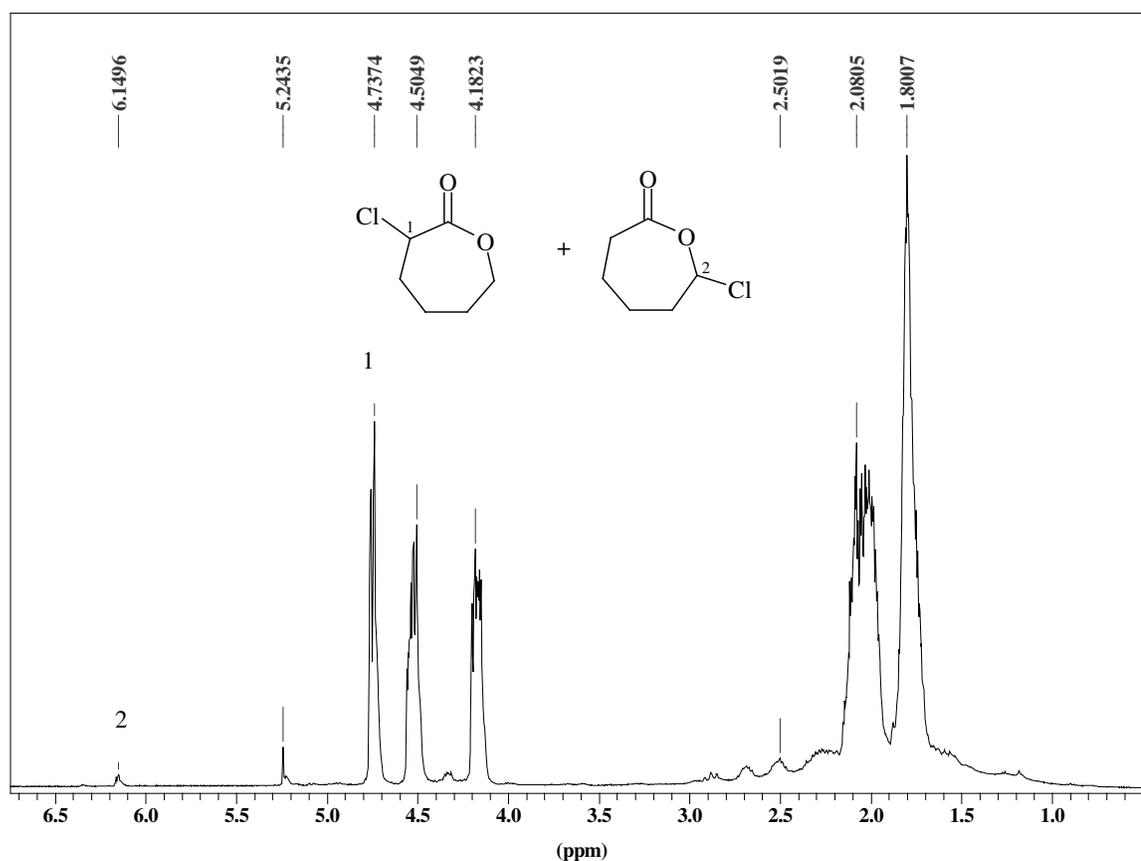


Figure 3.30 : Spectre RMN ^1H du mélange réactionnel brut.

L' α -chloro- ϵ -caprolactone est purifiée par distillation sous vide. La pureté du produit est confirmée par GC et est supérieure à 99% (conditions d'analyse : $T^{\circ}_{\text{initiale}} = 50^{\circ}\text{C}$, $T^{\circ}_{\text{finale}} = 220^{\circ}\text{C}$, rampe $10^{\circ}\text{C} / \text{minute}$, temps d'éluion = 16 minutes). Le rendement de la réaction est de 70 %.

Le spectre RMN ^1H (Figure 3.3) (CDCl_3) fournit les résultats suivants : $\delta = 4,7$ (m, 1H, $\underline{\text{CHCl}}$, 1), 4,3 (m, 1H, $\underline{\text{CHO}}$, 2), 4 (m, 1H, $\underline{\text{CHO}}$, 2'), 2,2-1,8 (m, 6H, $\underline{\text{CH}_2}$, 3, 4, 5).

Le spectre RMN ^{13}C (CDCl_3) fournit les résultats suivants : $\delta = 171$ ($\underline{\text{C}}(=\text{O})\text{O}$), 70 ($\underline{\text{CH}_2\text{OH}}$), 59 ($\underline{\text{CHCl}}$), 25-29-33 ppm (3 $\underline{\text{CH}_2}$)

Le spectre infra-rouge fournit le résultat suivant : élongation $\text{C}=\text{O}$: 1745 cm^{-1}

Les résultats obtenus sont conformes à ceux obtenus précédemment dans ce laboratoire²⁷.

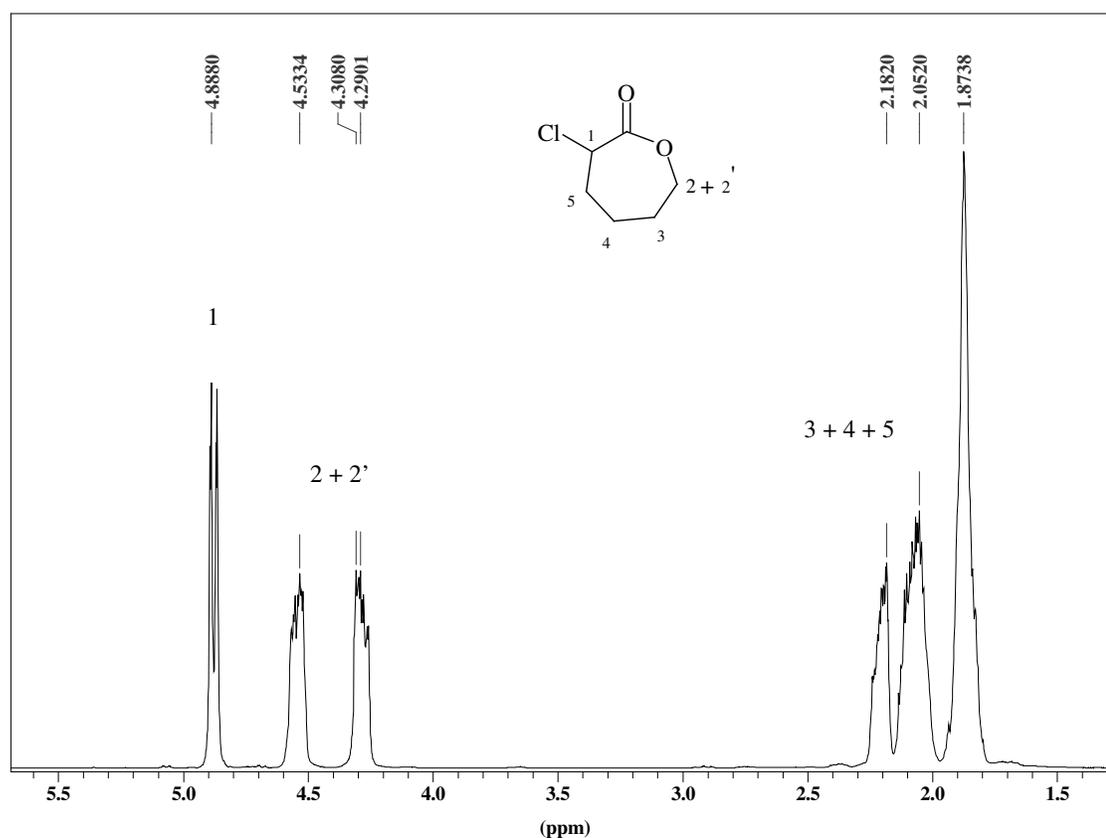


Figure 3.31 : Spectre RMN ^1H de l' α -chloro- ϵ -caprolactone.

3.2. Synthèse d'un copolymère statistique entre l' α -chloro- ϵ -caprolactone et l' ϵ -caprolactone

Nous avons copolymérisé l' α -chloro- ϵ -caprolactone et l' ϵ -caprolactone dans un rapport molaire 1/1. La polymérisation est amorcée par le 2,2-dibutyl-2-stanna-1,3-dioxepane (DSDOP) dans le toluène à température ambiante (Figure 3.4). Après deux heures de réaction, on ajoute alors quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) diluée afin d'hydrolyser les fonctions alcoolates des bouts de chaîne. Le polymère est précipité dans l'heptane et placé à -20°C durant une nuit. Il est alors décanté et séché sous vide.

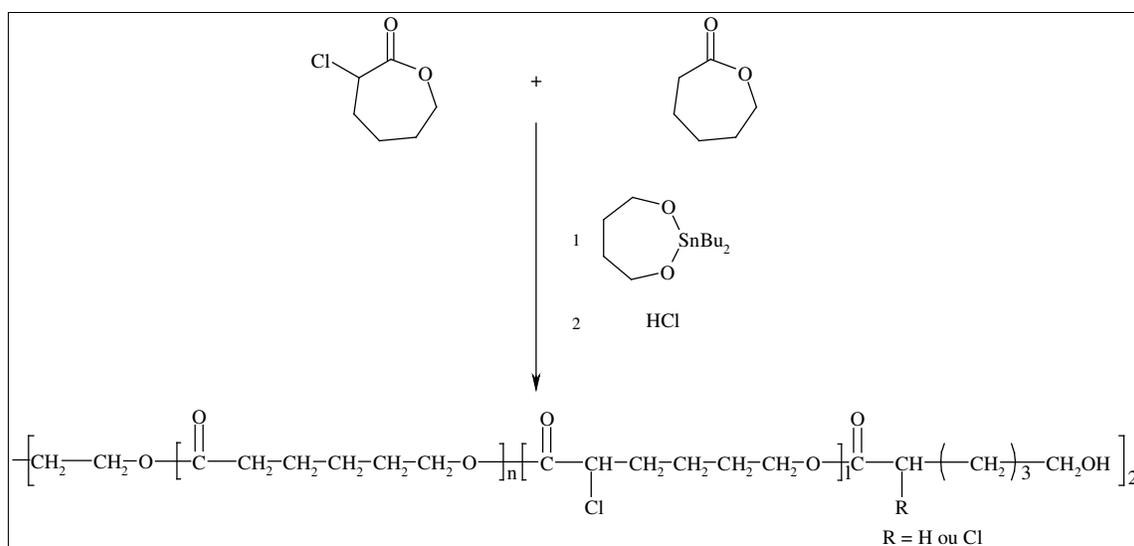
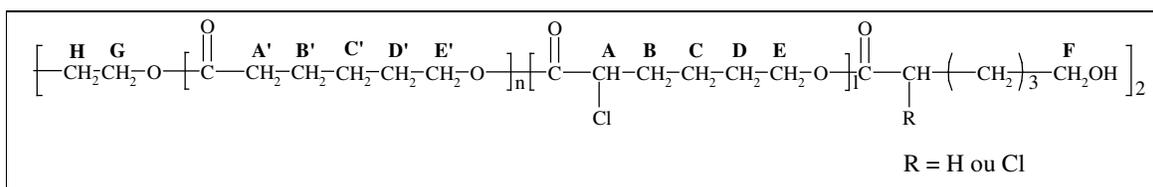


Figure 3.32 : Schéma de synthèse d'un copolymère statistique entre l' α -chloro- ϵ -caprolactone et l' ϵ -caprolactone.

La fraction molaire en α -chloro- ϵ -caprolactone peut être calculée par analyse du spectre RMN ^1H (Figure 3.5) en comparant les intégrales des pics situés entre 4,2 et 4 ppm (CHCl (A) et CH_2O (E) de l' $\alpha\text{Cl}\epsilon\text{CL}$ + CH_2O (E') de l' ϵCL) et celle du pic situé à 2,2 ppm (CH_2 (A') de l' ϵCL) selon la formule 3.2.



$$F_{\alpha\text{Cl}\epsilon\text{CL}} = \frac{(I_{\text{AEE}'} - I_{\text{A}'}) / 3}{(I_{\text{AEE}'} - I_{\text{A}'}) / 3 + I_{\text{A}'} / 2} \quad (3.2)$$

La masse moléculaire moyenne peut également être calculée selon la formule 3.3.

$$M_{n, \text{RMN}}^1\text{H} = \frac{(I_{\text{AEE}'} - I_{\text{A}'}) / 3}{I_{\text{F}} / 4} \cdot 148 + \frac{I_{\text{A}'} / 2}{I_{\text{F}} / 4} \cdot 114 \quad (3.3)$$

La masse moléculaire théorique se calcule grâce à la formule 3.4.

$$M_n, \text{ théorique} = DP_{\alpha\text{Cl}\epsilon\text{CL}} \cdot 148 + DP_{\epsilon\text{CL}} \cdot 114 \quad (3.4)$$

$$\text{avec } DP_i = \frac{\text{Nombre de mole de monomère } i}{\text{Nombre de mole d'amorceur}}$$

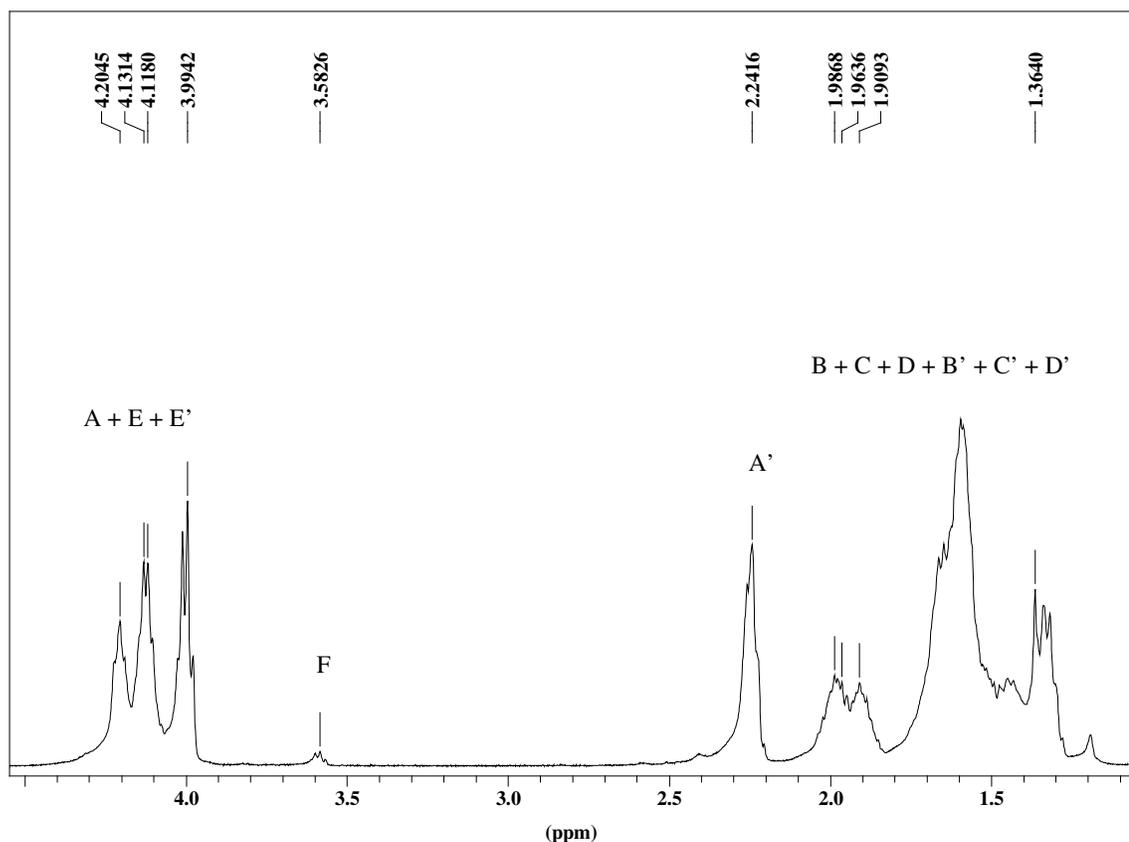


Figure 3.33 : Spectre RMN du copolymère statistique 50/50 d' ϵ -caprolactone et d' α -chloro- ϵ -caprolactone.

Les différents résultats sont présentés dans le tableau 3.1.

| $f_{\alpha\text{Cl}\epsilon\text{CL}}$ (%) | $F_{\alpha\text{Cl}\epsilon\text{CL}}$, RMN ^1H (%) | M_n , théorique (g/mol) | M_n , RMN ^1H (g/mol) | M_n , CES (g/mol) | M_w / M_n (CES) | Rdt (%) |
|---|--|------------------------------|-------------------------------------|------------------------|----------------------|------------|
| 50 | 49 | 10000 | 11700 | 13000 | 1,45 | > 99 |

$f_{\alpha\text{Cl}\epsilon\text{CL}}$: fraction molaire de l' α -chloro- ϵ -caprolactone dans le mélange de comonomères
 $F_{\alpha\text{Cl}\epsilon\text{CL}}$: fraction molaire de l' α -chloro- ϵ -caprolactone dans le copolymère (déterminé par RMN ^1H)

M_n (théorique) = $[(\alpha\text{Cl}\epsilon\text{CL})_0 / [\text{DSDOP}]_0) \cdot 148 + (\epsilon\text{CL})_0 / [\text{DSDOP}]_0) \cdot 114] \cdot \% \text{ de conversion}$

M_n (CES) : masse moléculaire apparente basée sur une calibration polystyrène

Le rendement est déterminé par gravimétrie

Tableau 3.1 : Résultats de la copolymérisation.

La masse moléculaire mesurée par RMN ^1H est en accord avec la masse théorique et l'indice de polymolécularité est conforme aux résultats obtenus précédemment au laboratoire.²⁷

Maintenant que nous avons synthétisé le polymère nous pouvons commencer l'étude cinétique des différentes réactions d'ATRA.

3.3. Détermination des conditions expérimentales de l'ATRA

3.3.1. Choix de l'oléfine

Il a été décidé de greffer une oléfine non polymérisable sur le copolymère statistique de l' ϵ -caprolactone et de l' α -chloro- ϵ -caprolactone par une réaction radicalaire par transfert d'atome. Dans le cadre d'une étude préliminaire, le benzoate de but-3-ényl (Figure 3.6) a été sélectionné comme oléfine non polymérisable. La chromatographie d'exclusion stérique (CES) et la RMN ^1H permettent de suivre l'avancement de l'ATRA.

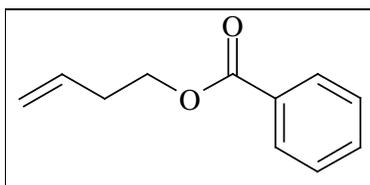


Figure 3.34 : Benzoate de but-3-ényl.

Le benzoate de but-3-ényl a été synthétisé par réaction entre le but-3-èn-1-ol et le chlorure benzoïque en présence de *N*-méthylmorpholine durant une nuit (Figure 3.7).²⁹

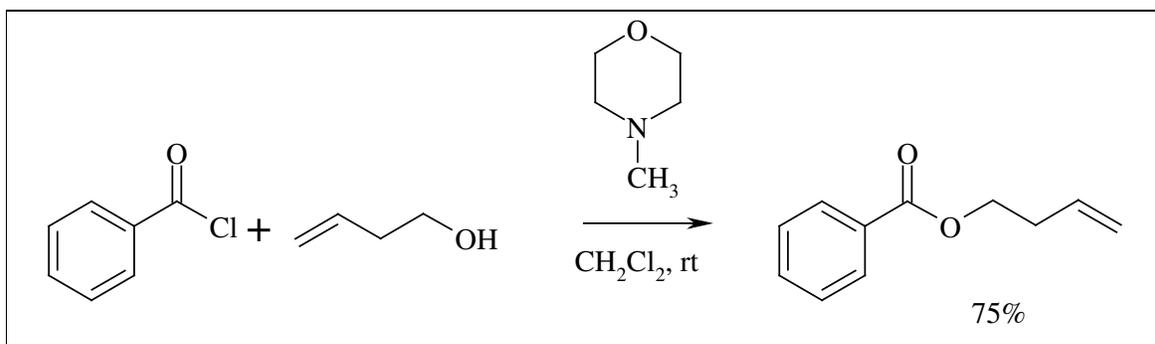


Figure 3.35 : Schéma de synthèse du benzoate de but-3-ényl.

Le spectre RMN ^1H (CDCl_3) fournit les résultats suivants : $\delta = 8,1-7,3$ (m, 5H, CH aromatiques), 5,8 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 5,1 (m, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 4,3 (t, 2H, CH_2O), 2,45 (m, 2H, CH_2)

Le spectre infra-rouge fournit les résultats suivants : élongation C-H oléfiniques et benzyliques 3070 cm^{-1} , élongation C=O 1720 cm^{-1} , élongation C=C 1642 cm^{-1} .

Aucune impureté n'a été détectée par GC (conditions d'analyse : $T^\circ_{\text{initiale}} = 70^\circ\text{C}$, $T^\circ_{\text{finale}} = 220^\circ\text{C}$, rampe $10^\circ\text{C} / \text{minute}$, temps d'élution = 12 minutes). Le rendement de la réaction est de 75 %.

3.3.2. Choix du catalyseur et du solvant

Plusieurs catalyseurs ont été testés pour greffer le benzoate de but-3-ényle sur la poly(ϵ -caprolactone-co- α -chloro- ϵ -caprolactone) (masse moléculaire = 11700 et de fraction molaire en α -chloro- ϵ -caprolactone de 0,49). Les résultats sont présentés dans le tableau 3.2.

| | Catalyseur | Solvant | T° | Durée | Remarque |
|---|--|---------|--------------------|-------|-------------------|
| 1 | CuCl/HMTETA | Toluène | 70°C | 48h | Pas de conversion |
| 2 | CuBr/HMTETA | Toluène | 70°C | 48h | Pas de conversion |
| 3 | NiBr ₂ (PPh ₃) ₂ | Toluène | 70°C | 48h | Pas de conversion |
| 4 | CuBr/HMTETA | DMF | 70°C | 48h | Conversion |

Tableau 3.2 : Résultats essais de réaction d'ATRA.

Dans un premier temps, nous avons réalisé un essai en utilisant comme catalyseur le CuCl en présence d'HMTETA (entrée 1 tableau 3.2). Le spectre RMN ^1H du polymère recueilli après 48 heures montre l'absence de toute réaction. Le remplacement de CuCl par CuBr ne conduit pas à un meilleur résultat (entrée 2 tableau 3.2). Nous avons alors testé le dibromobis(triphénylphosphine)nickel(II) sans meilleur résultat (entrée 3 tableau 3.2).

Vairon a observé que la polymérisation du styrène en présence de CuCl et de bipyridine est plus rapide dans le diméthylformamide (DMF) qu'en masse. Le rôle du DMF sur la cinétique de polymérisation est mal compris. Le milieu de polymérisation effectuée en masse est hétérogène. Un rôle du DMF consiste alors à homogénéiser le milieu réactionnel. Vairon évoque également la possibilité que le DMF agisse comme ligand.³²

Quoiqu'il en soit, le milieu est aussi hétérogène dans les essais d'ATRA qui ont été réalisés. Le toluène a donc été remplacé par le DMF pour homogénéiser le milieu de réaction dans l'espoir d'accélérer l'ATRA (entrée 4 tableau 3.2).

Le copolymère ainsi obtenu a été précipité deux fois dans l'heptane avant d'être caractérisé par RMN ^1H et SEC-UV.

L'analyse RMN ^1H indique l'apparition de signaux dus aux protons aromatiques et la disparition du pic correspondant au groupement CHCl du copolymère.

La figure 3.8 compare les chromatogrammes SEC obtenus soit avec un détecteur RI ou un détecteur UV (260 nm). La superposition des courbes prouve également la fonctionnalisation de la poly(ϵ -caprolactone) par des groupes aromatiques.

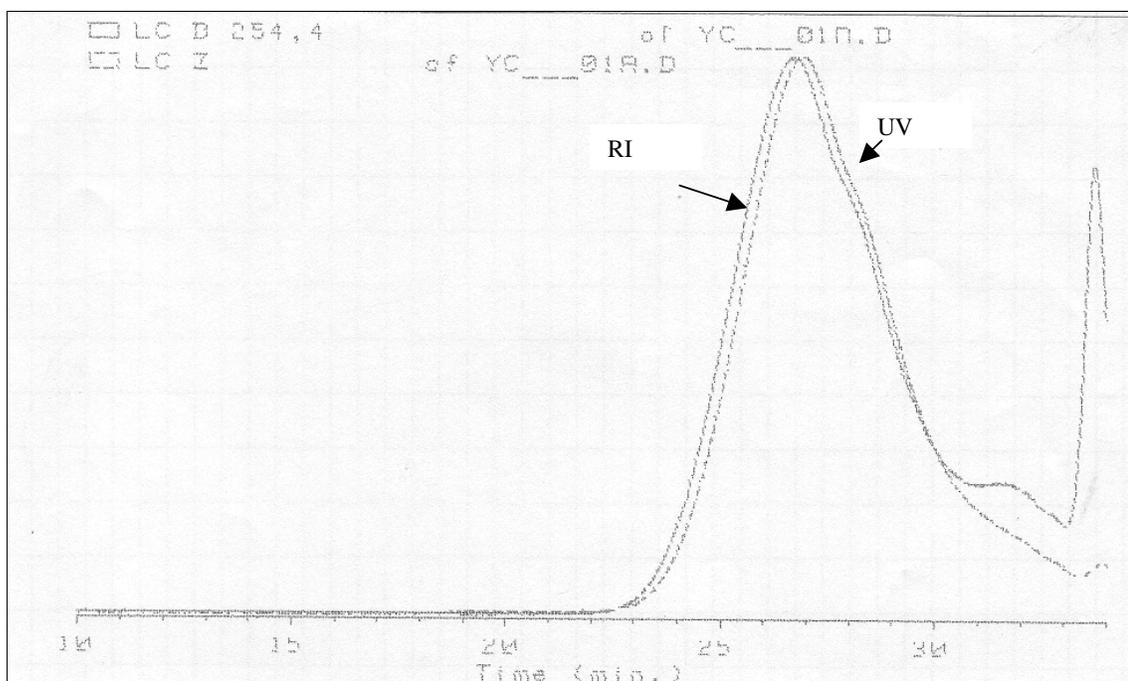


Figure 3.36 : Spectre SEC-UV normalisé pour la réaction entre le copolymère 50/50 et le benzoate de but-3-ényl à 70°C.

Cette fois, l'ATRA a donc bien lieu en présence de CuBr / HMTETA lorsque la réaction est effectuée dans le DMF. Il a donc été décidé d'étudier de manière plus approfondie cette réaction.

3.3.3. Influence de la quantité d'oléfine

Comme nous l'avons précisé, les oléfines greffées dans le cadre de ce travail ne sont pas polymérisables. L'ATRA a été effectuée en présence de deux équivalents d'oléfine par équivalent d'amorceur chloré sans risque de polymérisation. L'excès d'oléfine pourra facilement être éliminé par deux précipitations successives dans l'heptane.

3.3.4. Influence de la température

Notre but est de fonctionnaliser la chaîne polymère sans la dégrader. Plus la température et plus le temps de réaction sont élevés, plus la dégradation est rapide. Nous avons donc réalisé deux expériences à deux températures différentes : 60 et 85°C. Le macroamorceur est un copolymère statistique d' α Cl ϵ CL et d' ϵ -caprolactone (ϵ CL) dont la fraction molaire en α Cl ϵ CL est de 49% et la masse moléculaire de 11700. Les conditions de réaction sont les suivantes : 1 éq. d'amorceur , 2 éq. de benzoate de but-3-ényl, 1 éq. CuBr, 1 éq. HMTETA dans 7 ml de DMF. Nous avons prélevé 1 ml du mélange réactionnel après différents temps de réaction. L'évolution de la masse moléculaire a été suivie par analyse CES. Le taux de conversion des différents prélèvements a été déterminé par RMN 1 H (Figure 3.9) selon les formules (3,5a ; 3,5b ; 3,5c ; 3,5d)

$$\% \text{ en caprolactone} = \frac{I_A / 2}{I_B / 15 + I_A / 6 + I_{C,D,E,F} / 3} \cdot 100 \quad (3,5a)$$

$$\% \text{ en ATRA} = \frac{I_B / 5}{I_B / 15 + I_A / 6 + I_{C,D,E,F} / 3} \cdot 100 \quad (3,5b)$$

$$\% \text{ en caprolactone chlorée} = \frac{(I_{C,D,E,F} - 2/5 I_B - I_A) / 3}{I_B / 15 + I_A / 6 + I_{C,D,E,F} / 3} \cdot 100 \quad (3,5c)$$

$$\text{Taux de conversion} = \frac{\% \text{ en ATRA}}{\% \text{ en ATRA} + \% \text{ en caprolactone chlorée}} \cdot 100 \quad (3,5d)$$

I_x représente la valeur de l'intégrale du pic correspondant au signal du ou des protons X

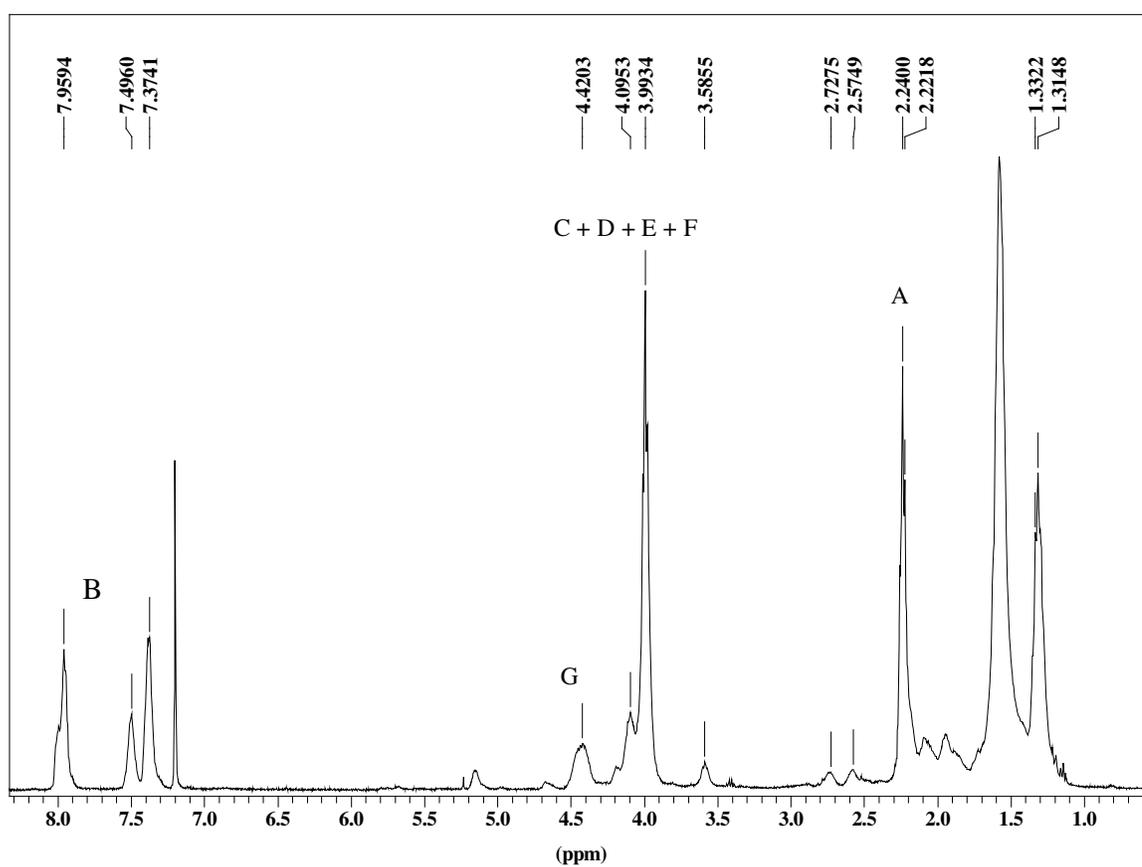
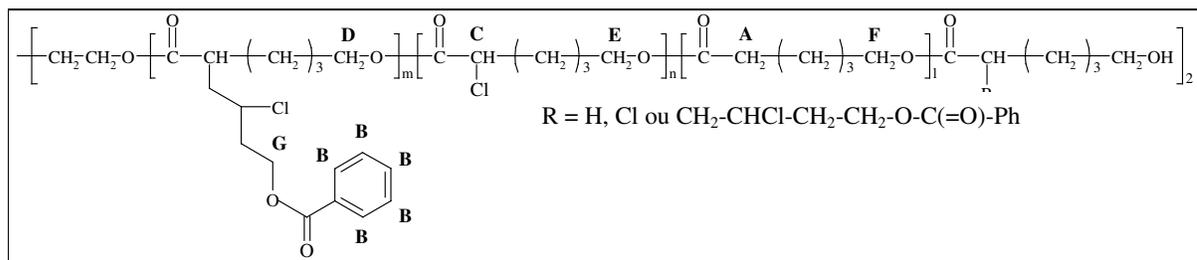


Figure 3.37 : Spectre RMN ¹H du copolymère portant des fonctions esters le long de la chaîne polymère.

Les différents résultats (Figure 3.10) sont présentés dans le tableau 3.3.

| | Température | Durée | Mn (CES) | Mn /Mw | Taux de conversion |
|---|-------------|-------|----------|--------|--------------------|
| 1 | 60°C | 1h | 11000 | 1,47 | 11% |
| 2 | 60°C | 4h | 12000 | 1,42 | 26% |
| 3 | 60°C | 8h | 12000 | 1,38 | 31% |
| 4 | 60°C | 24h | 12000 | 1,41 | 51% |
| 5 | 85°C | 1h | 11000 | 1,56 | 20% |
| 6 | 85°C | 4h | 9500 | 1,48 | 49% |
| 7 | 85°C | 8h | 6500 | 1,54 | 65% |
| 8 | 85°C | 24h | 5500 | 1,54 | 86% |

Mn (CES) = masse moléculaire apparente basée sur une calibration polystyrène

Tableau 3.3 : Résultats ATRA en fonction de la température.

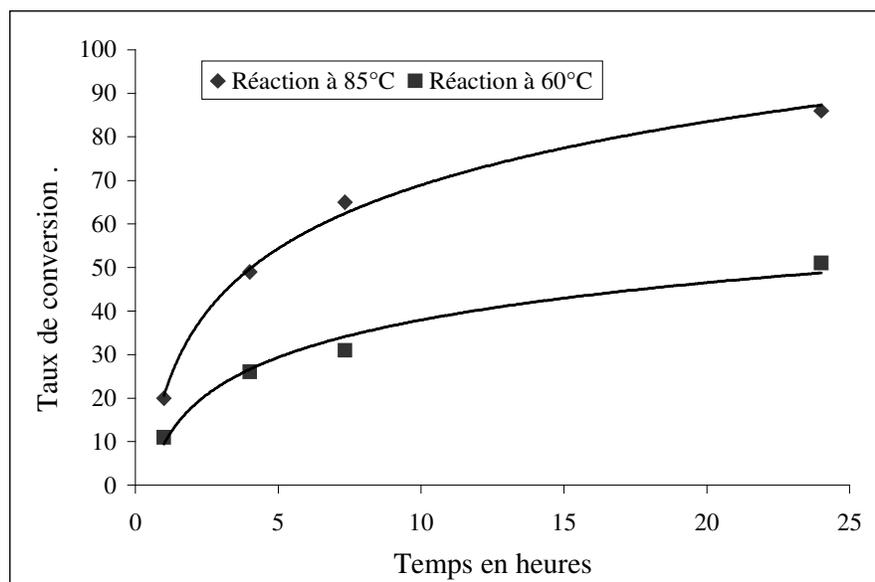


Figure 3.38 : Evolution du taux de conversion, déterminé par RMN ¹H, en fonction du temps pour la réaction : 2 éq. de benzoate de but-3-ényle, 1 éq. CuBr, 1 éq. HMTETA, DMF à 60°C et 85°C.

Lorsque l'ATRA est effectuée à 60°C, une conversion de 51 % est atteinte en 24 heures (entrée 4, tableau 3.3). A 85°C, la réaction est plus rapide puisque après le même temps de réaction, la conversion est cette fois de 86 % (entrée 8, tableau 3.3). L'analyse SEC indique que la masse moléculaire apparente reste constante à 60°C et qu'elle diminue à 85°C. De plus, la masse moléculaire obtenue après approximativement 50 % de conversion est de 12000 à 60°C (entrée 4, tableau 3.3) et de 9500 (entrée 6, tableau 3.3) à 85°C. La fonctionnalisation du

polymère ne modifie donc pas de manière significative son volume hydrodynamique et par conséquent la masse apparente détectée par SEC. La chute de masse moléculaire apparente observée à 85°C ne peut donc provenir que d'une dégradation.

3.3.5. Influence de la quantité de catalyseur

Un inconvénient de l'ATRA est la difficulté de retirer le catalyseur, vu sa quantité dans le milieu. Il serait intéressant de déterminer l'influence de la quantité de catalyseur sur la cinétique de réaction afin de pouvoir diminuer sa quantité dans le milieu. Nous avons réalisé une réaction d'ATRA en présence d'un demi équivalent de catalyseur pour un équivalent d'amorceur chloré (copolymère statistique d' α Cl ϵ CL et d' ϵ CL de masse 11700 dont la fraction molaire en α Cl ϵ CL est de 0.49) et réalisé une étude cinétique. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.4.

| | Température | Durée | Mn (CES) | Mn /Mw | Taux de conversion |
|----------|-------------|-------|----------|--------|--------------------|
| 1 | 60°C | 1h | 14500 | 1,45 | 6 % |
| 2 | 60°C | 4h | 15000 | 1,41 | 15 % |
| 3 | 60°C | 8h | 16000 | 1,36 | 17 % |
| 4 | 60°C | 24h | 15000 | 1,39 | 28 % |

Mn (CES) = masse moléculaire apparente basée sur une calibration polystyrène

Tableau 3.4 : Résultats ATRA pour un demi équivalent de catalyseur.

L'analyse des résultats SEC montre que le copolymère n'est pas dégradé après 24 heures de réaction. L'analyse des résultats RMN 1 H montre une diminution de la vitesse de réaction quand la quantité de catalyseur est divisée par deux. L'évolution du taux de conversion des deux réactions est présentée dans la figure 3.11.

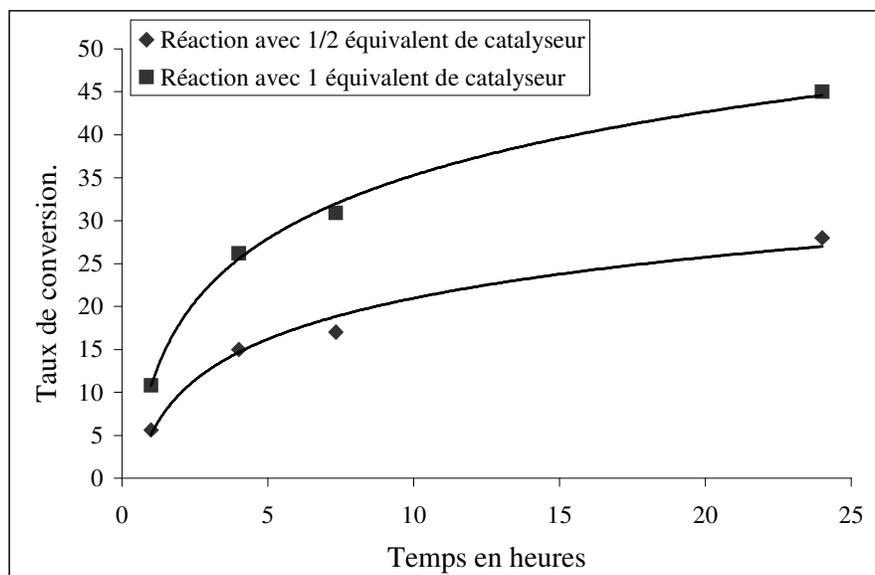


Figure 3.39 Evolution du taux de conversion, déterminé par RMN ^1H , en fonction du temps pour la réaction à 60°C : 2 éq. de benzoate de but-3-ényl, 1 éq. HMTETA, DMF pour 1/2 éq. CuBr et 1 éq. CuBr

Pour des temps de réaction égaux, le taux de conversion de l'ATRA réalisée avec un équivalent de catalyseur est plus élevé. Dans la suite du travail, il a donc été décidé d'utiliser systématiquement 1 éq. de catalyseur par rapport à l'amorceur.

3.3.6. Conditions de l'ATRA

Les conditions que nous avons retenues sont :

- 1 équivalent de CuBr
- 1 équivalent d'HMTETA
- température de 60°C
- solvant : diméthylformamide (DMF)

Nous avons donc trouvé des conditions expérimentales permettant une fonctionnalisation du copolymère sans pour autant le dégrader. La suite de ce mémoire consistera à appliquer ces conditions à une série d'oléfines porteuses de fonctions chimiques différentes.

3.4. Modification du copolymère

Dans la suite de ce mémoire, nous avons réalisé plusieurs expériences afin de fixer différentes fonctions chimiques le long de la chaîne polymère.

3.4.1. Synthèse d'un copolymère porteur de fonctions alcools

Nous avons choisi d'utiliser comme oléfine le but-3-èn-1-ol (Figure 3.12). En cas de succès, nous serons en mesure de fonctionnaliser une poly(ϵ -caprolactone) par des fonctions alcools sans qu'il ne soit nécessaire d'avoir recours à des réactions de protection et de déprotection.

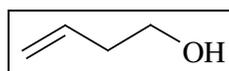


Figure 3.40 : But-3-èn-1-ol.

Nous avons travaillé dans les conditions suivantes : 1 éq. d'amorceur (copolymère statistique d' α Cl ϵ CL et d' ϵ CL dont la fraction molaire en α Cl ϵ CL est de 0,49 et la masse 11700), 2 éq. oléfine, 1 éq. CuBr, 1 éq. HMTETA, 60°C, DMF. Le taux de conversion a été calculé selon les formules (3,7a ; 3,7b ; 3,7c ; 3,7d).

$$\% \text{ en caprolactone} = \frac{I_A / 2}{I_B / 6 + I_A / 6 + I_{C,D,E,F} / 3} \cdot 100 \quad (3,7a)$$

$$\% \text{ en ATRA} = \frac{I_B / 2}{I_B / 6 + I_A / 6 + I_{C,D,E,F} / 3} \cdot 100 \quad (3,7b)$$

$$\% \text{ en caprolactone chlorée} = \frac{(I_{C,D,E,F} - I_B - I_A) / 3}{I_B / 6 + I_A / 6 + I_{C,D,E,F} / 3} \cdot 100 \quad (3,7c)$$

$$\text{Taux de conversion} = \frac{\% \text{ en ATRA}}{\% \text{ en ATRA} + \% \text{ en caprolactone chlorée}} \cdot 100 \quad (3,7d)$$

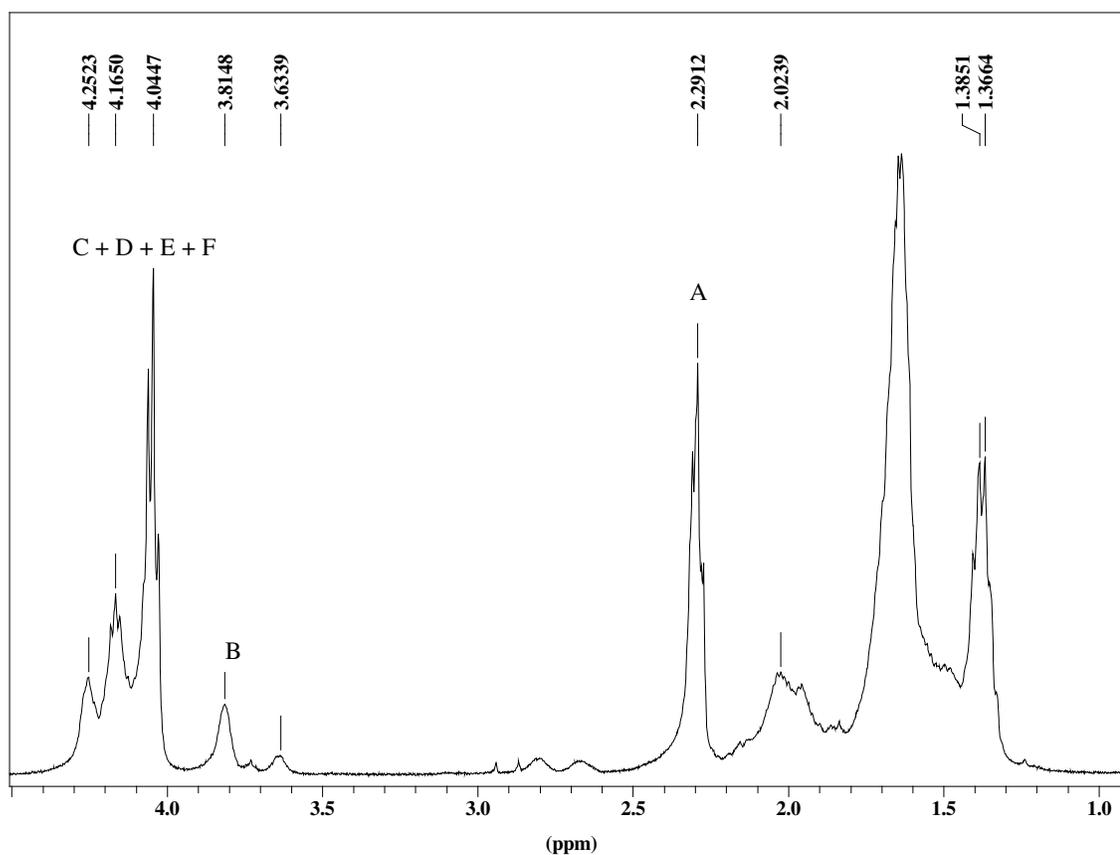


Figure 3.42 : Spectre RMN ^1H du copolymère portant des fonctions alcools le long de la chaîne polymère.

Il apparaît que pour un même temps de réaction, le taux de conversion est légèrement plus élevé dans le cas de l'alcool. Il apparaît également que le polymère se dégrade si la réaction est prolongée durant 24 heures alors qu'aucune dégradation n'était détectée pour le benzoate de but-3-ènyl (voir paragraphe 3.3.4). Nous avons donc réussi à fonctionnaliser en une seule étape une poly(ϵ -caprolactone) α -substituée par des atomes de chlore sans avoir recours à des réactions de protection et de déprotection. Même si la dégradation est plus rapide quand la fonction alcool n'est pas protégée sous la forme d'ester, il a été possible de trouver des conditions peu dégradantes conduisant à une conversion de 37 % après 8 heures de réaction. Des réactions de transestérification impliquant la fonction alcool du but-3-èn-1-ol sont vraisemblablement à l'origine de la dégradation plus rapide.

3.4.2. Analyse thermique du copolymère greffé par des fonctions alcools

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC) montre que la poly(ϵ CL-co- α Cl ϵ CL) (50/50) est amorphe et possède une température de transition vitreuse (T_g) de -56°C . Le copolymère fonctionnalisé par des fonctions alcools est amorphe avec une T_g de -54°C . Le greffage modifie donc peu les propriétés thermiques du polyester.

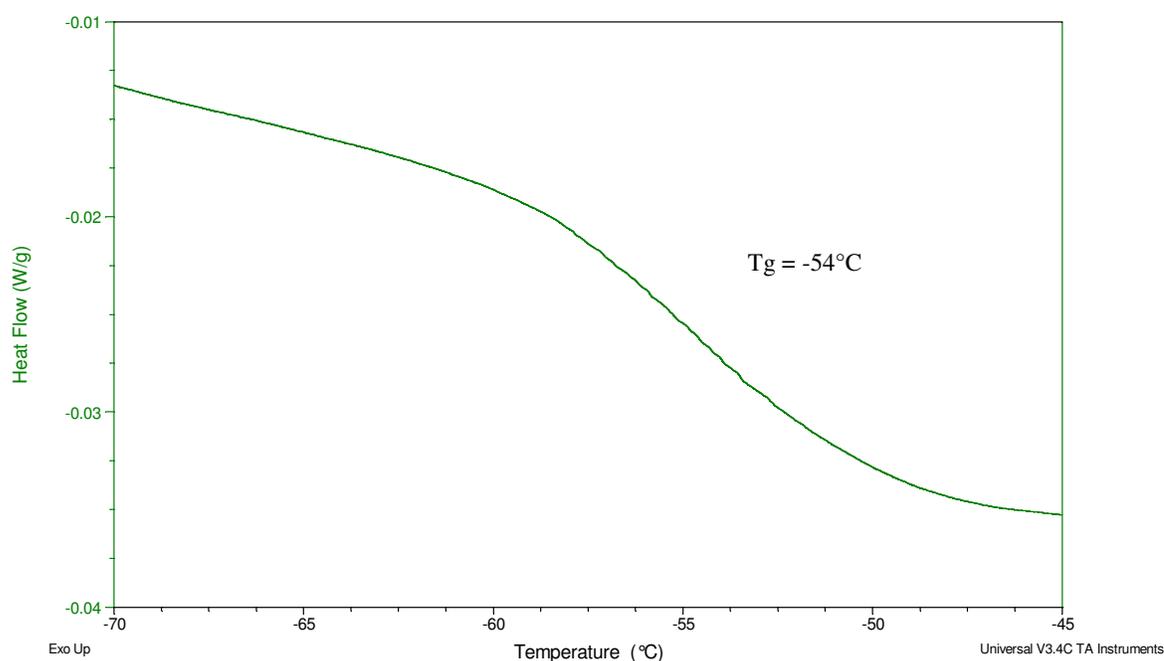


Figure 3.43 : Courbe DSC du copolymère porteur de fonctions alcools

3.4.3. Analyse thermogravimétrique du copolymère après réaction avec l'alcool

L'analyse thermogravimétrique (Thermogravimétrique Analysis ou TGA) montre que la poly(α Cl ϵ CL-co- ϵ CL) fonctionnalisée par des fonctions alcools se dégrade à une température inférieure à celle de la poly(α Cl ϵ CL-co- ϵ CL) de départ et de la polycaprolactone commerciale. La dégradation de la poly(α Cl ϵ CL-co- ϵ CL) se déroule suivant au moins trois mécanismes distincts tandis que celle de la poly(α Cl ϵ CL-co- ϵ CL) fonctionnalisée par des fonctions alcools se déroule au moins en cinq étapes. Il est connu que, lors de la dégradation thermique de la

polycaprolactone, la fonction alcool située sur le bout de chaîne intervient dans une réaction de dépolymérisation par un mécanisme de type « unzipping » ce terme signifiant que le polymère perd une unité monomère à chaque étape de la réaction (Figure 3.16).³³

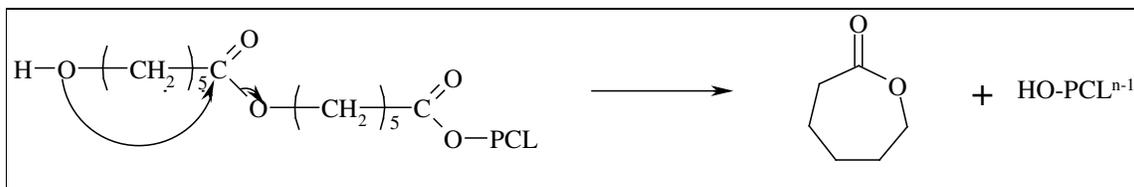


Figure 3.44 : Dépolymérisation de la poly(ϵ -caprolactone) via un mécanisme du type « unzipping »

Les fonctions alcools le long de la chaîne polymère pourraient donc également intervenir dans la dégradation du polymère. Il faut souligner que les dérivés d'étain n'ont pas été extraits et qu'il sont susceptibles d'accélérer la dégradation.

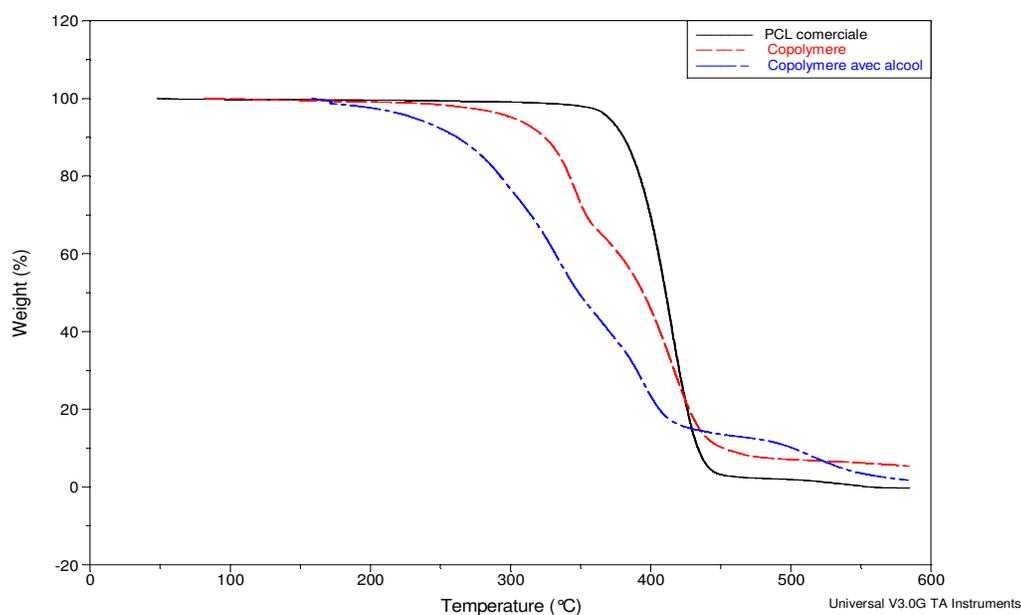


Figure 3.45 : Analyse thermogravimétrique de la poly(ϵ -caprolactone), de la poly (ϵ CL-co- α CL ϵ CL) et du polymère obtenu après ATRA avec un taux de conversion de 30 %.

3.4.4. Synthèse d'un copolymère porteur de fonctions acides

Deux voies ont été envisagées pour greffer un groupe acide carboxylique sur la poly(ϵ -caprolactone).

- La poly(ϵ -caprolactone) substituée par des groupes hydroxyles, préparée au § 3.4.1., a été mise en réaction avec l'anhydride succinimique.
- De manière plus directe, l'acide vinylacétique a été greffé sur la poly(ϵ CL-co- α Cl ϵ CL) par ATRA.

3.4.4.1. Modification chimique du copolymère porteur de fonctions alcools

Il est connu que les fonctions alcools peuvent être converties en fonctions acides par réaction avec l'anhydride succinimique (Figure 3.18).²⁹

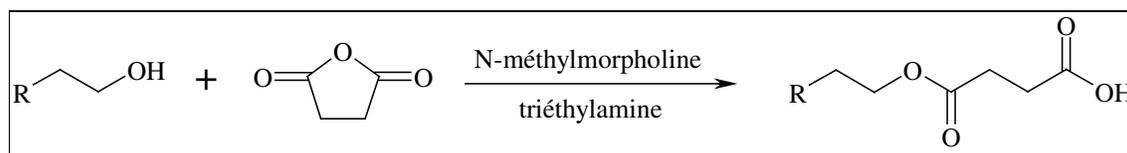
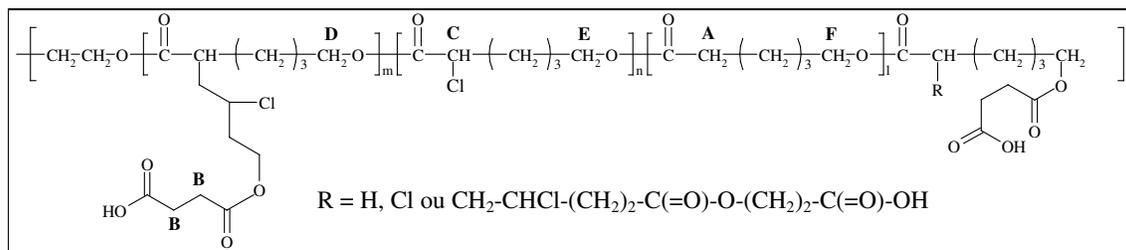


Figure 3.46 : Schéma réactionnel de la transformation d'un alcool terminal en acide carboxylique terminal.

Un copolymère fonctionnalisé par des fonctions alcools préparé comme décrit au § 3.4.1 (masse moléculaire = 12700 avec 15% de fonction alcool) est mis en réaction avec l'anhydride succinimique dans le 1,4-dioxane durant une nuit. Après avoir évaporé le solvant, le solide est dissout dans le chloroforme et filtré. La phase organique est lavée avec de l'eau acidifiée par HCl afin d'extraire les sels d'amine. Le polymère est précipité dans l'heptane et a été analysé par RMN 1H et infra-rouge.

Le polymère obtenu à la fin de la réaction possède la structure suivante :



Le spectre RMN ¹H (Figure 3.19) montre un pic large à 10,8 ppm qui correspond au proton acide. Les pics des groupes CH₂OH à 3,8 ppm ont disparus. Un pic apparaît à 2,6 ppm et a été attribué aux groupes CH₂COOH et CH₂COOR. Le spectre IR montre également une bande large entre 3300 et 2800 cm⁻¹ qui est caractéristique des acides carboxyliques. Toutes ces informations démontrent que le polymère porte des fonctions acides. Le pourcentage des fonctions acides peut être calculé par RMN ¹H selon la formule 3.12

$$\% \text{ de fonctions acides} = \frac{I_B / 4}{I_{CDEF} - I_A / 2 - I_B / 4} \cdot 100 \quad (3.12)$$

et est de 14 % d'unités acides présentes sur le polymère. La conversion des fonctions alcools en fonctions acides carboxyliques est donc presque quantitative.

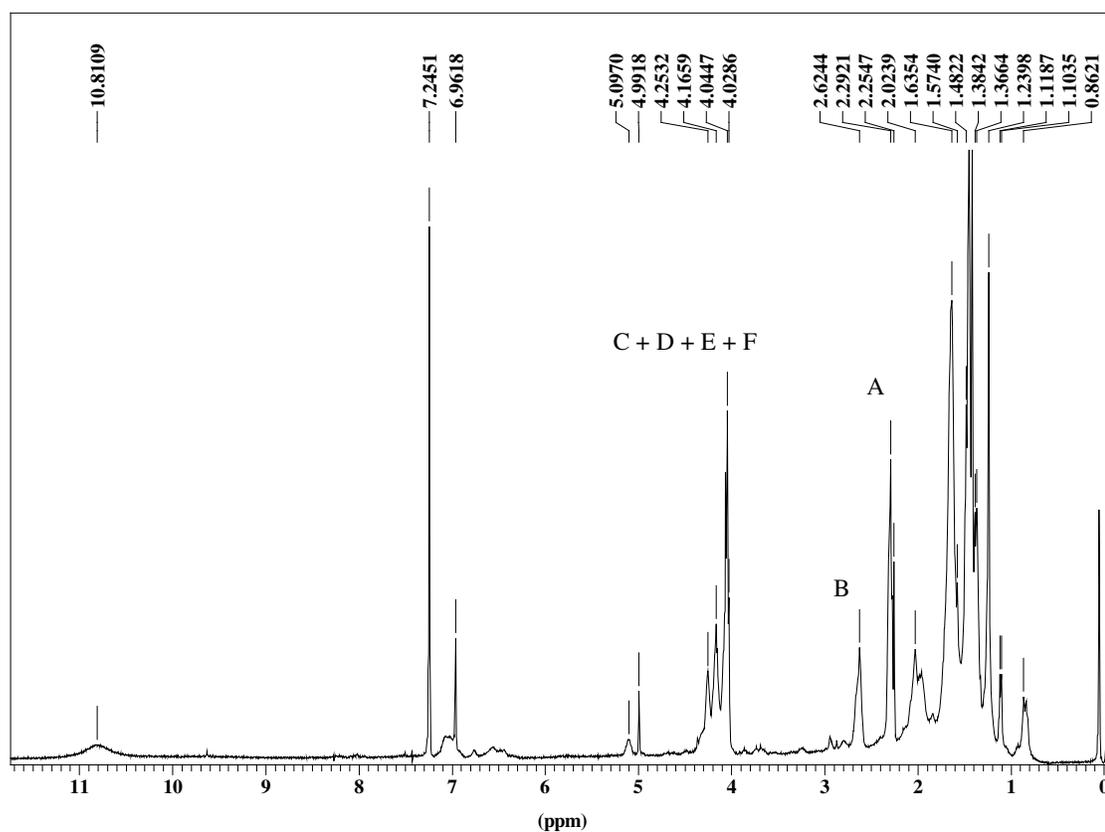


Figure 3.47 : Spectre RMN ^1H du polymère après réaction avec l'anhydride succinimique.

Il faut remarquer la présence des pics de la *N*-méthylmorpholine et de la triéthylamine dans le spectre RMN ^1H . (Ces deux amines peuvent être éliminées par redissolution du polymère dans le chloroforme suivi d'un lavage de la phase organique par une solution d'HCl diluée et de deux portions d'eau.)

Nous avons donc réussi à modifier la fonction alcool en fonction acide avec un très bon rendement.

3.4.4.2. ATRA avec l'acide vinylacétique

Il est décrit dans la littérature que l'ATRP du styrène par le complexe CuBr / bipyridine a bien lieu en présence d'acide benzoïque même si la cinétique est lente.²⁶ Il n'est donc pas indispensable de protéger la fonction acide pour effectuer l'ATRP et donc l'ATRA qui nous intéresse plus particulièrement dans le cadre de ce travail. La poly(α Cl ϵ CL-co- ϵ -CL) (masse moléculaire = 11700 et la fraction molaire en α Cl ϵ CL est de 0,49) a donc été mise en réaction avec l'acide vinylacétique (Figure 3.20).

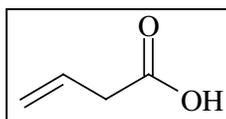
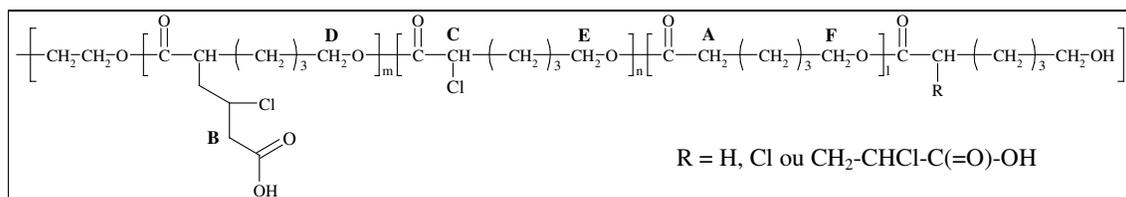


Figure 3.48 : Acide vinylacétique.

Nous avons travaillé dans les conditions 2 éq. oléfine, 1 éq. CuBr, 1 éq. HMTETA, 60°C, dans le DMF. Le taux de conversion est calculé à partir du spectre RMN ¹H par les formules (3,7a ; 3,7b ; 3,7c ; 3,7d) décrites dans le chapitre 3.4.1.



Les résultats sont présentés dans le tableau 3.6

| | Température | Durée | Taux de conversion |
|----------|-------------|-------|--------------------|
| 1 | 60°C | 1h | 9 % |
| 2 | 60°C | 4h | 17 % |
| 3 | 60°C | 8h | 21 % |
| 4 | 60°C | 24h | 32 % |

Tableau 3.6 : Résultats ATRA avec l'acide vinylacétique.

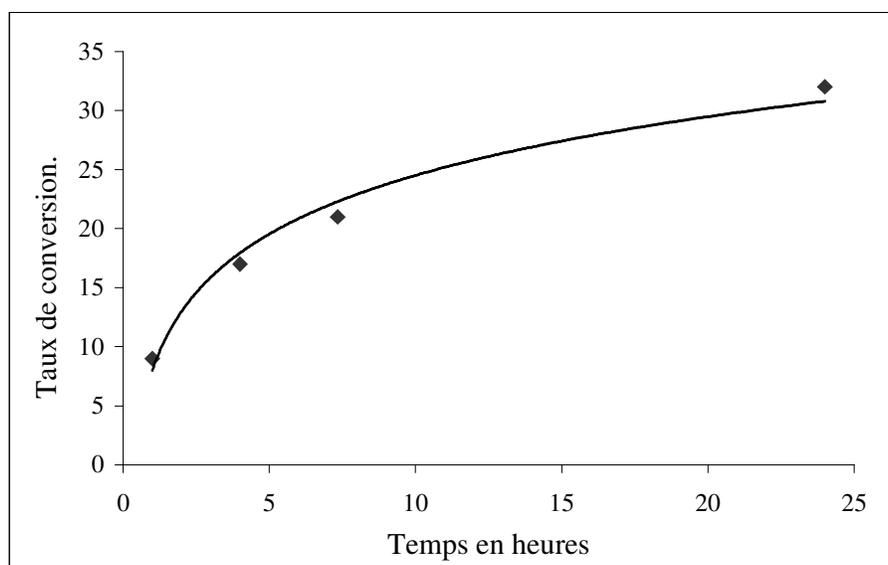


Figure 3.49 : Evolution du taux de conversion, déterminé par RMN ^1H , en fonction du temps pour la réaction à 60°C , 1 éq. HMTETA, DMF pour 2 éq. d'acide vinylacétique.

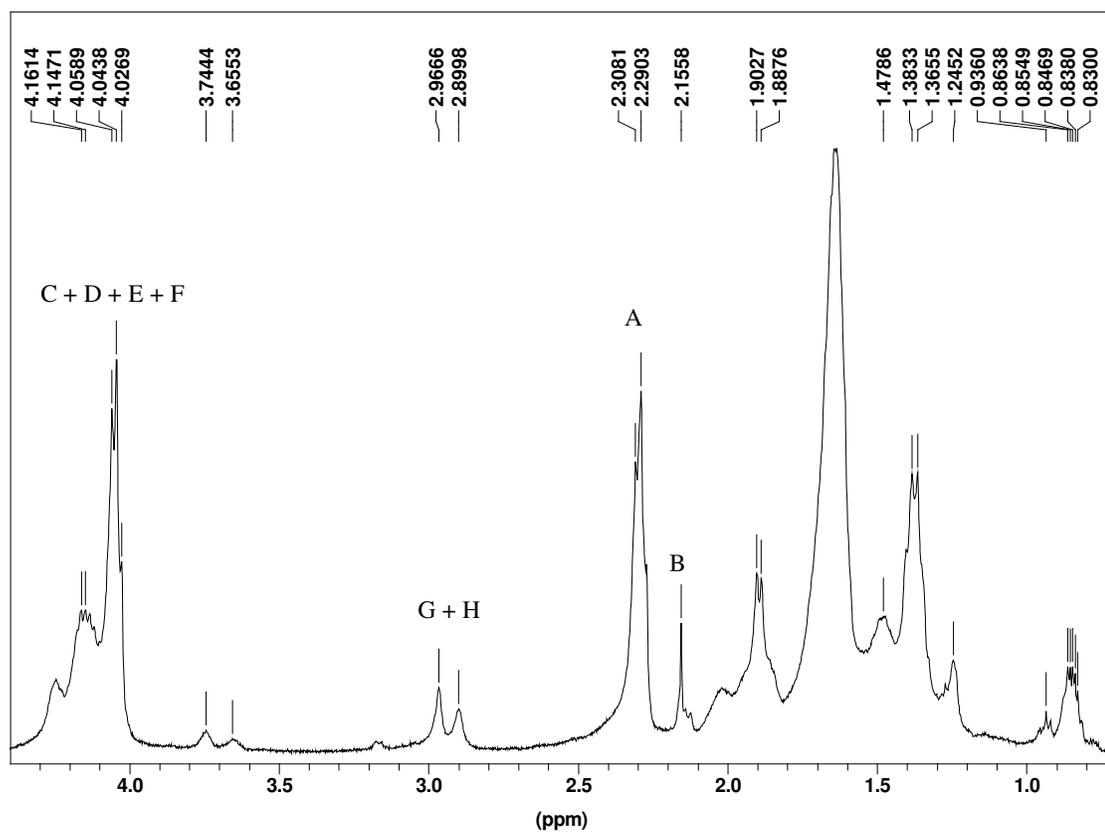


Figure 3.50 : Spectre RMN ^1H du copolymère portant des fonctions acides le long de la chaîne polymère.

Le spectre RMN ^1H (Figure 3.22) montre une diminution de l'intensité du pic correspondant au groupe CHCl du copolymère de départ ainsi que l'apparition d'un nouveau pic à 2,15 ppm. Ce déplacement chimique correspond au déplacement chimique des protons de l'unité CH_2 en α du groupe carbonyle. La réaction a donc bien eu lieu.

Il faut remarquer la présence des pics G et H dans le spectre RMN ^1H . Il s'agit des protons allyliques de l'acide vinylacétique. Il apparaît donc clairement que l'excès d'oléfine n'a pu être éliminé par précipitation dans l'heptane. Afin d'éliminer l'excès de réactif, le polymère a été précipité deux fois dans le méthanol mais sans succès. Nous avons alors décidé de conserver le polymère tel quel pour les analyses ultérieures.

3.4.5. Analyse thermique du copolymère greffé par des fonctions acides

L'analyse DSC montre que la température de transition vitreuse du copolymère greffé par des fonctions acides est de -48°C , valeur légèrement plus élevée que le copolymère de départ (-56°C). Le polymère greffé présente également un comportement amorphe.

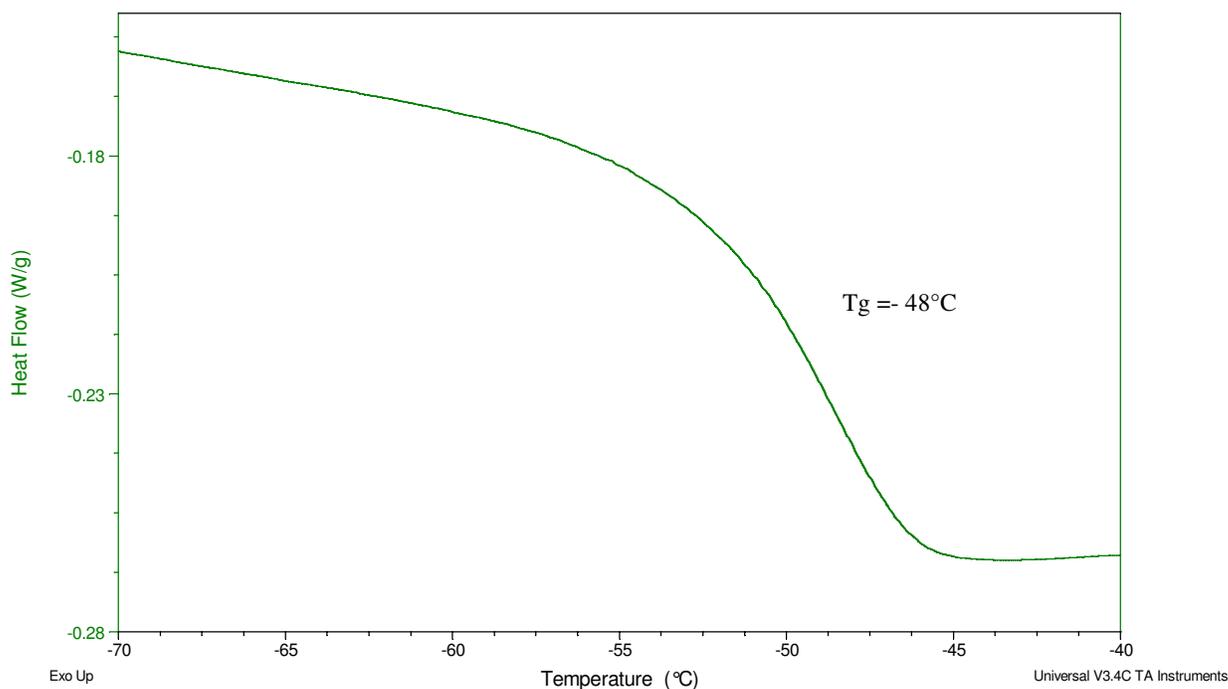


Figure 3.51 : Courbe DSC du copolymère porteur de fonctions acides.

3.4.6. Analyse thermogravimétrique du copolymère après réaction avec l'acide vinylacétique

Comme dans le cas de la fonctionnalisation par un alcool, il apparaît que le copolyester greffé par des fonctions acides se dégrade à une température plus faible que le copolyester de départ. La décomposition thermique s'effectue en quatre étapes minimum.

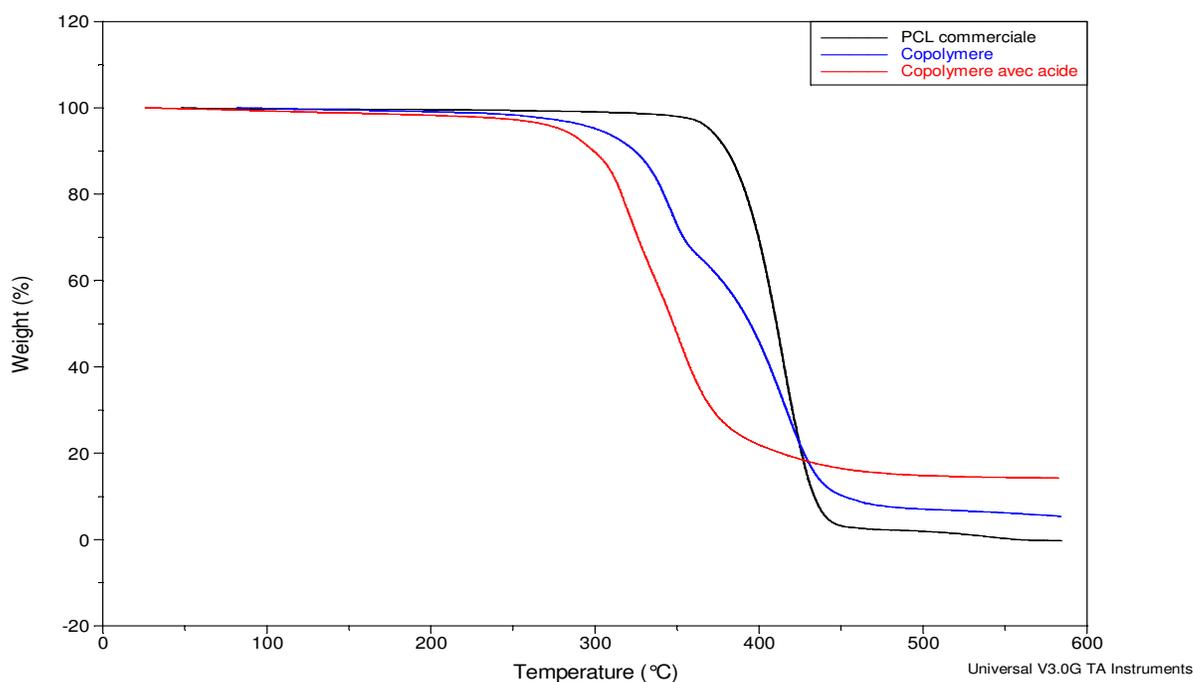


Figure 3.52 : Analyse thermogravimétrique de la poly(ϵ -caprolactone), de la poly(ϵ CL-co- α Cl ϵ CL) et du polymère obtenu après ATRA avec un taux de conversion de 29 %.

3.4.7. Synthèse d'un copolymère porteur de fonction époxyde

Dans le but de fonctionnaliser le copolymère avec une fonction époxyde, le 1,2-époxyhex-5-ène a été choisi comme oléfine (Figure 3.25).

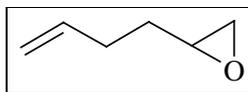


Figure 3.53 : 1,2-époxyhex-5-ène.

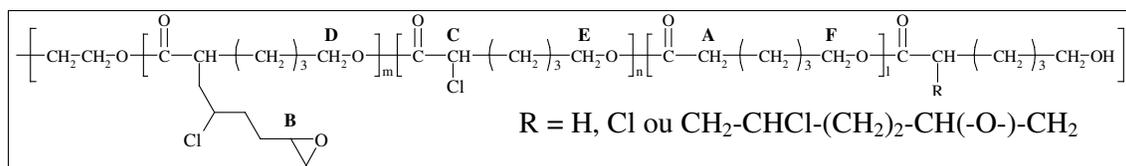
Le taux de conversion est calculé à partir du spectre RMN ^1H par les formules (3,9a ; 3,9b ; 3,9c ; 3,9d)

$$\% \text{ en caprolactone} = \frac{I_A / 2}{I_B / 3 + I_A / 6 + I_{C,D,E,F} / 3} \cdot 100 \quad (3,9a)$$

$$\% \text{ en ATRA} = \frac{I_B}{I_B / 3 + I_A / 6 + I_{C,D,E,F} / 3} \cdot 100 \quad (3,9b)$$

$$\% \text{ en caprolactone chlorée} = \frac{(I_{C,D,E,F} - 2 I_B - I_A) / 3}{I_B / 3 + I_A / 6 + I_{C,D,E,F} / 3} \cdot 100 \quad (3,9c)$$

$$\text{Taux de conversion} = \frac{\% \text{ en ATRA}}{\% \text{ en ATRA} + \% \text{ en caprolactone chlorée}} \cdot 100 \quad (3,9d)$$



Les résultats (Figure 3.13) sont présentés dans le tableau 3.5

| | Température | Durée | Mn (CES) | Mn /Mw | Taux de conversion |
|----------|-------------|-------|----------|--------|--------------------|
| 1 | 60°C | 1h | 7000 | 1,50 | 12 % |
| 2 | 60°C | 4h | 9000 | 1,46 | 32 % |
| 3 | 60°C | 8h | 7600 | 1,43 | 42 % |
| 4 | 60°C | 24h | 3000 | 1,42 | 61 % |

Mn (CES) = masse moléculaire apparente basée sur une calibration polystyrène

Tableau 3.7 : Résultats ATRA avec le 1,2-époxyhex-5-ène

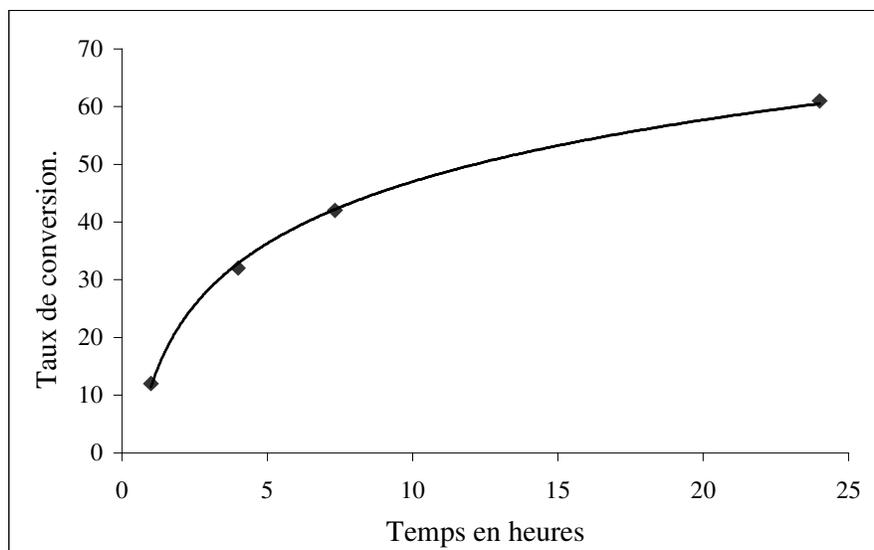


Figure 3.54 : Evolution du taux de conversion, déterminé par RMN ^1H , en fonction du temps pour la réaction à 60°C , 1 éq. HMTETA, DMF pour 2 éq. de 1,2-époxyhex-5-ène.

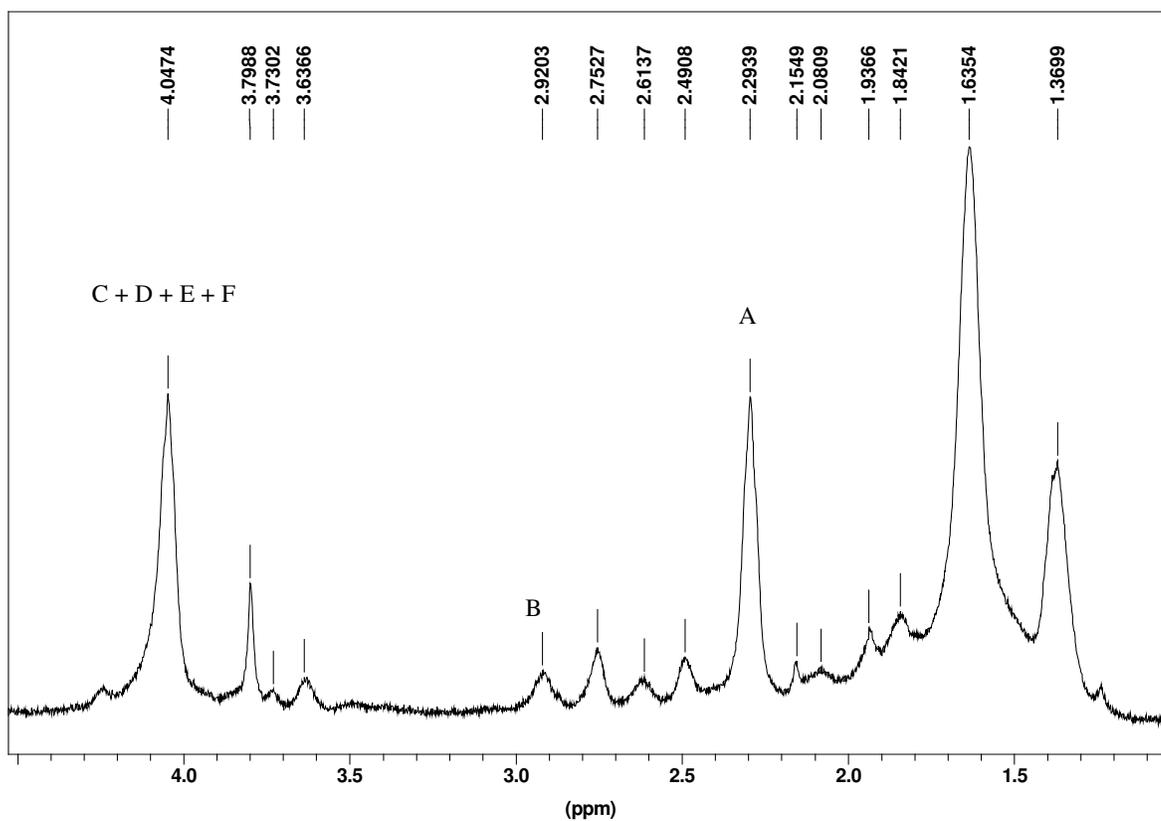
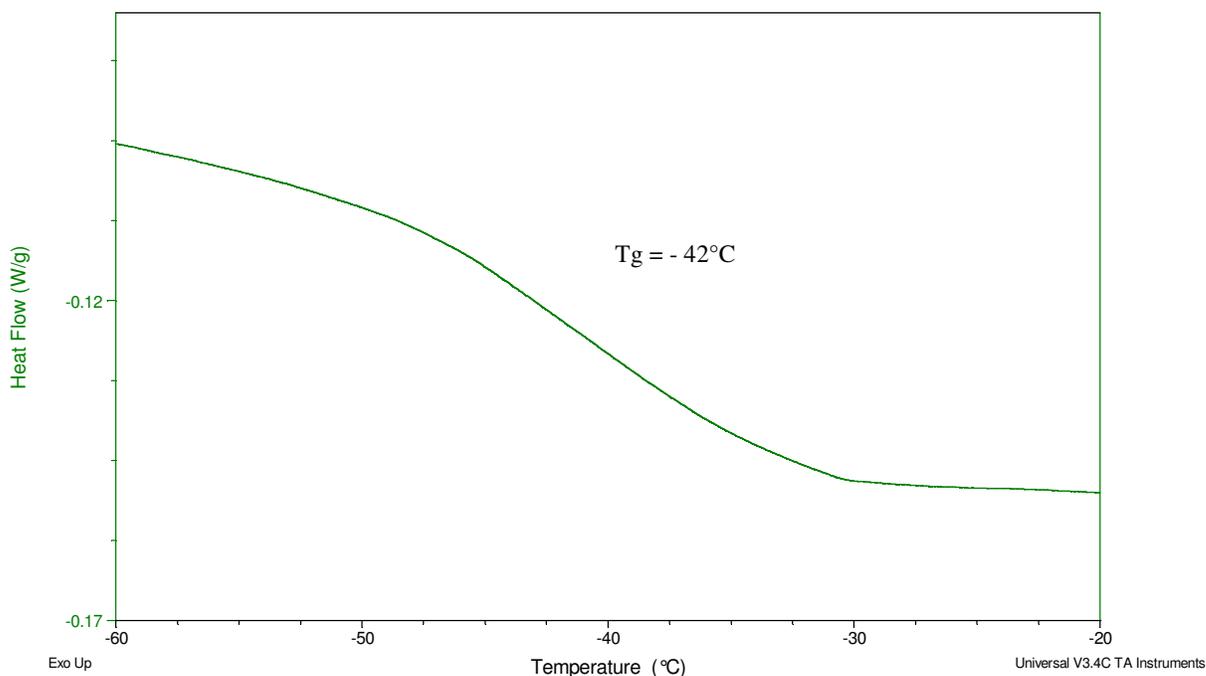


Figure 3.55 : Spectre RMN ^1H du copolymère portant des fonctions époxydes le long de la chaîne polymère.

Il apparaît que comme dans le cas de l'alcool, le polymère se dégrade si la réaction est maintenue durant 24 heures. La masse moléculaire apparente basée sur une calibration polystyrène obtenue par CES reste stable après 8 heures avant de diminuer après 24 heures de réaction. Il est cependant possible d'obtenir un polymère fonctionnalisé par des époxydes en arrêtant la réaction après 8 heures en vue de minimiser la dégradation. Le taux de conversion à ce moment est de 42 %.

3.4.7. Analyse thermique du copolymère greffé par des fonctions époxydes

L'analyse DSC montre que la température de transition vitreuse du copolymère greffé par des fonctions époxydes est de -42°C , valeur légèrement plus élevée que le copolymère de départ (-56°C). Le polymère greffé est également amorphe.



3.4.8. Analyse thermogravimétrique du copolymère après réaction avec l'époxyde

La fonctionnalisation du copolymère provoque également une modification du comportement thermique. Le copolymère se dégrade déjà à partir de 50°C. Le mécanisme de dégradation comporte quatre étapes minimum.

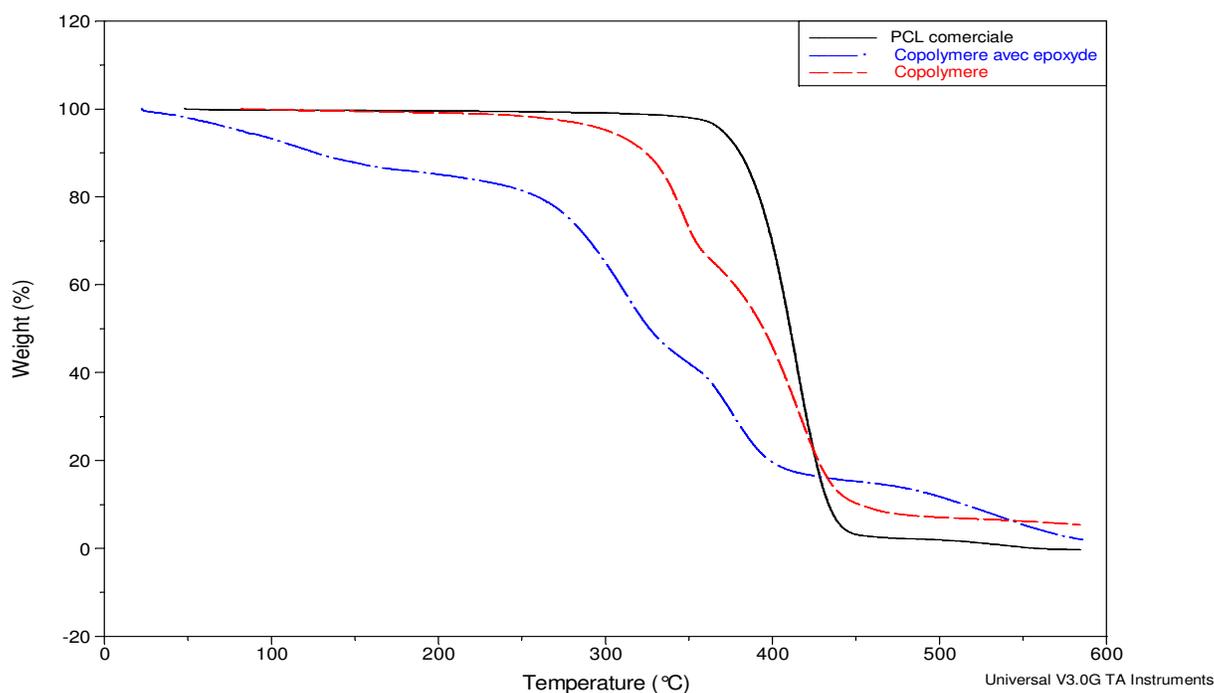


Figure 3.56 : Analyse thermogravimétrique de la poly(ϵ -caprolactone), de la poly(ϵ CL-co- α Cl ϵ CL) et du polymère obtenu après ATRA avec un taux de conversion de 51 %.

En conclusion, nous avons réussi à greffer sur la poly(ϵ -caprolactone) des fonctions esters, alcools, acides carboxyliques et époxydes en limitant la dégradation pourvu que le temps de réaction ne soit pas trop élevé.

4. Conclusions et perspectives

Dans le cadre de ce mémoire, une stratégie particulièrement directe a été développée pour la synthèse de nouveaux polyesters substitués par des groupes fonctionnels. Le schéma de synthèse comporte seulement trois étapes à partir de la 2-chlorocyclohexanone, commercialement disponible : la synthèse de l' α -chloro- ϵ -caprolactone par une oxydation de Baeyer-Villiger, sa (co)polymérisation par ouverture de cycle et enfin l'ATRA. Cette méthode est particulièrement souple puisqu'à partir du même précurseur polymère, plusieurs groupes fonctionnels différents peuvent être introduits. C'est ainsi qu'on a été préparés des polyesters fonctionnalisés par des esters, des acides carboxyliques, des alcools et des époxydes. Dans le cas particulier des alcools et des acides carboxyliques, aucune étape de protection ou de déprotection n'est requise puisque ces fonctions sont introduites par ATRA, après l'étape de polymérisation, dans des conditions où elles sont tolérées.

Il a été montré que l'ATRA en présence de CuBr et de HMTETA a bien lieu à 60°C lorsque la réaction est effectuée dans le DMF comme solvant. A l'heure actuelle, une limitation réside dans le temps de réaction qui ne doit pas être trop long afin d'éviter que le copolyester ne se dégrade, limitant ainsi la conversion de l'ATRA et donc le taux de fonctionnalisation de la chaîne polyester.

A l'avenir, d'autres catalyseurs devront être recherchés dans l'espoir de diminuer le temps de réaction avec pour objectif d'augmenter la conversion et donc le taux de fonctionnalisation avant que le polymère ne se dégrade.

La liste des fonctions greffées le long de la chaîne polyester n'est pas limitative et pourra être étendue à l'avenir. C'est ainsi que l'ATRA de la N,N-diméthyl-3-buténylamine (Figure 4.1) constitue une route pour accéder à des polyesters substitués par des fonctions amines. Leur quaternisation par des dérivés bromés conduiront à des polyesters hydrosolubles, potentiellement biodégradables et présentant des propriétés antibactériennes.

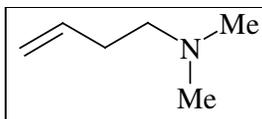


Figure 4.57 : *N,N*-diméthyl-3-buténylamine.

La fonction chimique pourra elle-même être mise à profit pour transformer le polyester dans des conditions douces et donc peu dégradantes. Par exemple, la réaction d'un polyester fonctionnalisé par des groupes hydroxyles avec un chlorure d'acide fluoré Rf-COCl constitue une voie à exploiter pour préparer des polyesters greffés par des chaînes fluorées, pouvant jouer le rôle de surfactant dans le CO₂ supercritique.

Une fois une gamme suffisamment large de polyesters préparés, cette recherche ouvre la perspective d'étudier la dépendance de la nature des fonctions chimiques greffées avec les propriétés telles que la biodégradation, la biocompatibilité, la dégradation thermique, les propriétés thermiques et mécaniques... Cette recherche n'a été que très brièvement entamée au cours de ce travail. Ainsi, les analyses thermogravimétriques semblent indiquer que le mécanisme de dégradation varie en fonction de la fonction chimique greffée. Ce mécanisme pourra être étudié par l'analyse de la nature chimique des gaz émis.

5. Méthodes expérimentales

5.1. Synthèse de l' α -chloro- ϵ -caprolactone

Dans un ballon d'un litre placé dans un bain d'eau à température ambiante, on transfère 600 ml de dichlorométhane (CH_2Cl_2), 60 gr de 2-chlorocyclohexanone (0,45 mol) et 150 gr (0,675 mol) d'acide *meta*-chloroperoxybenzoïque (*m*CPBA, 70%). Après 48h de réaction, le milieu réactionnel est placé à -20°C pour précipiter l'acide *meta*-chlorobenzoïque. Celui est retiré par filtration sur buchner. Le solide est rincé avec des portions de CH_2Cl_2 frais. Une partie du CH_2Cl_2 est évaporée afin de faciliter les lavages. La phase organique est lavée trois fois avec 100 ml d'une solution aqueuse saturée en bisulfite de sodium afin de réduire l'excès de *m*CPBA. L'acide *meta*-chlorobenzoïque est éliminé par trois lavages avec 100 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium. La phase organique est enfin lavée par 100 ml d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium et par deux fois 100 ml d'eau. Après les différents lavages, la phase organique est agitée en présence de sulfate de magnésium anhydre puis filtrée. Le dichlorométhane est éliminé sous vide à l'évaporateur rotatif.

L' α -chloro- ϵ -caprolactone est purifiée par distillation sous vide (10^{-2} , 10^{-3} mm Hg). Trois fractions sont recueillies :

- 25°C : 2-chlorocyclohexanone
- $72-77^\circ\text{C}$: mélange des deux isomères : l' α -chloro- ϵ -caprolactone et l' ϵ -chloro- ϵ -caprolactone
- $77-82^\circ\text{C}$: l' α -chloro- ϵ -caprolactone

L' α -chloro- ϵ -caprolactone est un liquide visqueux incolore (39 gr). Point d'ébullition dans la littérature : $85-87^\circ\text{C}$ (0,7 mm Hg)

RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 4,7$ (m, 1H, CHCl , 1), $4,3$ (m, 1H, CHO , 2), 4 (m, 1H, CHO , 2'), $2,2-1,8$ (m, 6H, CH_2 , 3,4,5).

RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 171$ ($\text{C}(=\text{O})\text{O}$), 70 (CH_2OH), 59 (CHCl), $25-29-33$ ppm (3CH_2)

5.2. Le matériel

La polymérisation est réalisée dans un réacteur en verre relié par l'intermédiaire d'un robinet à trois voies à une pompe à vide et à une bonbonne d'azote grâce à une double rampe en verre. Le 2,2-dibutyl-2-stanna-1,3-dioxepane (DSDOP) étant très sensible aux traces d'eau et d'oxygène, le réacteur en verre doit donc être débarrassé de ces impuretés. Nous avons donc conditionné le réacteur sous vide à la flamme avant de le placer sous azote. Les jonctions rodées sont graissées afin de garantir l'étanchéité du système. Le réacteur est muni d'un joint auto scellant de manière à transférer les réactifs. Ceux-ci sont introduits dans le réacteur à l'aide de capillaires en acier inoxydable ou de seringues, conditionnés à la flamme sous un courant d'azote.

5.2.1. Les solvants

Le toluène, de qualité « pour analyse », est distillé sous atmosphère inerte après reflux de 48 heures minimum sur le complexe Na / benzophénone.

Le n-heptane et le méthanol utilisés comme solvant de précipitation des polyesters sont de qualité technique. Le chloroforme deutérié est utilisé tel quel pour la dissolution des échantillons à analyser en RMN.

5.2.2. Les monomères

L' α -chloro- ϵ -caprolactone est purifiée par distillation sous vide. Les traces d'eau sont éliminées par trois distillations azéotropiques dans le toluène avant polymérisation.

L' ϵ -caprolactone est agitée durant 48 heures sur CaH_2 à 25°C, avant d'être distillée sous pression réduite. Elle est conservée sous atmosphère inerte en chambre froide à +6°C.

5.2.3. L'amorceur

Un mélange de 7,4 gr (0,025 mol) de diméthylate de dibutylétain et de 2,33 gr (0,026 mol) de butanediol anhydre, pesé en boîte à gant, est placé dans un réacteur conditionné et placé sous azote. Le mélange est chauffé graduellement de 100°C à 170°C pendant une période de quatre

heures. 3,22 gr du mélange réactionnel sont mélangés avec 50 ml de toluène anhydre afin d'obtenir une solution d'amorceur de concentration 0,2 mol/l.

5.3. Technique de polymérisation

L' α -chloro- ϵ -caprolactone, placée dans un réacteur conditionné, est purifiée par trois distillations azéotropiques dans le toluène anhydre. On introduit alors successivement l' ϵ -caprolactone, le toluène anhydre et enfin la solution d'amorceur, le DSDOP. Après deux heures, la copolymérisation est stoppée par ajout de quelques gouttes d'une solution diluée d'HCl. Le copolymère est précipité dans l'heptane et placé en chambre froide à -20°C durant une nuit avant d'être décanté et séché sous vide à température ambiante.

5.4. Modifications chimiques sur les polymères

5.4.1. Synthèse du benzoate de but-3-ényl

Dans un réacteur en verre, on place 10 ml (0,11 mol) de but-3-èn-1-ol, 14,8 ml (0,127 mol) de chlorure benzoïque, 12,8 ml (0,116 mol) de *N*-méthylmorpholine dans 40 ml de CH_2Cl_2 anhydre. La solution est maintenue sous agitation durant une nuit. Le CH_2Cl_2 est éliminé à l'évaporateur rotatif. On ajoute ensuite 30 ml de diéthyléther afin de précipiter le sel de *N*-méthylmorpholine. Celui-ci est retiré par filtration. Le filtrat est lavé avec 15 ml de solution aqueuse saturée en chlorure de sodium et ensuite avec des portions de 15 ml d'eau jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre. La phase organique est alors agitée en présence de sulfate de magnésium anhydre avant d'être filtrée. Le diéthyléther est alors éliminé à l'évaporateur rotatif.

5.4.2. Recristallisation du bromure de cuivre (I) (CuBr)

Dans un réacteur, on place 10 gr de CuBr commercial auquel on ajoute 100 ml d'acide acétique glacial. Le mélange est maintenu sous agitation durant une nuit. Le CuBr est filtré sur buchner et lavé avec de nombreuses portions de méthanol technique afin d'éliminer l'acide

acétique. Le CuBr est alors placé dans une étuve sous vide à température ambiante. Le CuBr est conservé à température ambiante sous atmosphère inerte d'azote.

5.4.3. Mode opératoire général de l'ATRA

1 gr de copolymère statistique d' α -chloro- ϵ -caprolactone et d' ϵ -caprolactone dans un rapport molaire de 1/1 (0,0038 mol d'amorceur chloré) ainsi que 0,54 gr (0,0038 mol) de CuBr sont ajoutés dans un tube de réaction préalablement conditionné. Le tube est placé sous vide durant 30 minutes avant d'être placé sous azote. Dans un autre réacteur, on introduit 0,0076 mol d'oléfine, 0,87 gr (0,0038 mol) d'HMTETA ainsi que 7 ml de DMF. Le mélange est dégazé durant 15 minutes et placé sous azote. La solution est transférée dans le premier réacteur à l'aide d'un capillaire en acier inoxydable conditionné à la flamme sous un courant d'azote. Le réacteur est alors placé dans un bain porté à 60°C.

5.4.4. Traitement des prélèvements.

Les prélèvements sont réalisés à l'aide d'un capillaire et d'une seringue préalablement conditionnés à la flamme sous courant d'azote. Les prélèvements sont purifiés sur une colonne de silice (200-400 mesh, 60 Å) afin d'éliminer le cuivre. Le polymère est alors précipité deux fois dans l'heptane afin d'éliminer l'excès d'oléfine.

5.4.5. Réaction entre le copolymère porteur de fonctions alcools et l'anhydride succinimique.

Dans un réacteur conditionné, on place 0,25 ml de triéthylamine (1,7 mmol) avec 0,3 ml de (2,7 mmol) *N*-méthylmorpholine. Le réacteur est placé dans un bain eau-glace. On ajoute alors 0,41 gr (4,1 mmol) d'anhydride succinimique à la solution refroidie. On ajoute alors goutte à goutte 0,5 gr de copolymère porteur de fonction alcool dissout dans 10 ml de 1,4-dioxane. Après avoir ajouté le copolymère, on retire le bain et on maintient l'agitation durant une nuit. Le 1,4-dioxane est éliminé à l'évaporateur rotatif. Le solide est alors repris par 20 ml de chloroforme et filtré. Le filtrat est lavé avec 10 ml d'une solution aqueuse d'HCl (10%) et ensuite trois fois avec 10 ml d'eau. La phase organique est agitée sur sulfate de magnésium anhydre et filtrée. Le chloroforme est éliminé à l'évaporateur rotatif.

5.5. Caractérisation des monomères et des polymères synthétisés

5.5.1. Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN)

La structure des polyesters et des bouts de chaîne, est déterminée au départ des spectres RMN ^1H . Le spectromètre utilisé est un Bruker 400 travaillant à une fréquence de 400,13 MHz. Les échantillons à analyser sont mis en solution dans le CDCl_3 (10% en poids) afin de pouvoir enregistrer le spectre. Dans le cas du CDCl_3 , la référence utilisée est soit le tétraméthylsilane (TMS) ou le CHCl_3 résiduel résonnant respectivement à 0 et 7,26 ppm. Comme déjà mentionné ci-dessus, la RMN ^1H permet de déterminer la structure et la composition des polyesters aliphatiques synthétisés pour l'analyse des différents signaux présents sur le spectre, tant au point de vue de leurs déplacements chimiques, de leurs multiplicités que de leurs intensités respectives. Ces spectres permettent aussi de calculer la masse moléculaire du polymère. Il suffit pour cela de comparer l'intensité d'un signal d'un proton en bout de chaîne avec l'intensité du signal d'un proton de l'unité structurale répétitive. Ce rapport fournit le degré de polymérisation qu'il faut multiplier par la masse moléculaire du monomère pour obtenir celle du polymère. Cette méthode est également applicable aux copolymères statistiques. Il est important de rappeler que cette méthode de détermination de la masse moléculaire moyenne en nombre n'est valable que si, et seulement si, toutes les chaînes sont sélectivement coiffées par le même groupement fonctionnel, comme c'est le cas pour un mécanisme vivant. Il est aussi important de signaler que la précision des mesures est comprise entre 5 et 10 % dans la majorité des cas.

5.5.2. Spectrométrie infra-rouge (IR)

L'appareil utilisé est un spectromètre de type Perkin-Elmer FT-IR 1720X. Les spectres IR des polymères ont été enregistrés à partir de films de polymère obtenus par évaporation du solvant (tétrahydrofurane ou THF) d'une solution de polymère déposée sur une pastille de NaCl. Les spectres infra-rouge des substances liquides ont été enregistrés à partir d'une goutte placée entre deux pastilles de NaCl.

5.5.3. Chromatographie gazeuse (GC)

Les chromatographes, de type Varian Star 3400CX, sont dotés de colonnes de type DB-5 ou FFAP et d'un détecteur à ionisation de flamme. L'injecteur et le détecteur sont portés à 250°C. Un microlitre de l'échantillon est injecté par analyse dans la colonne.

5.5.4. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les masses moléculaires des polyesters sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le tétrahydrofuran à 40°C. L'appareil utilisé est un chromatographe en phase liquide Waters 600 équipé d'un détecteur réfractométrique 410 (colonne HP PL gel 5 μ , 10⁵ Angstroms (Å), 10⁴ Å, 10³ Å, 100 Å). Les colonnes ont été calibrées avec des standards de PS ($\delta < 1,05$). Cet étalonnage peut être adapté à d'autres polymères dans le même solvant et à la même température en appliquant :

- la relation viscosimétrique de Mark-Houwink : $[\eta] = K.M^a$.
- la relation universelle de Benoît : $[\eta]_{PS} \cdot M_{PS} = [\eta]_{PX} \cdot M_{PX}$ (PX réfère à l'échantillon analysé) à chaque volume d'élution.

Dans le cas de la poly(ϵ -caprolactone) et dans le THF à 25°C, la relation viscosimétrique pour les polystyrènes étalons est : $[\eta]_{PS} = 1,25 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,717}$. La concentration des échantillons est de 0.3 % dans le THF. Pour les copolymères, la détermination des masses moléculaires absolues n'est plus possible, étant donné l'impossibilité d'étalonner l'appareil pour des macromolécules dont la structure et la composition varient d'un échantillon à l'autre. En effet, le volume hydrodynamique d'une macromolécule dépend de sa composition chimique et du solvant.

5.5.5. Calorimétrie différentielle par balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle par balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique d'analyse simple et rapide qui permet de déterminer les températures de transition et les chaleurs latentes associées. L'échantillon et une référence interne sont

chauffés selon un programme de température bien défini. L'appareil enregistre la différence de puissance à fournir à l'échantillon par rapport à la référence pour respecter le programme. La DSC mesure donc la quantité de chaleur à fournir pour que les deux cellules restent constamment à la même température. Lorsque l'échantillon subit une transition thermique, il faut fournir un supplément de puissance et cela se traduit par un changement de forme du signal sur le graphe « différence de puissance vs. température ». Dans ces conditions, une transition thermodynamique, de premier ordre, comme la fusion ou la cristallisation, apparaît sous la forme d'un pic endotherme ou exotherme. D'autre part, une transition thermique de second ordre, comme la température de transition vitreuse se traduit par un saut de la ligne de base (changement de capacité calorifique).

L'appareil utilisé est un DSC 2010 de TA Instrument étalonné avec de l'Indium ($T_m = 156,6^\circ\text{C}$). Le programme de chauffe comprend une équilibration à -80°C pendant deux minutes suivie d'une rampe de chauffage de $10^\circ\text{C} / \text{minute}$ de -80°C à 100°C . Le refroidissement a été opéré au moyen d'un Dewar rempli d'azote liquide surmontant le four. Les thermogrammes sont enregistrés au départ d'environ 15 mg de polymère.

5.5.6. Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique (ThermoGravimétric Analysis ou TGA) est une technique d'analyse simple et rapide qui donne des informations sur la stabilité thermique d'un polymère. Cette technique permet de déterminer les pertes de poids d'un échantillon de polymère soumis à une augmentation de température. L'échantillon est placé sur une balance chauffée (sous atmosphère inerte ou non) selon un programme de température bien défini. L'appareil enregistre la perte de poids de l'échantillon en fonction de la température.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil TA Instruments 51 sous atmosphère d'azote à une vitesse de 10°C par minute.

6. Bibliographie

1. Szwarc, M. ; Levi, M. ; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
2. Mecerreyes, D. ; Jérôme, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 2581.
3. Peckham, G.T. ; Filichioni E.M. ; in Kirck-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd Ed., Wiley, New-York **1967**, 12, 170.
4. Hamitou, A. thèse de doctorat *Université de Liège* **1975**.
5. Lofgren, A. ; Albertson, A.C. ; Dubois Ph. ; Jérôme R. *JMS Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 35, 379.
6. Hans, R. ; Kricheldorf, H.R. ; Berl, M. ; Scharnagl, N. *Macromolecules* **1998**, 21, 286-293.
7. Dubois, Ph. ; Jérôme, R. ; Teyssié, Ph. *Macromol. Symp.* **1991**, 42/43, 103-116.
8. Kricheldorf, H.R. ; Eggerstedt, S. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 283-290.
9. Ponsart, S. ; Duda, A. ; Kowalsky, R. ; Penczek, S. *Macromol. Symp.* **1997**, 123, 99.
10. Trollsas, M. ; Kelly, M.A. ; Claesson, H. ; Siemens, R. ; Hedrick, J.L. *Macromolecules* **1999**, 32, 4917-4924.
11. Detrembleur, C. ; Mazza, M. ; Halleux, O. ; Lecomte, Ph. ; Mecerreyes, D. ; Hedrick, J.L. ; Jérôme, R. *Macromolécules* **2000**, 33, 14-18.
12. Stassin, F. ; Halleux, O. ; Dubois, Ph. ; Detrembleur, Ch. ; Lecomte, Ph. ; Jérôme, R. *Macromol. Symp.* **2000**, 153, 27-39.
13. Lecomte, Ph. ; D'aloia, V. ; Mazza, M. ; Halleux, O. ; Gautier, S. ; Detrembleur, Ch. ; Jérôme, R. *Polymer Preprints* **2000**, 41(2), 1534.
14. Mecerreyes, D. ; Humes, J. ; Miller, R.D. ; Hedrick, J.L. ; Detrembleur, Ch. ; Lecomte, Ph. ; Jérôme, R. ; San Roman, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 779-784.
15. Wautier, H. ; Latere, J.P. ; Lecomte, Ph. ; Jérôme, R. ; Dubois, Ph. Brevet Européen EP1 061 079 A1
16. Tian, D. ; Dubois, Ph. ; Grandfils, Ch. ; Jérôme, R. *Macromolécules* **1997**, 30, 406.
17. Majerska, K. ; Duda, A. ; Penczek, S. *Macromol. Rapid Comm.* **2000**, 21, 1327-1332.
18. Mecerreyes, D. ; Jérôme, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 2581-2590.
19. Kricheldorf, H.R. ; Hauser, K. *Macromolecules* **1998**, 31, 614-620.
20. Kricheldorf, H.R. ; Hauser, K. *Macromo. Rapid Commun.* **1999**, 20, 319-324.
21. Mecerreyes, D. ; Jérôme, R. ; Dubois, Ph. *Advanced in Polymère Science* **1999**, 147, 1.

Chapitre 6 : Bibliographie

22. Jonte, J.M. ; Dunsing, R. ; Kricheldorf, H.R. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1986**, A23, 495-514.
23. Coessens, V. ; Pyun, J. ; Miller, P.J. ; Gaynor, S.G. ; Matyjaszewsky, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 103-109.
24. Matyjaszewsky, K. ; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921-2990.
25. Kowalski, A. ; Duda, A. ; Penczek, S. *Macromolécules* **2000**, 33, 7359-7370.
26. Xia, J. ; Matyjaszewsky, K. *Macromolecules* 1999, 32, 7349.
27. Lenoir, S. mémoire de licence *Université de Liège* **2001**.
28. Smissan, E.E. ; Bergen, J.V. *J. Org. Chem.* **1961**, 27, 2316-2317.
29. Barrett, G.M. ; Lebold, S.A. ; Zhang, X.A. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 7317-7320.
30. Hawker, C.J. ; Hedrick, J.L., Malmström, E.E. ; Trollsas, M. *Macromolecules* **1998**, 31, 213.
31. Lou, X. ; Detrembleur, Ch. ; Lecomte Ph. ; Jérôme, R. *Macromolecules* **2001**, 34, 5806-5811.
32. Vairon, J.P. *Macromolecules* **2001**, 34, 5752-5758.
33. Persenaire, O. mémoire de licence *Université Mons-Hainaut* **1999**.