



HAL
open science

**Polyuréthanes et polyurées à base de cyclodextrines,
synthèses en milieu solvant et dioxyde de carbone
supercritique: vers de nouveaux polymères
supramoléculaires**

Cédric Couturier

► **To cite this version:**

Cédric Couturier. Polyuréthanes et polyurées à base de cyclodextrines, synthèses en milieu solvant et dioxyde de carbone supercritique: vers de nouveaux polymères supramoléculaires. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0291 . tel-01751374

HAL Id: tel-01751374

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751374>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITE DE LORRAINE

Ecole doctorale Ressource Procédés Produits Environnement (RP2E)

LABORATOIRE REACTIONS ET GENIE DES PROCEDES (UMR 7274)

LABORATOIRE DE STRUCTURE ET REACTIVITE DES SYSTEMES

MOLECULAIRES COMPLEXES (UMR 7565)

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité Génie des Procédés et des Produits

Présenté par

Cédric COUTURIER

Polyuréthanes et Polyurées à base de cyclodextrines, synthèses en milieux solvant et dioxyde de carbone supercritique : Vers de nouveaux polymères supramoléculaires

Soutenue publiquement le 17 Décembre 2014 devant le jury composé de :

Directrice de thèse : Danielle BARTH, Professeur des Universités (LRGP, Nancy)

Co-directeur de thèse : Alain MARSURA, Professeur des Universités (SRSMC, Nancy)

Rapporteur : Florence DJEDAINI-PILARD, Professeur des Universités (LG2A, Amiens)

Rapporteur : Frédéric HAPIOT, Professeur des Universités (UCCS, Lens)

Invité : Florence DUMARCAY-CHARBONNIER, Maitre de conférence (SRSMC, Nancy)

Sommaire

Remerciements.....	5
Nomenclature.....	9
Introduction générale.....	19
<i>Chapitre 1</i> Introduction bibliographique.....	25
<i>Chapitre 2</i> Matériels et méthodes	97
<i>Chapitre 3</i> Fonctionnalisation de l' α -Cyclodextrine : Obtention de dérivés trifonctionnels	119
<i>Chapitre 4</i> Synthèse de polymères à base de cyclodextrines	161
Conclusion générale et perspectives	221
Annexe générale 1 : Théorie du point de gel.....	229
Annexe générale 2 : Protocoles expérimentaux.....	239
Références bibliographiques	255

Remerciements

Je tiens à remercier les Professeurs Danielle BARTH et Alain MARSURA de m'avoir choisi sur ce projet réunissant des domaines très différents, mais qui ont su attiser ma curiosité, d'avoir su me soutenir jusqu'au bout pour aboutir à la rédaction de ce manuscrit et à la présentation de mes travaux de recherche lors de la soutenance. Je tiens également à souligner leur bonne humeur, leur disponibilité, leur expertise qui m'ont été d'une aide précieuse pour avancer dans les moments les plus difficiles. J'espère avoir l'occasion, un jour, de retravailler avec vous. Merci Alain pour toutes ces discussions animées que nous avons pu avoir durant les pauses café.

Je remercie grandement les professeurs Florence DJEDAM-PI LARD et Frédéric HAPIOT d'avoir bien voulu rapporter mes travaux. C'est un travail difficile et je leur suis reconnaissant de l'avoir fait malgré des délais assez courts. Frédéric, un merci spécial pour avoir bien voulu présider mon jury de thèse et d'avoir su si bien me mettre en difficulté lors des questions, tellement plus agréable d'être amené à réfléchir plus loin que de répondre à des questions toutes simples.

Comment oublier Florence ! Merci d'avoir accepté mon invitation à participer à mon jury, pour ta bonne humeur, l'aide que tu as pu m'apporter sur les synthèses organiques au combien souvent problématiques et bien sûr pour toutes ces discussions, en particulier gourmandes, que nous avons eu tous les deux, notamment pendant les longues colonnes chromatographiques.

Merci à tous les techniciens qui m'ont apporté leur aide pour arriver à réaliser toutes les expérimentations et surtout les analyser : Hervé SIMONAIRE sur son expertise du dioxyde de carbone supercritique et de la conduite d'équipement sous pression, Marie-Christine GRASSIOT pour les analyses en chromatographie d'exclusion stérique, Steve PONTMAYNE pour les analyse CLAP, Tioga GULLON pour les synthèses organiques, François DUPIRE pour les analyses en spectrométrie de masse et Brigitte FERRETTE pour les analyses RMN.

Un grand merci à tous les permanents du laboratoire, Denis ROIZARD, Eric FAURE, Bouhra BELLAÏSSAOMI, Sabine RODE, Abdelhakim Benhara, Christophe CASTEL, Christine ROIZARD et tous ceux que j'ai pu oublier.

Enfin merci à tous les collègues et amis : Clément et Marion, Camel et Sandrine, Frank, Etienne, Olivier, Nicolas O., David et Darini, Marc, Amandine Mr M, Florian et Amandine, Thibaut, Nicolas N., Neïla, Haïfa, Eve, Florent, Adeline, , Mylène, Eugénie et tous les autres qui ont égayé ces quatre années passées à Nancy.

Nomenclature

Nomenclature

Abréviations de molécule et de structures moléculaires	
ACN	Acétonitrile
AIBN	Azo-bis(isobutyronitrile)
Ac ₂ O	Anhydride acétique
AMal	Anhydride maléique
1,4-BDA	1,4-butanediamine
1,4-BDO	1,4-butanediol
ε-CL	ε-caprolactone
C=N	Groupement imine
C=O	Groupement carbonyle
CH ₃ (CO)O, OAc	Groupement acétate
CyD	Cyclodextrine
CyD.invité	Complexe d'inclusion formé par la cyclodextrine hôte et une molécule invitée
DABCO	1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane
DBTDL	Dibutyl-dilaurate d'étain
DCC	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide
1,12-DDA	1,12-dodécanediamine
DEGDMA	Diester méthacrylique d'éthylèneglycol
DHB	Acide 2,5-dihydroxybenzoïque, utilisé comme matrice en spectrométrie de masse
DMAc	Diméthylacétamide
DMAP	4-diméthylaminopyridine
DMAEMA	Méthacrylate de 2-diméthylaminoethyle
DMF	Diméthylformamide
DMSO-d ₆	Dimethylsulfoxyde deutéré
EP	Epichlorhydrine
Et ₃ N	Triéthylamine
FOMA	Méthacrylate de 1H,1H,2H,2H-tetrahydroperfluorooctyle
H ₁₂ MDI	4,4'-Méthylène-bis(cyclohexyl) diisocyanate
HDI	Hexaméthylène diisocyanate
IPDI	Isophorone diisocyanate
MA	Acrylate de méthyle
MeDI	Méthyl-diisocyanate
MDI	4,4'-Méthylènebis(phényl) diisocyanate
MMA	Méthacrylate de méthyle
N=N=N ou N ₃	Groupement azoture
N=C=N, NCN	Groupement carbodiimide
N=C=O, NCO	Groupement isocyanate
NDI	1,5-Naphtalène diisocyanate
O=PR ₃	Oxyde de phosphine
OiPr	Alcoolate d'iso-propyle
P(ε-CL)	Poly(ε-caprolactone)
PDI	Para-phénylène diisocyanate
PDMS	Poly(diméthylsiloxane)
PEG	Poly(éthylène glycol)
PEGMA	Méthacrylate de poly(éthylène glycol)
PFOMA	Poly(méthacrylate de 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle)
PLA, PLLA	Poly(L-acide lactique)
PMA	Poly(acrylate de méthyle)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PO	Oxyde de propylène
P(MVE-ma)	Poly(Méthoxyvinyle-co-anhydride maléique)
Poly(SAN-b-FNEMA)	Poly((styrene-co-acrylonitrile)-b-méthacrylate de perfluorononyloxyethyle)
poly(SiMA-co-DMAEMA)	Poly(méthacrylate de 3-[tris(triméthylsilyloxy)silyl]propyle-co-méthacrylate de 2-diméthylaminoethyle)
PPO	Poly(oxyde de propylène)

PR ₃	Phosphine
PS	Poly(styrène)
PTFE	Poly(tétrafluoroéthylène)
PVAc	Poly(acétate de vinyle)
R-CO ₂ H	Acide carboxylique d'alkyle ou d'aryle
R-NCO	Alkyl- ou Arylisocyanate
R-NH ₂	Alkyle ou aryle amine
R-OH	Alcool d'alkyle ou d'aryle
SA	Acide sinapinique, utilisé comme matrice en spectrométrie de masse
scCO ₂	Dioxyde de carbone supercritique
2,4-TDI, 2,6-TDI	2,4-Toluène diisocyanate, 2,6-Toluène diisocyanate
TFE	Tétrafluoroéthylène
THF	Tétrahydrofurane
TMBDA	N,N,N',N'-Tetraméthylbutanediamine

Sigle	
<i>A_{mobile}</i> , <i>A_{stationnaire}</i>	Soluté analysé au sein de la phase mobile ou stationnaire en chromatographie
ADN	Acide désoxyribonucléique
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATR-IR	Spectroscopie infrarouge par la technique de réflexion totale atténuée
ATRP	Polymérisation par transfert de radicaux (Atom transfer radical polymerization)
Cat.	Catalyseur
CCM	Chromatographie sur couche mince
αCyD(OAc) ₁₅ (N ₃) ₃	Abréviation du monomère peracétyle 6 ^A ,6 ^C ,6 ^F -triazido-α-cyclodextrine (6)
αCyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃	Abréviation du monomère peracétyle 6 ^A ,6 ^C ,6 ^F -triisocyanato-α-cyclodextrine (7)
CFC	Composés chlorofluorocarbonés
CLHP, LC	Chromatographie liquide haute performance
COV	Composés organiques volatiles
CP	Point de trouble
DEDL	Détecteur évaporatif à diffusion de lumière
DRI	Détecteur à indice de réfraction
Eq.	Nombre d'équivalents
ESI	Ionisation par électrospray
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
I	Initiateur
IR	Spectroscopie infrarouge
LCMS	Chromatographie liquide couplée avec un détecteur par spectrométrie de masse
LP12kDa	Nom de méthode d'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF regroupant l'ensemble des paramètres du spectromètre pour l'analyse des masses comprises entre 1000 et 37000 Da
LP66kDa	Nom de méthode d'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF regroupant l'ensemble des paramètres du spectromètre pour l'analyse des masses comprises entre 10 000 et 100 000 Da
M	Monomère
[M] ⁺ , M ²⁺	Cation métallique
MALDI	Désorption/ionisation laser assistée par matrice
MALS	Détecteur à diffusion de lumière multiangles
MS	Spectroscopie de masse
NMP	Polymérisation par l'intermédiaire de groupement nitroxyde
PU	Polyuréthane
PUO	Polyuréthane synthétisé à partir du monomère original (7)
PUr	Polyurée

Nomenclature

PUrO	Polyurée synthétisée à partir du monomère original (7)
RAFT	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible de chaîne via un processus d'addition-fragmentation
RMN	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire, ^1H pour le noyau d'hydrogène, ^{13}C pour le noyau de l'atome de carbone
RPPepmix	Nom de méthode d'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF regroupant l'ensemble des paramètres du spectromètre pour l'analyse des masses comprises entre 0 et 7000 Da
SANS	Diffusion de neutrons aux angles faibles
SAW	réaction de Staudinger-aza-Wittig
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
SLEOS	Equation d'état de Sanchez-Lacombe
TOF	Analyseur de masse par temps de vol
UV/visible	Spectroscopie ultraviolet/visible
Δ	Chauffage lors d'une réaction chimique

Variable (lettres latines)		
[.]	Concentration molaire	mol.L ⁻¹
[.] ₀	Concentration molaire initiale	mol.L ⁻¹
A	Absorbance	-
A ₂	Second coefficient du Viriel	L.g ⁻¹
[A], [B]	Concentration molaire en monomères portant les fonctions A et B dans les théories de point de gel	mol.L ⁻¹ , mol.m ⁻³
a_{mobile} , $a_{\text{stationnaire}}$	Activité du soluté au sein de la phase mobile ou stationnaire lors d'une analyse SEC	
b	Longueur des liaisons chimiques constituant la branche la plus courte dans les théories de point de gel	m
C	Concentration massique de l'objet diffusant pour le calcul de la masse molaire en SEC	g.L ⁻¹
C _i	Concentration massique de la tranche i du chromatogramme d'exclusion stérique lors d'une analyse SEC	g.L ⁻¹
C _{mol}	Concentration totale en monomère	mol.L ⁻¹ , mol.m ⁻³
C _{molA} , C _{molB}	Concentration molaire en fonctions A et B dans les théories de point de gel	mol.L ⁻¹ , mol.m ⁻³
C _{molext}	Concentration molaire en fonctions complémentaires n'appartenant pas à l'oligomère considéré dans les théories de point de gel	mol.L ⁻¹
C _{molint}	Concentration molaire en fonction complémentaire appartenant à l'oligomère considéré dans les théories de point de gel	mol.L ⁻¹
C _{molint, i}	Concentration molaire en fonctions complémentaires appartenant à la i ^{ème} branche depuis l'extrémité de l'oligomère prise comme point initial dans les théories de point de gel	mol.L ⁻¹
C _{total}	Concentration massique en monomères introduits lors des réactions de polymérisation	g.L ⁻¹ , mg.mL ⁻¹ , g.mL ⁻¹
[CyD]	Concentration molaire en monomère cyclodextrinique introduit lors des réactions de polymérisation	mol.L ⁻¹
D _{AB}	Coefficient de diffusion mutuelle de A et B	m ² .s
D	Diamètre	mm
\bar{D}	Indice de polymolécularité	-

D_n	Diamètre de particule moyen en nombre	μm
$\frac{dn}{dc}$	Coefficient de réponse du détecteur à indice de réfraction reliant la variation d'indice de réfraction en fonction de la variation de concentration du soluté considéré en SEC	L.g^{-1}
D_w	Diamètre de particule moyen en masse	μm
DP_n	Degré de polymérisation moyen en nombre	-
ΔE	Ecart de niveau d'énergie par rapport à celui du stéréoisomère le plus stable	kcal.mol^{-1}
E_{tot}	Niveau d'énergie des différents stéréoisomères	u. a
f_A, f_B, f	Fonctionnalités moyennes en nombre de chaque monomère (A, B, C) dans les théories de point de gel	-
\bar{f}_n	Fonctionnalité moyenne en nombre de tous les monomères dans les théories de point de gel	-
\bar{f}_w, \bar{g}_w	Fonctionnalité moyenne en masse des monomère portant les fonctions A et B dans les théories de point de gel	-
ΔG^0	Enthalpie libre décrivant l'équilibre du soluté entre les phases mobile et stationnaire	J.mol^{-1}
ΔG_m	Enthalpie libre de mélange	J.mol^{-1}
H	Hauteur du réacteur	mm
ΔH^0	Enthalpie liée à l'équilibre du soluté entre les phases mobile et stationnaire	J.mol^{-1}
ΔH_m	Enthalpie de mélange	J.mol^{-1}
I, I_0	Intensité lumineuse du faisceau lumineux avec et sans l'échantillon en spectroscopie IR	
k	Constante cinétique	
K	Constante d'équilibre du soluté entre la phase mobile et la phase stationnaire dans une analyse SEC	-
$K_{1:1}$	Constante d'équilibre décrivant la formation d'un complexe 1 : 1	-
k_b	Constante de Boltzmann ($k_b = 1,3806488 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)	J.K^{-1}
K_T	Compressibilité isotherme	Pa^{-1}
l^2	carré de la plus petite longueur de chaîne capable de cycliser utilisé dans l'application des théories du point de gel aux polymères synthétisés (remplace le terme vb^2)	m^2
LCST	Température critique inférieure de solution	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$
m	Masse	g, mg
M_{Af}, M_{Bg}	Masses molaires moyennes en nombre des monomères portant les fonctions A et B dans les théories de point de gel	g.mol^{-1}
M_i	Masse molaire de la tranche i du chromatogramme d'exclusion stérique lors d'une analyse SEC	g.mol^{-1}
%moltotal	Pourcentage molaire en monomères par rapport aux monomères et au solvant introduits lors des réactions de polymérisation	%mol
MM	Masse molaire d'une molécule	g.mol^{-1}
M_n	Masse molaire moyenne en nombre	$\text{g.mol}^{-1}, \text{kg.mol}^{-1}$
M_w	Masse molaire moyenne en masse	$\text{g.mol}^{-1}, \text{kg.mol}^{-1}$
m/z	Rapport masse sur charges d'un ion en spectrométrie de masse	Da
M_z	Masse molaire moyenne en z	g.mol^{-1}
n	Indice de réfraction du solvant	
N	Vitesse d'agitation	tr.min^{-1}
\mathcal{N}_A	Nombre d'Avogadro ($\mathcal{N}_A = 6,02214129 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$)	mol^{-1}
n_{A0}, n_{B0}, n_{C0}	Quantités initiales des différents types de monomères engagés (A, B, C) dans les théories de point de gel	mol

Nomenclature

P	Pression	Pa, bar, MPa, atm
$P(\theta)$	Facteur lié à la forme de l'objet influençant la lumière diffusée pour un angle θ donné.	-
P_{ab}	Volume moyen que décrit la branche la plus courte dans les théories de point de gel	m^3
P_c	Pression critique d'un corps pur ou d'un mélange	Pa, bar, MPa
%pds	Pourcentage massique	%pds
%pdstotal	Pourcentage massique en monomères par rapport aux monomères et au solvant introduits lors des réactions de polymérisation	%pds
pH	Potentiel hydrogène	-
PSD	Indice de polydispersité d'une distribution de tailles de particules	-
r	Ratio de fonctions	-
R	Constante des gaz parfaits ($R = 8,31446 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Rdt	Rendement de réaction	- ou %
R_θ	Ratio de Rayleigh d'excès de lumière diffusée à l'angle θ	m^{-1}
$\langle r_g^2 \rangle$	Moyenne des carrés du rayon de giration des objets diffusants en SEC	m^2
$\langle r_j^2 \rangle$	Moyenne des carrés des rayons de giration de l'extrémité de la $j^{\text{ème}}$ branche par rapport à l'extrémité de l'oligomère prise comme point initial dans les théories de point de gel	m^2
ΔS^0	Entropie liée à l'équilibre du soluté entre les phases mobile et stationnaire	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
ΔS_m	Entropie de mélange	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
t	temps de réaction	min, h
T	Température	$^\circ\text{C}$, K
T%	Pourcentage de transmittance	%
T. amb.	Température ambiante (25°C)	$^\circ\text{C}$, K
T_c	Température critique d'un corps pur ou d'un mélange	$^\circ\text{C}$, K
TOF	Nombre de cycle catalytique d'un catalyseur par unité de temps (Turn Over Frequency)	s^{-1}
UCST	Température critique supérieure de solution	$^\circ\text{C}$, K
v	Vitesse de réaction	$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
V	Volume	m^3 , L, mL, μL
V_0	volume interstitiel de la colonne de chromatographie d'exclusion stérique	mL
V_m	Volume molaire	L.mol^{-1} , mL.mol^{-1}
V_t	Total des volumes interstitiel et des pores de la colonne de chromatographie d'exclusion stérique	mL
x	taux de conversion molaire global en fonctions dans les théories de point de gel	-
x_{cycle}	Partie du taux de conversion due à la formation de cycles	-
x_A, x_B	Taux de conversion en fonctions A et B dans les théories de point de gel	-
x_{gel}	Taux de conversion des monomères au point de gel dans les théories de point de gel	-
x_{inter}	Partie du taux de conversion due à la formation de liaisons intermoléculaire dans les théories de point de gel	-
x_m	Taux de conversion massique du monomère	-

Variables (lettres grecs)

α	Coefficient de branchement d'un polymère réticulé pour la théorie du point de gel
----------	-----------------------------------------------------------------------------------

$[\alpha]_D$	Pouvoir rotatoire spécifique	$^{\circ}.\text{mL}.\text{cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$
δ	Déplacement chimique en RMN	ppm
η	Viscosité dynamique	Pa.s, cP
θ	Angle de mesure de la lumière diffusée	rad
λ	Longueur d'onde	m
λ_0	Longueur d'onde du faisceau incident du détecteur MALS	m
λ'	Constante de cyclisation de la théorie d'Ahmad/Stepito sur le point de gel	
λ_A^0	Constant de formation de cycle de la théorie d'Ahmad/Rolfes/Stepito relatif aux monomères portant la fonction A sur le point de gel	
λ_k	Constante de cyclisation de la théorie de Kilb sur le point de gel	
ν	Nombre de liaisons reliant les fonctions complémentaires de la branche la plus courte pour la théorie du point de gel	
ν	Nombre d'onde en spectroscopie infrarouge	cm^{-1}
ν	Fréquence de résonance des noyaux atomiques en RMN	Hz
ρ	masse volumique	$\text{k}.\text{g}.\text{m}^{-3}$, $\text{g}.\text{L}^{-1}$, $\text{mg}.\text{mL}^{-1}$
ρ	Fraction des fonctions appartenant à une unité de branchement par rapport à la quantité totale initiale de ces mêmes fonctions pour la théorie du point de gel	-
ρ_c	masse volumique critique d'un corps pur ou d'un mélange	$\text{k}.\text{g}.\text{m}^{-3}$, $\text{g}.\text{L}^{-1}$, $\text{mg}.\text{mL}^{-1}$
σ	Tension interfaciale	dN/cm
φ_j	Fréquence de cyclisation de la $j^{\text{ème}}$ branche depuis l'extrémité de l'oligomère prise comme point initial, par rapport aux réactions intermoléculaires, utilisé dans les théories du point de gel	
ϕ	Fraction volumique	-
$[\Gamma]$	Concentration en cycle au point de gel dans les théories sur le point de gel	$\text{mol}.\text{L}^{-1}$, $\text{mol}.\text{m}^{-3}$
$\Phi(1, 3/2)$	Série de Riemann d'exposant 3/2, cas particulier d'une série de Dirichlet de paramètre (1, 3/2), valant environ 2,612	-
Ω	Ensemble des états équiprobables que peut adopter le soluté dans la phase mobile ou stationnaire pour le calcul de l'entropie	

Introduction générale

A l'heure actuelle, l'innovation reste l'un des moteurs majeurs de la recherche. Elle permet de trouver les solutions pour répondre aux besoins de plus en plus spécialisés des différents acteurs (industriels, laboratoires de recherche, ...). Avec la prise de conscience environnementale, les problématiques de « green chemistry » font partie intégrantes des enjeux des projets, par exemple dans la conception de procédés intensifiés plus efficaces, plus économes, émettant moins de rejets, consommant moins de matières premières, en particuliers fossiles, remplacées par des produits d'origine biologique, et donc issus de matières renouvelables.

Cela se traduit par une volonté d'améliorer certains procédés comme la séparation membranaire ou l'absorption par la mise au point de matériaux polymériques de haute technicité. Dans d'autres domaines comme la vectorisation de principes actifs médicamenteux, c'est le vecteur abiotique en lui-même qui doit présenter des caractéristiques importantes telles que : -assurer le transport des actifs vers leur cible, -ne pas apporter d'effet toxique intrinsèque, -de rester le plus indépendant possible du métabolisme. Un moyen d'ajouter des propriétés spécifiques à des matériaux oligomériques ou polymériques consiste à introduire des charges actives, par imprégnation, greffage ou comme faisant partie intégrante des chaînes. Un exemple de ses charges est constitué par les cyclodextrines qui possèdent des propriétés de complexation sélective importantes et qui présentent un vrai potentiel dans des applications telles que la résolution chromatographique de molécules chirales ou la vectorisation par exemple. Produites à partir d'amidon par certaines bactéries, les cyclodextrines sont formées d'oligomères cycliques d'unités glucopyranoses liées en $\alpha(1-4)$ dont les principaux représentants sont l' α -, la β - et la γ -cyclodextrines comprenant respectivement 6, 7 et 8 unités glucopyranoses. Adoptant une forme de tore, les cyclodextrines présentent une cavité hydrophobe qui, associée à l'établissement de possibles interactions avec les groupements substituants les cyclodextrines ou l'hydrophobicité de molécules dites invitées, etc., leur confèrent leur spécificité, à savoir la formation de complexes de type hôte/invité.

D'un point de vue environnemental et sécurité, la diminution de la consommation de solvants organiques, souvent toxiques, et des rejets de composés organiques volatils dans l'atmosphère est une voie importante dans l'amélioration des synthèses et des procédés. Une voie qui a pris de l'essor durant ces dernières décennies est l'utilisation des fluides supercritiques, notamment le dioxyde de carbone à l'état supercritique. Milieu aux propriétés intermédiaires entre celles des gaz et celles des liquides (masse volumique, viscosité, coefficient de diffusion) et ajustables par action sur la température et/ou la pression, les fluides supercritiques peuvent constituer une alternative intéressante par rapport à certains solvants organiques classiques. Le dioxyde de carbone plus particulièrement, présente de nombreux avantages comme des conditions critiques facilement atteignables ($T_c = 31,1^\circ\text{C}$, $P_c = 73,8$ bar), sa non toxicité ou son caractère inerte vis-à-vis des réactions radicalaires à la bases de nombreuses synthèses de polymères.

L'enjeu de cette thèse réside dans l'association de ces deux idées, concevoir un matériau polymérique de types polyuréthane ou polyurée à forte teneur en charge cyclodextrinique en milieu dioxyde de carbone supercritique (scCO₂). Tout d'abord, afin de pouvoir définir le cadre des expérimentations, l'état de l'art a été exploré premièrement sur le milieu scCO₂, le comportement des polymères dans ce milieu, leur synthèse et les effets des conditions opératoires, puis deuxièmement, sur la synthèse de matériaux polyuréthane et polyurée (description des différents types de monomères, réactivité, voies de synthèses), troisièmement sur la formation de polymères réticulés, la gélification et les théories existantes quant à la prédiction du point de gel et enfin quatrièmement les cyclodextrines (structure, propriétés, etc.) et leur incorporation au sein de matériaux polymères. Un descriptif des différents équipements de synthèse spécifiques, des protocoles de synthèse et des techniques d'analyse employées pour caractériser les molécules et polymères synthétisés est ensuite fourni. Après ceci, la mise au point d'un monomère original fonctionnalisé par des isocyanates et compatible avec le milieu scCO₂ à partir d' α -cyclodextrine est détaillé, par l'intermédiaire d'un précurseur fonctionnalisé par des azotures en chapitre 3. L'ensemble des étapes de synthèse du précurseur, des points clés et des problèmes associés ainsi qu'un nouveau protocole de purification des isomères de substitution sont décrits. La conversion du précurseur par la réaction de Staudinger-Aza-Wittig (SAW) est également étudiée dans ce chapitre, menant selon les conditions à l'obtention du monomère original triisocyanate ou à la synthèse d'une guanidino-cyclodextrine tripontée originale. Enfin, un dernier chapitre décrira la synthèse de polyuréthanes et de polyurées en milieu liquide et en milieu scCO₂ à partir d' α -cyclodextrine et d'extenseur de chaîne diisocyanate telle que décrit dans la littérature. Une seconde voie de synthèse détaillera la réaction à partir du monomère original peracétyl 6^A,6^C,6^E-triisocyanato- α -cyclodextrine avec des extenseurs de chaîne alkylalcools et alkylamines, également en milieu liquide et en milieu scCO₂.

Chapitre 1

Introduction

bibliographique

Sommaire

Table des Figures	29
Table des Tableaux	30
Liste des annexes.....	31
I. Propriétés du dioxyde de carbone supercritique (scCO ₂) et polymérisation	32
I.1. Le dioxyde de carbone.....	32
I.2. Les fluides supercritiques	33
I.3. Aspects généraux de l'utilisation de dioxyde de carbone supercritique.....	34
I.3.1. Utilisation du CO ₂ supercritique	34
I.3.2. Réaction chimique	35
I.3.3. Utilisation en parallèle d'autres solvants	36
I.4. Polymères et dioxyde de carbone supercritique.....	37
I.4.1. Solubilité des polymères en milieu dioxyde de carbone supercritique	37
I.4.2. Absorption, gonflement et effet plastifiant	42
I.5. Voies de polymérisation accessibles en milieu dioxyde de carbone supercritique	45
I.5.1. Les polyadditions et polycondensations	45
I.5.2. Autres voies de polymérisations	46
I.6. Méthodes de synthèse	47
I.7. Modélisation.....	48
I.8. Influence des conditions opératoires	50
II. Synthèse de polyuréthanes et polyurées	52
II.1. Les monomères	53
II.1.1. Les diisocyanates	53
II.1.2. Les alcools et amines	54
II.1.2.1. Les polydiols et polydiamines.....	54
II.1.2.2. Les extenseurs de chaîne.....	55
II.1.2.3. Les agents de réticulation	55
II.2. Réactivité, cinétique et catalyse.....	55
II.2.1. Réaction d'un isocyanate.....	55
II.2.1.1. Avec un alcool ou une amine	55
II.2.1.2. Avec un uréthane ou une urée.....	56
II.2.1.3. Avec l'eau	57
II.2.1.4. Avec des isocyanates.....	57
II.2.2. Cinétique et catalyse	58
II.3. Procédure de synthèse	59

II.3.1.	Séchage des monomères.....	59
II.3.2.	Voies de synthèse.....	59
II.3.2.1.	La synthèse en une étape.....	60
II.3.2.2.	La synthèse multi-étapes.....	61
II.3.2.3.	Les méthodes du prépolymère et du quasi-prépolymère.....	62
III.	Polymères réticulés, synthèse de polymères à structure tridimensionnelle.....	64
III.1.	Voie d'obtention.....	64
III.2.	Théorie du point de gel.....	65
IV.	Cyclodextrines et matériaux polymères.....	70
IV.1.	Les cyclodextrines, généralités.....	70
IV.1.1.	Historique.....	70
IV.1.2.	Structure et caractéristiques physico-chimiques.....	71
IV.1.3.	Complexe d'inclusion et cyclodextrine.....	73
IV.2.	Matériaux polymères à base de cyclodextrine.....	74
IV.2.1.	Contexte.....	74
IV.2.2.	Voies de synthèse.....	75
IV.2.2.1.	Polymérisation directe.....	75
IV.2.2.2.	Polymérisation indirecte.....	79
Conclusion	83
Annexes	85

Table des Figures

Figure 1. Diagramme (P, T)/courbes iso-masse volumique (a) et diagramme (p, P)/courbes isothermes (b) du CO ₂	34
Figure 2. Isothermes d'évolution de la pression de trouble de différents polymères en fonction de la fraction massique en polymère à 298 K dans le CO ₂ [27].....	39
Figure 3. Isothermes de la pression de trouble en fonction de la concentration en pourcentage massique d'un poly(acrylate de méthyle) (M _w = 2850 g/mol) à 298K, 313K, 323K dans le CO ₂ [27].....	39
Figure 4. Effet de la température sur la pression de trouble pour deux poly(acétate de vinyle) de masses molaires différentes à une concentration de 5 %pds [27].....	40
Figure 5. Allure schématique de l'enthalpie libre de mélange polymère dioxyde de carbone [10].....	41
Figure 6. Effet de la pression de CO ₂ sur la tension interfaciale d'un poly(lactide-co-glycolide) à 60°C [36].....	42
Figure 7. Sorption massique de CO ₂ d'un poly(lactide-co-glycolide) en fonction de la pression à différentes températures et modélisation par l'équation d'état de Sanchez-Lacombe [36].....	43
Figure 8. Isothermes de sorption de CO ₂ sur un poly(chlorure de vinyle) en fonction de la pression [38].....	43
Figure 9. Isothermes de gonflement de polystyrène et de poly(téréphtalate d'éthylène) en fonction de la pression à 308,15 K et 323,15 K [39].....	44
Figure 10. Front de diffusion du scCO ₂ dans un polystyrène à 65°C et 250 bar [40].....	44
Figure 11. Isothermes (a) et isobares (b) du coefficient de diffusion mutuelle CO ₂ /Polystyrène [40].....	45
Figure 12. Comparaison des distributions de masse molaire expérimentales et simulées obtenues lors de la synthèse de poly(acrylate de butyle) à différentes concentrations en monomère [51].....	49
Figure 13. Evolution de la pression et de la puissance de chauffe durant la polymérisation de MMA en réacteur fermé dans le scCO ₂ [61].....	51
Figure 14. Equation générale de la synthèse de PU et Pur linéaires.....	52
Figure 15. Schéma structurel des PU et Pur [64].....	53
Figure 16. Voie de synthèse d'isocyanate [67].....	54
Figure 17. Formule des catalyseurs DABCO et DBTDL.....	59
Figure 18. Simulation des profils de masses molaires lors de la polymérisation par étape de TDI et poly(éthylène glycol) diol de masse molaire 200 g/mol, (k ₁ = 0,0005 L/(mol.s), 4 équivalents de fonction en excès à chaque étape) selon Krøl [68].....	62
Figure 19. Représentation schématique de la probabilité de formation de cycle selon Kilb par Ahmad et Stepto [113].....	68
Figure 20. Concurrence entre réaction intra- et intermoléculaire selon Ahmad et Stepto [113].....	68
Figure 21. Courbe de concentration critique en fonction du paramètre de solubilité lors de la synthèse de polyuréthane réticulé par Graham [123].....	70
Figure 22. Schémas de l'α-cyclodextrine native (1) en projection par la face primaire (a), en représentation cyclique des unités glucopyranoses (b) et en représentation tridimensionnelle de sa forme tronconique (c) ; schéma de la 6 ^A ,6 ^B ,6 ^D -tri(déoxy)-6 ^A ,6 ^B ,6 ^D -tribromo-α-cyclodextrine en projection par la face primaire (d).....	72
Figure 23. Synthèses directes types de polymères de cyclodextrine : a) Polyuréthanes (ex : Mohamed [139]), b) Polyesters (ex : Girek [150]), c) Polyéthers (ex : Renard [149]).....	75
Figure 24. Polyamide/imide greffé cyclodextrine à base de β-cyclodextrine et de Matrimid® synthétisé par Jiang [133].....	80
Figure 25. Synthèse d'un absorbant polyacrylique réticulé par des cyclodextrines selon Ding [136].....	81

Table des Tableaux

Tableau 1. Comparatifs de propriétés physiques selon l'état du fluide [10]	33
Tableau 2. Données non exhaustives sur la solubilité des polymères dans le scCO ₂	37
Tableau 3. Procédé de polymérisation selon la solubilité des produits dans le milieu de polymérisation [48] ..	47
Tableau 4. Effet du temps de réaction sur la polymérisation du styrène par dispersion [54].....	50
Tableau 5. Comparatif des vitesses relatives de catalyseur à base d'amine et d'étain [64].....	59
Tableau 6. Caractéristiques de l'α-, β-, γ-cyclodextrine [125].....	73
Tableau 7. Masses molaires en poids M _w (en g/mol) et pourcentages massiques mesurés par rapport à la masse injectée des différents pics d'exclusion stérique lors de la synthèse de polyesters à différent ratios en β-CyD, NaH et AMal à 80°C, pendant 12h obtenus par Girek [150].....	79

Liste des annexes

Annexe 1.1. Volume molaire et masse volumique du dioxyde de carbone d'après les tables d'Angus [13].....	85
Annexe 1.2. Liste non exhaustive de polymérisations réalisées en milieu scCO ₂	86
Annexe 1.3. Principaux Monomères isocyanates [62], [64], [66], [68], [70].....	89
Annexe 1.4. Principaux Agents de réticulation	89
Annexe 1.5. Réactivité de la fonction isocyanate.....	90
Annexe 1.6. Modèles cinétiques	91
Annexe 1.7. Spectre FTIR de l'α-cyclodextrine (1)	93
Annexe 1.8. Spectre RMN ¹ H de l'α-cyclodextrine (1) (D ₂ O, 500 MHz, 25°C) [157]	94
Annexe 1.9. Spectre RMN ¹³ C de l'α-cyclodextrine (1) (D ₂ O, 200 MHz, 25°C) [158].....	94

I. Propriétés du dioxyde de carbone supercritique (scCO₂) et polymérisation

I.1. Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone possède un point critique facilement accessible. Ses coordonnées critiques sont [1], [2]:

- Température critique $T_c = 31,7^\circ\text{C}$
- Pression critique $P_c = 7,386\text{ MPa}$
- Masse volumique critique $\rho_c = 468\text{ kg/m}^3$

En tant que solvant et/ou réactif, il possède de nombreux autres avantages [1]–[5]. Il est :

- non toxique
- non inflammable
- aprotique
- une alternative à certains solvants organiques
- non-émetteur de composés organiques volatiles (COV)
- accessible et peu cher (0.05 \$/lb en 2000, 1 €/kg en 2014¹)
- facilement recyclable
- non polluant des échantillons, puisque à pression atmosphérique, il redevient gazeux et ne laisse donc aucun résidu dans les produits en contact
- inoxydable, ce qui évite la formation de sous-produits lors des réactions d'oxydation contrairement aux solvants organiques
- solubilisant de gaz, en particulier les gaz dont la température critique est inférieure
- source de carbone en tant que réactif

Wood [6] montre ainsi que l'ininflammabilité du dioxyde de carbone le rend très avantageux pour les synthèses pouvant comporter des risques d'explosion comme la polymérisation du tétra-fluoroéthylène (TFE), très explosif sous sa forme gazeuse à haute température. Le TFE polymérise spontanément en présence d'oxygène et l'exothermicité de la réaction suffit à déclencher l'explosion. La présence de CO₂ permet de se placer dans des conditions beaucoup moins inflammables et donc plus sûres. De plus le PTFE est un polymère fluoré. La présence de fluoroalkyle dans un polymère diminue largement les conditions

¹ Prix MESSER®, Janvier 2014

de température et de pression au point trouble à pourcentage massique identique en polymère comme le montre les mesures effectuées par Kasturirangan [7] sur des poly(acrylate d'alkyle) comparés aux poly(acrylate de fluoroalkyle). Enfin, la synthèse en milieu $scCO_2$ a aussi l'avantage de supprimer l'utilisation des solvants classiquement utilisés pour cette polymérisation, à savoir les chlorofluorocarbonés (CFC).

Beckman [3] décrit que la solubilité des gaz tels que H_2 , O_2 et CO est bien supérieur dans le CO_2 liquide qu'elle ne l'est dans les solvants organiques, puisque la limitation du transfert gaz/liquide n'existe quasiment plus. Au-delà de la température critique, ces gaz, ayant une température critique inférieure à celle du CO_2 , sont même totalement miscibles.

En ce qui concerne l'utilisation du CO_2 comme réactif, Beckman [3] et Cooper et DeSimone [8] rapporte la formation de polyéther-polycarbonate à partir d'époxyde en $scCO_2$, évitant l'utilisation du phosgène et la production de sels. Toutefois les catalyseurs ont une faible incorporation du CO_2 , d'environ 10 % et produisent des carbonates cycliques.

I.2. Les fluides supercritiques

Au-delà des conditions critiques, le fluide se trouve dans « l'état supercritique ». Dans cette zone, il n'est pas possible de différencier les propriétés du fluide sous sa forme gazeuse de celles sous sa forme liquide. On parle de continuité de l'état fluide. Dans de telles conditions, les fluides présentent alors des propriétés particulières comparables à la fois à celles d'un liquide (densité) et à celles d'un gaz (viscosité, diffusivité) [2], [3], [9], [10].

Tableau 1. Comparatifs de propriétés physiques selon l'état du fluide [10]

Propriétés	Liquide	Supercritique	Gaz (T et P ambiants)
Masse volumique ρ (kg/m ³)	600-1600	100-900	0,6 - 2
Viscosité dynamique η (Pa.s)	10^{-3}	$10^{-5} - 10^{-4}$	10^{-5}
Coefficient de diffusion mutuelle de « petites molécule » D_{AB} (m ² /s)	10^{-9}	10^{-8}	10^{-5}

Ces propriétés intermédiaires permettent aux fluides supercritiques de bien meilleurs transferts de matière qu'en milieu solvant classique, tout en conservant des viscosités inférieurs, rendant les coûts énergétiques liés à l'agitation plus faibles [5], [11], [12]. De plus les fluides supercritiques courants sont bien souvent issus de petites molécules. Cela entraîne une plus grande facilité à diffuser que les solvants organiques classiques, souvent plus gros [11].

L'ensemble des propriétés du fluide sont fortement dépendantes de la température et de la pression et peuvent donc facilement être ajustées [2], [10]. La modification de la pression joue très fortement sur la

masse volumique (Figure 1) et la constante diélectrique. Un tableau de valeurs de masses volumiques en fonction de la température et de la pression est donné en Annexe 1.1. Les données sources ainsi que les tableaux de valeurs d'autres propriétés du CO₂ sont donnés par Angus [13]. Des augmentations sur ces deux propriétés entraînent une augmentation du pouvoir solvant du CO₂ [1], [2], [4], [5], [10]. Cependant, même si la constante diélectrique varie avec les conditions opératoires, elle demeure faible, ce qui implique un faible pouvoir solvant, en particulier avec les groupements méthylène [3].

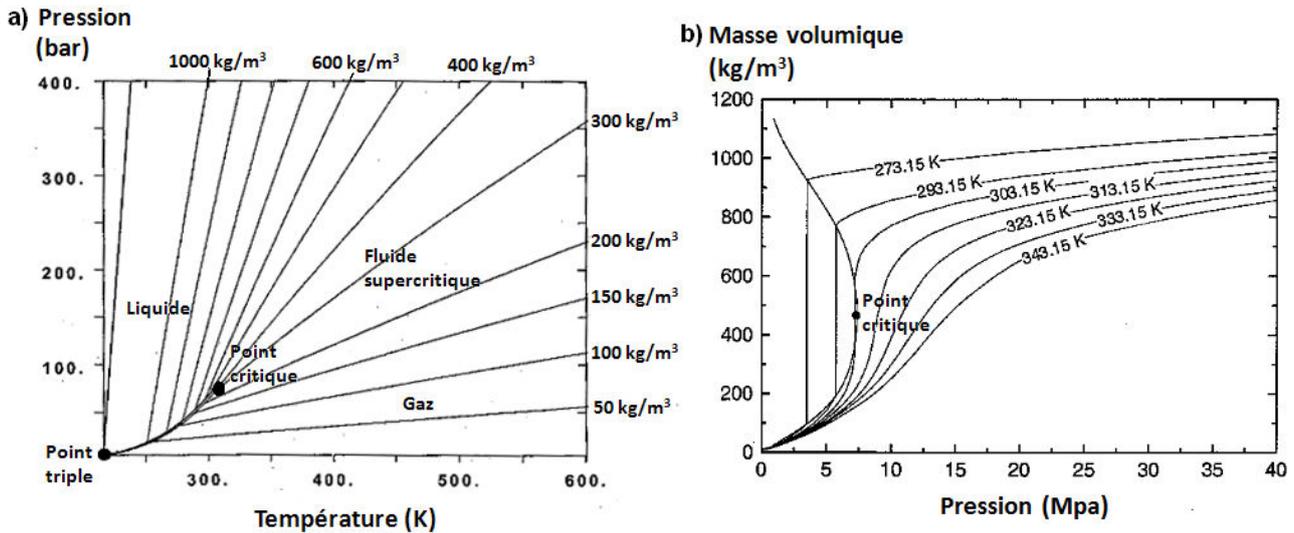


Figure 1. Diagramme (P, T)/courbes iso-masse volumique (a) et diagramme (p, P)/courbes isothermes (b) du CO₂²

Plusieurs auteurs s'accordent à dire que la région de travail la plus intéressante pour les fluides supercritiques se situe dans une gamme allant de $1 < T/T_c < 1,1$ et $1 < P/P_c < 2$ [4], [10]–[12]. En effet, dans cette zone, les propriétés du fluide présentent de grandes variations pour de faibles changements de pression ou de température. Cette grande variabilité des propriétés rend d'ailleurs difficile la modélisation du fluide supercritique. Toutefois certains auteurs ont rapporté de bonnes prédictions des propriétés thermodynamiques du scCO₂ pur par plusieurs modèles [3], [14].

I.3. Aspects généraux de l'utilisation de dioxyde de carbone supercritique

I.3.1. Utilisation du CO₂ supercritique

Les fluides supercritiques sont utilisés en tant que solvant, réactif, pour le mélange de produit, l'imprégnation, l'encapsulation, l'extraction (notamment la décaféination du café), le nettoyage, la purification, l'élaboration de solides, la production de polymères et leur traitement (extraction du monomère non converti, imprégnation et élaboration de mousses, fractionnement de polymères) [2]–[4], [14].

² Obtenus avec le logiciel Diagsim, par Jean-Noël Jaubert, Professeur en thermodynamique à l'ENSIC

I.3.2. Réaction chimique

De nombreuses réactions sont possibles en milieu scCO_2 [3], dont certaines sont les réactions de base dans la formation de polymère (addition de nucléophiles sur des électrophiles, réaction radicalaire, ...) [15]. Walther [16] dresse une liste des réactions possibles ainsi que les conditions opératoires et les catalyseurs employés. Dans certains cas, l'usage du scCO_2 est même très avantageux par rapport aux solvants usuels. Toutefois la nature du CO_2 rend impossible les réactions à base de carbanions (à la base de la polymérisation anionique d'alcène par exemple), puisque la réaction avec le solvant génère un carboxylate non réactif. De même, le CO_2 termine les chaînes lors des polymérisations d'alcène de type Ziegler-Natta [3] par formation d'un carboxylate.

De manière générale, l'utilisation de catalyseurs en milieu scCO_2 pose problème, le principal étant leur solubilité. Ils sont de plus soumis de façon plus importante au phénomène d'agrégation, réduisant ainsi la vitesse des réactions par limitation de l'accès des sites catalytiques. Les phosphines et les amines tertiaires montrent de bonnes solubilités dans le scCO_2 , même à basse pression [3]. Cela permet notamment d'envisager la catalyse pour la synthèse des Polyuréthanes (PU) et Polyurées (PUr) en milieu scCO_2 par les amines tertiaires. Des auteurs ont proposé diverses modifications des catalyseurs pour les rendre plus solubles en milieu scCO_2 tel que la fluoration des groupements autour du centre métallique et des contre-ions [2], [16], [17]. Dans le cas de catalyseur de type enzymatique, d'autres problèmes se posent. La structure de l'enzyme ou encore son activité sont dépendantes de l'établissement de liaisons hydrogènes avec des lysines par exemple, du pH, de la présence de molécules d'eau. La présence d'eau dans le CO_2 fait chuter le pH. Les amines peuvent se carbonater et perdre ainsi leur capacité à établir des liaisons hydrogènes. Cela peut conduire à une inactivité de l'enzyme voire sa dénaturation complète[3], [16]. Toutefois leur étude en milieu scCO_2 peut être digne d'intérêt, comme celle de l'activité de Rubisco responsable de la fixation de CO_2 sur des substrats organiques, et à l'origine de la production de 10^{11} tonnes de biomasse par an à l'échelle planétaire[16].

L'activité et la sélectivité des catalyseurs sont fortement dépendantes des conditions de pression et de température[2], [3]. En exemple, Beckman [3] rapporte que la réaction de Diels-Alder est possible en scCO_2 . La constante cinétique suit une loi d'Arrhénius avec la constante pré-exponentielle dépendant linéairement de la masse volumique du CO_2 . La sélectivité quant à elle dépend de la pression. Dans les réactions faisant intervenir des alcoolates (synthèse de polyester par ouverture de cycle pour produire des polylactones), l'équilibre entre l'alcoolate actif et sa forme carbonatée non active réduit la vitesse d'un facteur 15 par rapport au toluène et de plus de 30 par rapport au milieu fondu. Cet équilibre dépend du métal (très déplacé vers la forme carbonate avec l'aluminium) et de la température (aucun rendement à 50°C , totale à 95°C)[18]. Ces observations ont deux conséquences possibles dans le cas de la synthèse de polymères tels que des polyurées en milieu dioxyde de carbone supercritique. D'une part, l'amine du monomère pourrait se carbonater, créant une espèce dont l'activité sur un isocyanate serait fortement

réduite voire nulle. D'autre part, dans l'éventualité où un catalyseur métallique serait employé, le choix du métal sera de première importance puisqu'au lieu de catalyser la réaction, il pourrait stabiliser la forme carbonatée. Le choix de la température de réaction sera dans ce cas un paramètre clé quand à l'effectivité de la réaction de polymérisation.

I.3.3. Utilisation en parallèle d'autres solvants

L'ajout d'une petite quantité de co-solvant au fluide supercritique, en particulier le CO₂, entraîne une forte modification des propriétés du mélange par rapport au fluide pur, notamment le pouvoir solvant et la masse volumique. Les coordonnées critiques du mélange, ici CO₂/co-solvant, se voient modifiées par rapport aux coordonnées des points critiques des deux composés et dépendent de la composition du mélange. Ces effets jouent sur la vitesse et la sélectivité des réactions ainsi que la solubilité des espèces mises en jeu [4], [12]. Le co-solvant influence également les sélectivités lors de l'extraction de produits par une extraction en phase supercritique [12]. La modification des propriétés du CO₂ par des co-solvants comme le méthanol ou l'éthanol à des concentrations inférieures à 40 % permet ainsi de réduire la pression de travail ou de travailler à plus forte concentration [3].

En ce qui concerne les polymères, leur solubilité est fortement affectée. Certains monomères peuvent également jouer le rôle de co-solvant durant les premiers instants de la polymérisation où il est en concentration suffisante [19]. Cela se remarque fortement dans le cas de monomères liquides (styrène, acrylate) [20]–[23].

L'utilisation d'un co-solvant implique une phase continue CO₂ supercritique. A l'inverse, l'introduction de CO₂ compressé dans une phase solvant est possible. Il s'agit alors de solutions expansées. L'utilisation de solvant expansé au CO₂ permet d'augmenter le transfert gaz liquide et la solubilité des gaz dans le milieu liquide. Il n'est ainsi pas nécessaire de travailler à une pression où le milieu est monophasique [3]. Les conditions atteintes peuvent être similaires à celles en scCO₂, mais à des pressions plus faibles. Cela permet également de solubiliser des catalyseurs à base de métaux de transition, peu soluble en milieu scCO₂ même avec des ligands conçus pour améliorer leur solubilité. Conjugué à l'accroissement de la solubilité des gaz, les vitesses de réaction ne sont plus limitées par la diffusion et s'en trouvent fortement accélérée, améliorant la Turn Over Frequency (TOF) (nombre de cycles catalytiques par unité de temps) et les sélectivités. De plus la présence du CO₂ dans le milieu rend le procédé plus sûr en présence de produits inflammables [3].

Le solvant utilisé est bien souvent un solvant organique classique (éthanol notamment), mais il est également possible de le substituer par un liquide ionique. L'utilisation de liquides ioniques et de CO₂ permet d'avoir un milieu polaire, des vitesses de réaction élevées, de forte dissolution de gaz et l'accès à des catalyseurs insolubles en scCO₂ [3].

I.4. Polymères et dioxyde de carbone supercritique

I.4.1. Solubilité des polymères en milieu dioxyde de carbone supercritique

Le CO₂ est un non-solvant des polymères hydrophiles (polyacrylamide, poly(alcool vinylique), poly(acide acrylique)) et lipophiles (polyéthylène, polystyrène) mais solubilise les polysiloxanes et les polymères fluorés amorphes [1]. En effet, le CO₂ dispose d'une faible énergie de cohésion, imposant aussi à un polymère une faible densité d'énergie de cohésion pour qu'il soit soluble. L'introduction de bases de Lewis comme des groupements carbonyles entraîne des interactions favorables avec le CO₂. Au contraire, les groupements hydroxyles rendent peu solubles les molécules. A cela s'ajoute la polarité des polymères. Un polymère apolaire est insoluble en raison du caractère quadripolaire du CO₂ [24]. En effet, le moment dipolaire du CO₂ est nul ce qui favoriserait les interactions avec les composés lipophiles, mais le CO₂ peut être considéré comme un quadripôle (deux dipôles identiques en intensité mais agissant dans des directions opposés) et possède donc un moment quadripolaire (Kemmere [25] : $Q = -4,3 \times 10^{-26} \text{ erg}^{1/2} \cdot \text{cm}^{5/2}$) défavorisant les interactions avec les composés apolaires comme les chaînes alkyles. Cela implique que l'augmentation de la longueur des chaînes aliphatiques nuit à la solubilité du composé, comme par exemple la longueur du squelette carboné d'un polyéther. Weibel [24] rapporte que la solubilité des polymères dépend aussi de leur état cristallin. Ainsi un fluoropolymère cristallin est insoluble alors qu'un fluoropolymère amorphe montre une bonne solubilité.

De nombreux monomères classiques sont solubles dans le scCO₂, contrairement à leur polymère. Ainsi le scCO₂ dissout les monomères vinyliques, mais les polyvinyliques restent insolubles au moins jusqu'à des pressions de 350 bar et des températures de 100°C. Les seuls polymères solubles sont les fluoropolymères amorphes, les polysiloxanes, les polyéthers (polyéthylène glycol), les polycarbonates. Cela a pour conséquence que, lors de nombreuses polymérisations de monomères courants, la synthèse est hétérogène ou le devient, nécessitant bien souvent l'emploi de surfactants comportant notamment des chaînes fluorées qui réduisent l'intérêt de la synthèse à l'échelle industrielle pour des raisons de coût de ces surfactants fluorés [26]. Le Tableau 2 regroupe plusieurs données de solubilité disponibles dans la littérature.

Tableau 2. Données non exhaustives sur la solubilité des polymères dans le scCO₂

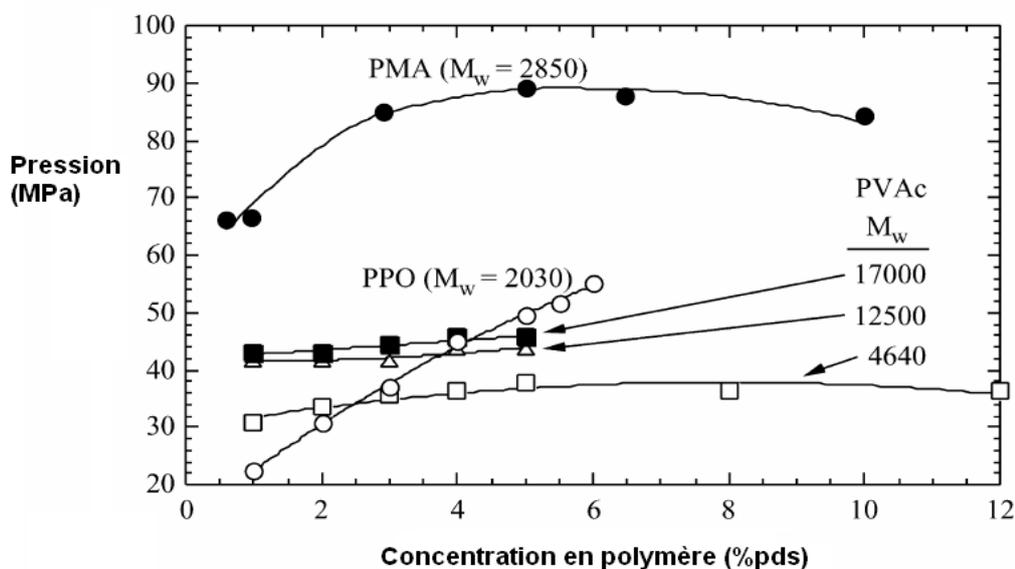
Polymère	Masse molaire M _n (g/mol)	Masse molaire M _w (g/mol)	Température (°C)	Pression CP (MPa)	Solubilité	Références
PLA		85 000-140 000	25	130-140	5 %pds	[27]
PDMS	15 000		50-150	31-48	4,9 %pds	[18]
		13 000-100 000	25	20-30	5 %pds	[27]

méthacrylate et dérivés			65	14-16,6	3-26 %pds/pds DEGDMA/CO ₂	[28]
MA		2 850	25	66-90	0,5-10%pds	[27]
MA		1 500-26 000	25	35-225	5 %pds	[27]
Poly (fluoroalkyl acrylate)		500- 2 000 unités de répétition basées sur Mw	25	10-15	5 %pds	[27]
PVAc		1 700	25	43-45	1-5 %pds	[27]
		12 500	25	41-43	1-5 %pds	[27]
		4 640	25	31-38	1-12 %pds	[27]
		900- 650 000	25	10-70	5 %pds	[27]
poly éthyl-co-propyl-ène	8 700	24 000	40-70	130-185	4-20 %pds	[29]
poly éthyl-co-propyl-ène	51 000	120 000	40-70	160-220	3-15 %pds	[29]
PPO		2 030	25	22-55	1-6 %pds	[27]
Dérivé alkylfluoré long			35-55	12-20	1 %pds et 6,6 %pds	[30]
Dérivé alkylfluoré court			35-55	15-33	0,058-0,83 %pds	[30]

L'ajustement des propriétés du fluide, notamment le pouvoir solvant permet d'agir sur la précipitation, le gonflement des polymères, mais aussi durant la polymérisation sur la masse molaire moyenne et la distribution de masses molaires des polymères. En milieu scCO₂, il est alors possible de réaliser un fractionnement des chaînes polymères selon leur masse molaire, puisque les conditions de température et de pression au point de trouble sont différentes pour chaque longueur de chaîne [31]. Shen [27] donne les évolutions des points de troubles de différents polymères selon leur masse molaire, la température, leur type et la fraction en polymère dans le milieu. Le point de trouble correspond, pour un polymère donné, une masse molaire de celui-ci donnée, une température donnée et une concentration donnée, à la

Chapitre 1: Introduction bibliographique

pression en deçà de laquelle le milieu devient trouble dû à la formation d'un milieu biphasique (solide-fluide ou liquide-fluide).



* M_w en g/mol

Figure 2. Isothermes d'évolution de la pression de trouble de différents polymères en fonction de la fraction massique en polymère à 298 K dans le CO_2 [27]

La Figure 2 montre le comportement de différents polymères en milieu CO_2 selon la température, la masse molaire du polymère, en fonction de la concentration en polymère. Comme le montre le graphique ci-dessus, les isothermes du point trouble présentent un maximum de pression au-delà de laquelle le milieu demeure homogène quelle que soit la composition dans le domaine représenté. Il est cependant nécessaire de remarquer que les pressions de point de trouble de polymères courants sont assez élevées, plusieurs dizaines de mégapascals en général et ce malgré la faible concentration massique en polymère et les poids moléculaires des chaînes peu élevées (Figure 2, Figure 3). Cela traduit le faible pouvoir solvant du CO_2 en particulier pour des molécules à haut poids moléculaire.

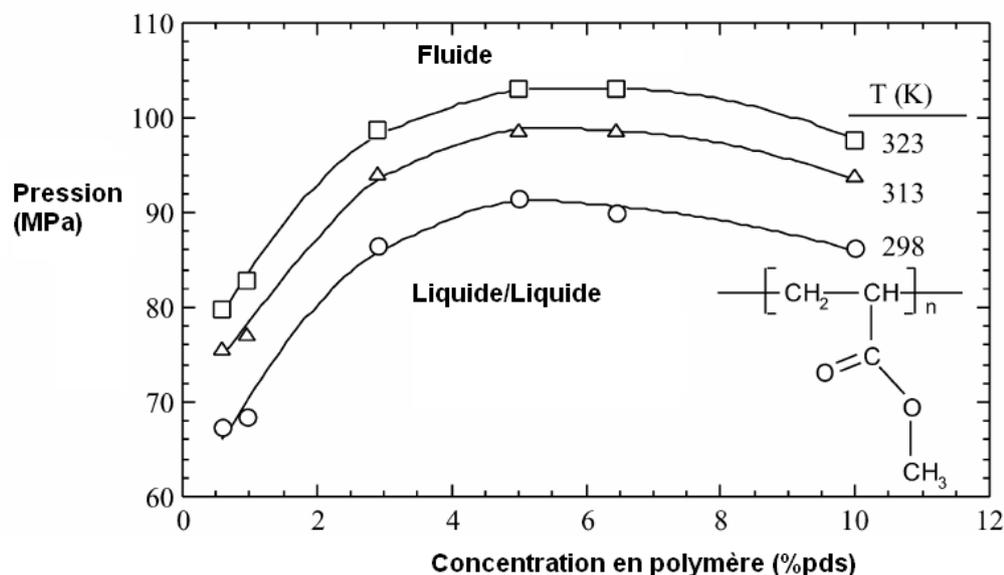


Figure 3. Isothermes de la pression de trouble en fonction de la concentration en pourcentage massique d'un poly(acrylate de méthyle) ($M_w = 2850$ g/mol) à 298K, 313K, 323K dans le CO_2 [27]

La Figure 3 confirme cette évolution dans le cas du poly(acrylate de méthyle) pour différentes isothermes. De plus il est possible de constater qu'une diminution de la température diminue la pression au point trouble à composition massique identique. L'évolution de la masse volumique (augmentant par diminution de la température, à pression constante) est la cause de cette solubilité plus élevée. Aionicesei [32] constate la même évolution.

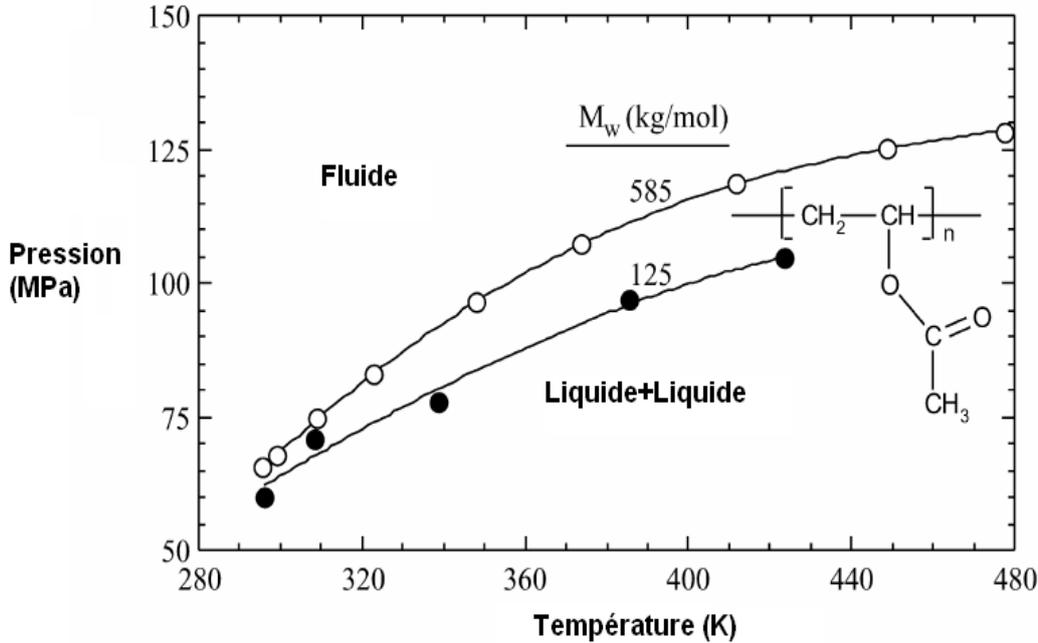


Figure 4. Effet de la température sur la pression de trouble pour deux poly(acétate de vinyle) de masses molaires différentes à une concentration de 5 %pds [27]

Enfin la Figure 4 montre que l'augmentation de la masse molaire à concentration massique identique conduit à une pression au point trouble plus élevée à une température donnée.

Dun point de vue thermodynamique, pour qu'un polymère soit soluble dans un solvant (ici le scCO₂), il faut que les critères suivant soient remplis concernant l'enthalpie libre de mélange ΔG_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (\text{Eq.1})$$

$$\{\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2\}_{T,P} > 0 \quad (\text{Eq.2})$$

Où ΔG_m , ΔH_m et ΔS_m sont respectivement l'enthalpie libre de mélange, l'enthalpie de mélange et l'entropie de mélange et ϕ la fraction volumique en polymère.

Kiran [10] décrit alors les différents cas possibles de façon schématique :

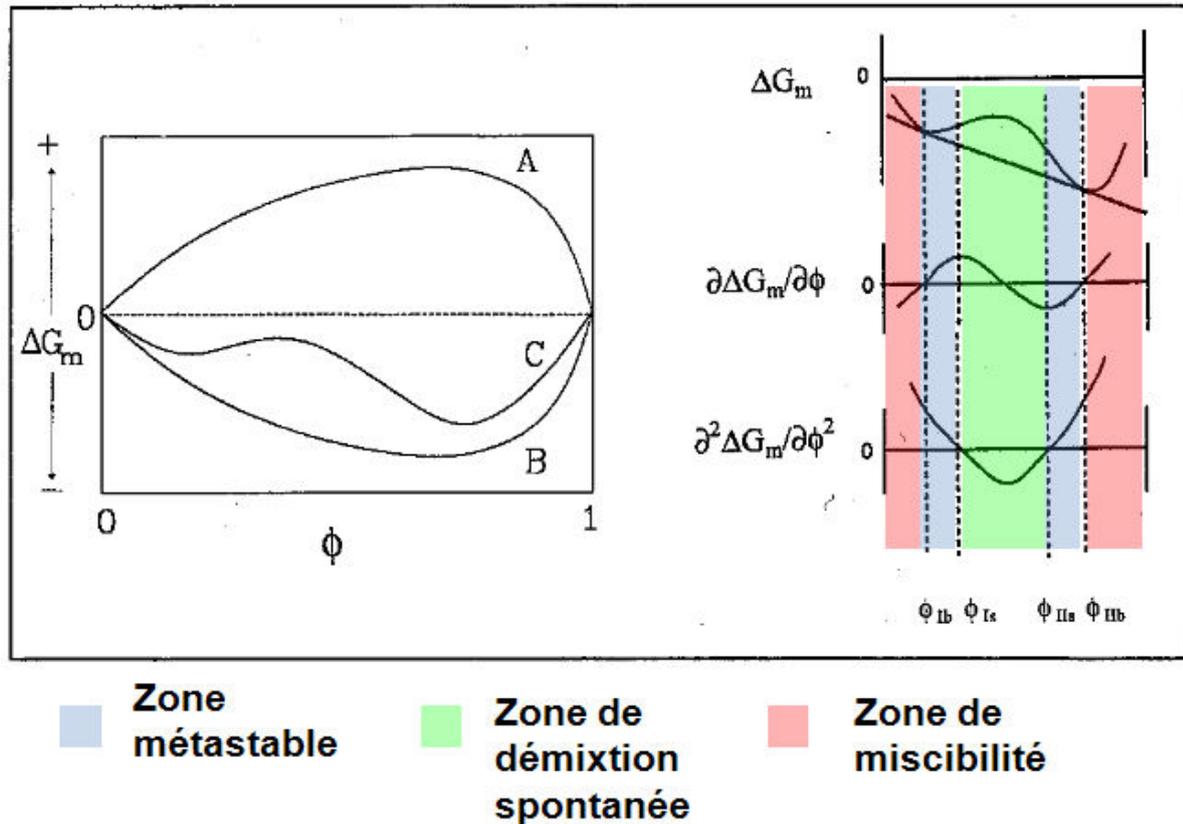


Figure 5. Allure schématique de l'enthalpie libre de mélange polymère dioxyde de carbone [10]

Sur la figure ci-dessus, le cas **A** représente une immiscibilité totale du polymère et du fluide quelle que soit la fraction volumique ϕ en polymère, puisque le mélange du polymère et du fluide entraîne toujours une augmentation d'enthalpie libre du système. A l'inverse le cas **B** représente une miscibilité totale entre le polymère et le fluide puisque le mélange entraîne une baisse de l'enthalpie libre du système de façon régulière. Le cas **C** est un cas intermédiaire. Malgré le fait que l'enthalpie de mélange soit négative, elle présente une zone encadrée par deux minima locaux d'énergie libre (zone bleues et verte entre ϕ_{Ib} et ϕ_{IIb}). Entre ces fractions volumiques co-tangentes, une démixtion du système en deux phases, chacune à la composition d'un minimum, le rendra plus stable que s'il était monophasique. Entre ϕ_{Is} et ϕ_{IIb} (zone verte), la dérivée seconde de l'enthalpie libre devient négative. Le système évoluera spontanément vers la démixtion en deux phases de composition respective ϕ_{Ib} (« pauvre » en polymère) et ϕ_{IIb} (« riche » en polymère). Entre ϕ_{Ib} et ϕ_{Is} , et ϕ_{IIb} et ϕ_{IIb} (zones bleues, le signe de la dérivée seconde étant positif, le système n'évoluera pas spontanément vers un système biphasique plus stable, mais seulement après une perturbation suffisante. Le système est donc dans un état métastable. Kiran [10] rapporte également que des modifications des conditions (température, pression) peut faire passer un système du cas **C** au cas **B**. Cela crée, dans le cas de la température, des températures inférieures ou supérieures critiques de solution (LCST et UCST) selon le sens de la modification.

Chillura-Martino [19] rapporte que la technique de diffraction de neutrons aux petits angles (SANS = Small Angle Neutron Scattering) est un outil de choix pour l'analyse des polymères puisqu'elle

permet de déterminer l'affinité de ceux-ci vis-à-vis d'un solvant (détermination du second coefficient du Viriel traduisant le gonflement ou la constriction du polymère par le solvant, et le point trouble).

I.4.2. Absorption, gonflement et effet plastifiant

Les fluides supercritiques ont les propriétés de ramollir, gonfler et plastifier les polymères ce qui entraîne des changements dans leur solubilité, leur tension de surface (Figure 6), une diminution de leur température de transition vitreuse pour les polymères amorphes et une modification de la structure des pores [14], [33]. Une diminution de leur viscosité est également observée, en particulier si la température de transition vitreuse devient inférieure à la température de réaction lors de la polymérisation [34]. La puissance nécessaire à l'agitation du milieu devient alors moins importante [8]. Toutefois la viscosité lors de la synthèse d'un poly(styrène-co-méthacrylate de méthyle) augmente fortement durant la conversion puisqu'elle passe de 0,3 cP initialement à 1000 cP à conversion totale. Dans de telles conditions, le milieu dans un réacteur tubulaire est laminaire dans son intégralité [35].

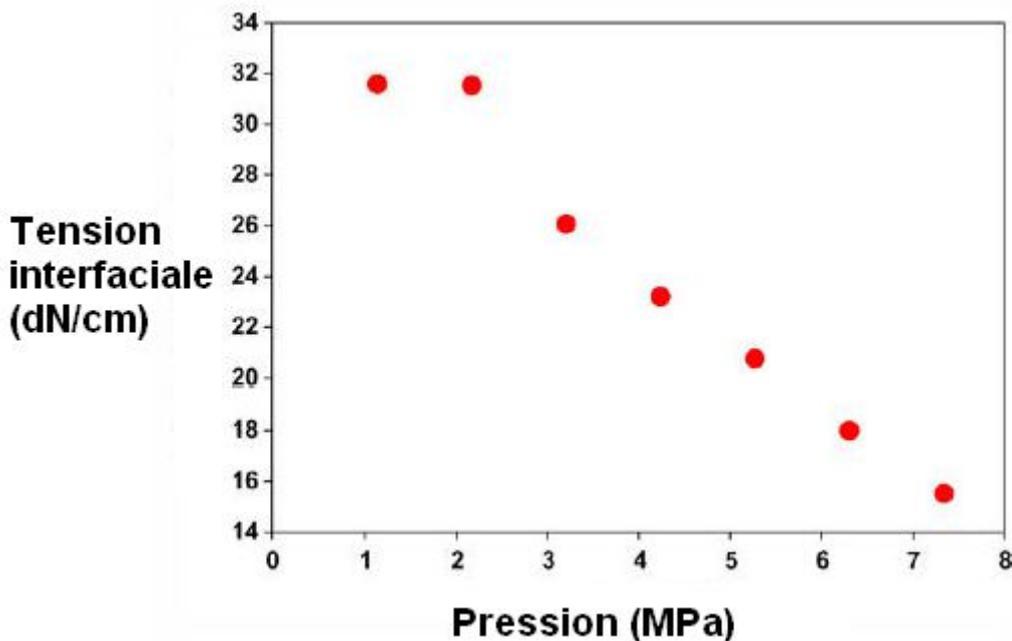


Figure 6. Effet de la pression de CO_2 sur la tension interfaciale d'un poly(lactide-co-glycolide) à 60°C [36]

L'absence de tension de surface en milieu scCO_2 est un avantage pour une utilisation en tant que porogène, puisque cela permet d'éviter l'effondrement des structures poreuses. L'ajustement de l'aire interfaciale des pores créés se fait par la variation de la masse volumique et donc de la pression principalement [6].

L'effet plastifiant est fortement dépendant de la pression puisque la masse de CO_2 absorbée par la matrice polymère varie avec elle. Ainsi Liu [36] a constaté une évolution de la fraction en CO_2 selon la pression sur un poly(lactide-co-glycolide). Celle-ci augmente avec la pression. L'absorption de CO_2 est aussi dépendante de la température, diminuant au fur et à mesure que la température augmente, pour une pression donnée (Figure 7).

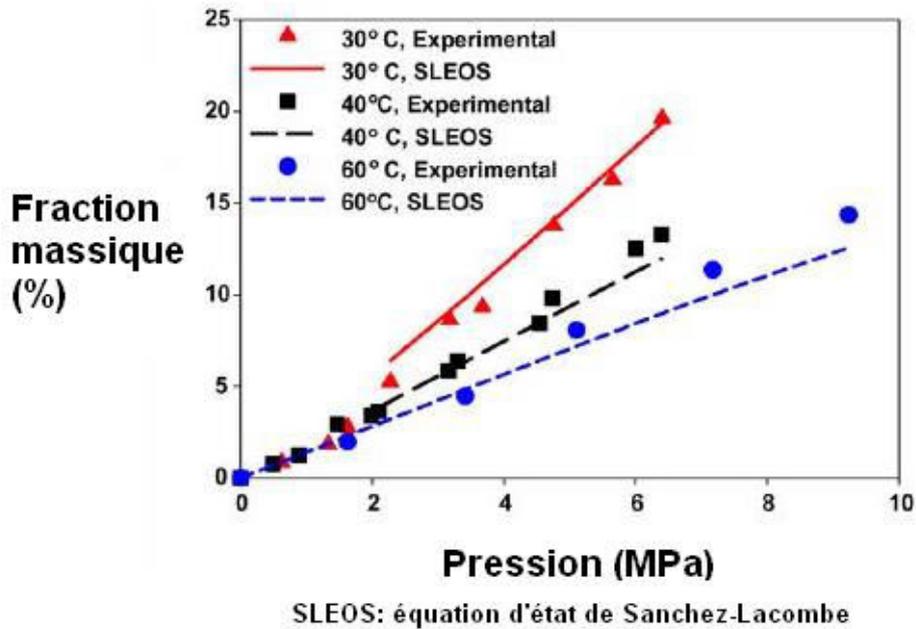


Figure 7. Sorption massique de CO₂ d'un poly(lactide-co-glycolide) en fonction de la pression à différentes températures et modélisation par l'équation d'état de Sanchez-Lacombe [36]

L'absorption de CO₂ et le gonflement du matériau diminue l'interaction entre les chaînes polymères. Cela se traduit par une diminution de la température de transition vitreuse et le polymère devient de plus en plus caoutchoutique à mesure que la sorption du CO₂ augmente comme a pu le constater Tsiopoulos [37]. C'est l'effet plastifiant.

Ces phénomènes de sorption du fluide au sein du polymère sont marqués par un gain de masse et de volume dont la valeur dépend des conditions de température et de pression (Figure 8, Figure 9). Les gains de masse et de volume tendent à atteindre un plateau à pression élevée comme ont pu le constater Muth [38] et Chang [39] sur du poly(chlorure de vinyle), du polystyrène et du poly(téréphtalate d'éthylène).

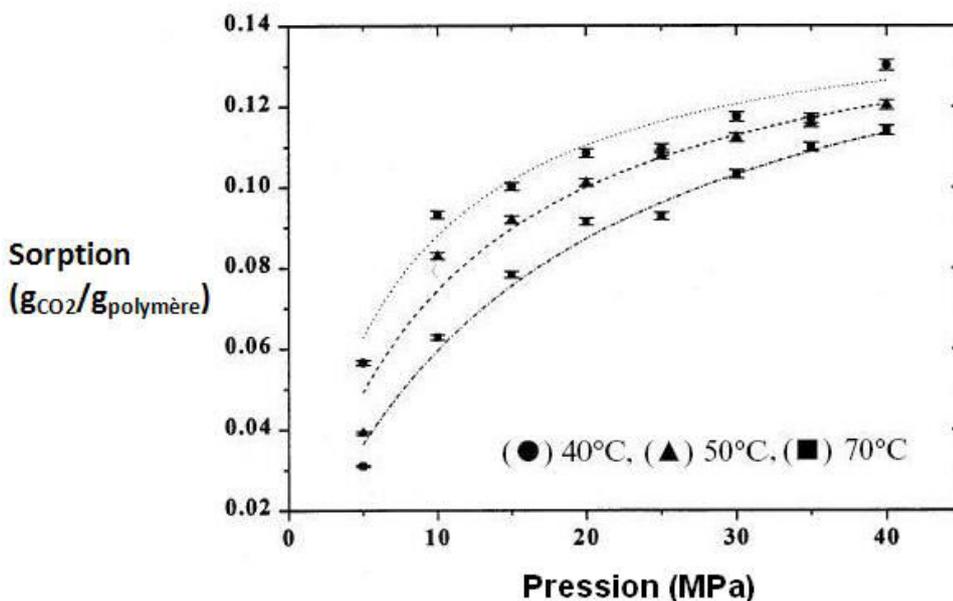


Figure 8. Isothermes de sorption de CO₂ sur un poly(chlorure de vinyle) en fonction de la pression [38]

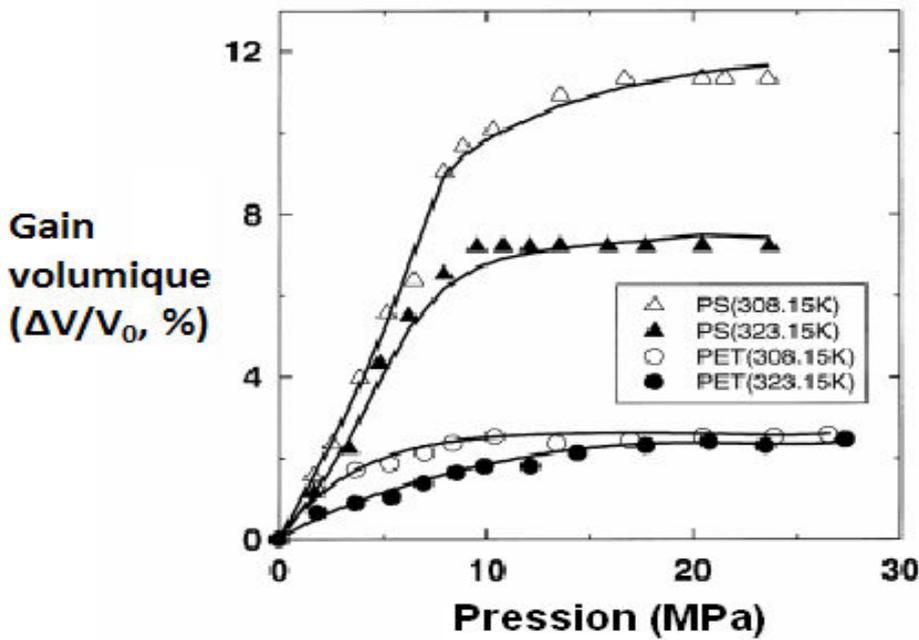


Figure 9. Isothermes de gonflement de polystyrène et de poly(téréphtalate d'éthylène) en fonction de la pression à 308,15 K et 323,15 K [39]

La diffusion du solvant au sein du polymère modifie l'agencement des chaînes. Un front de diffusion peut être observé sur le matériau (Figure 10). L'étude des courbes de sorption du CO_2 sur du polystyrène non réticulé ($M_w = 280\,000\text{ g/mol}$) et de la vitesse du front de diffusion a permis à Nikitin [40] de remonter aux coefficients de diffusion mutuelle.

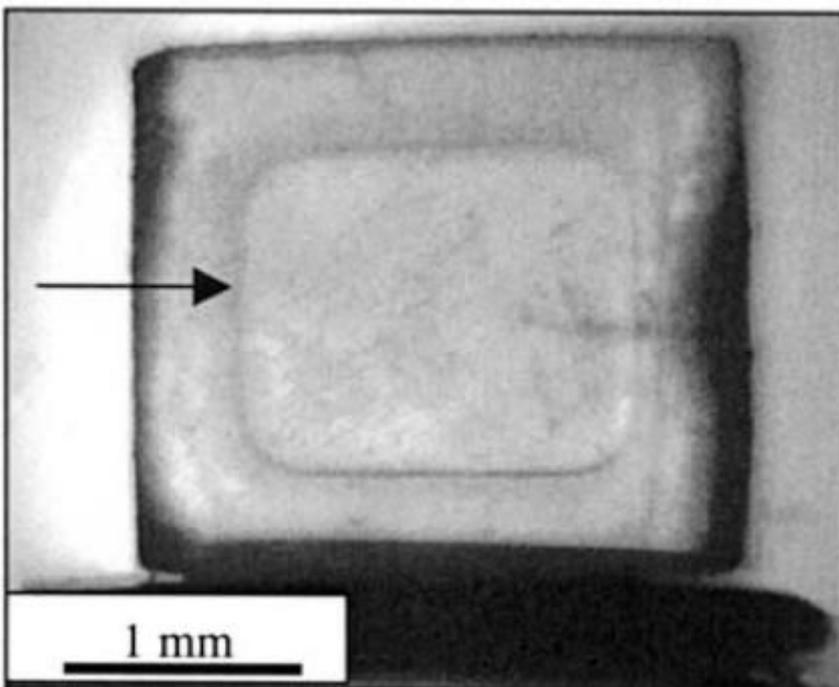


Figure 10. Front de diffusion du scCO_2 dans un polystyrène à 65°C et 250 bar [40]

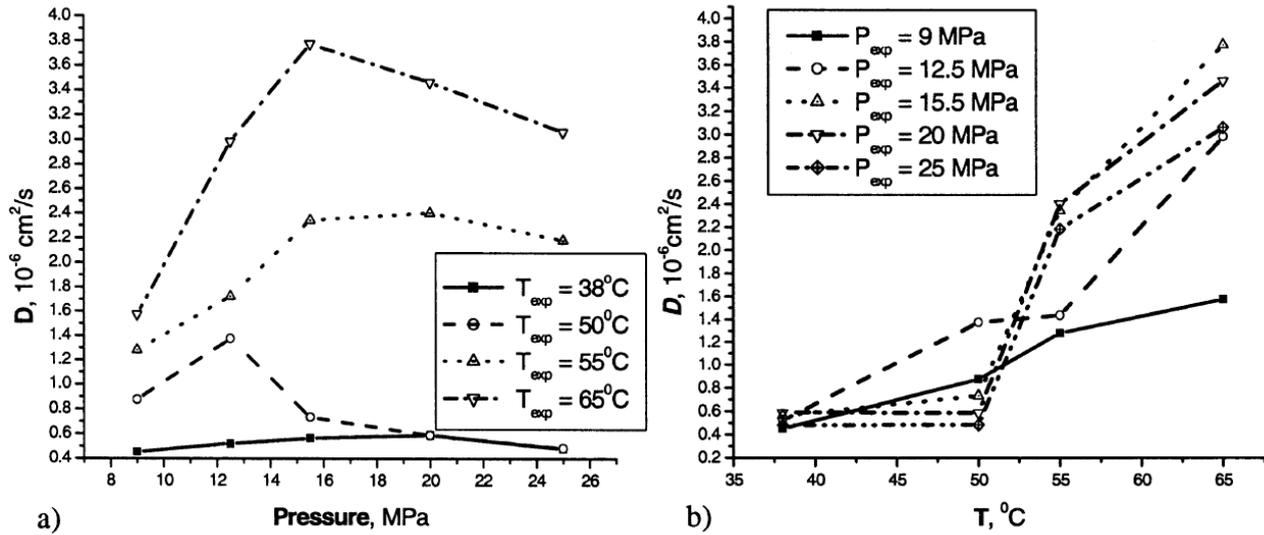


Figure 11. Isothermes (a) et isobares (b) du coefficient de diffusion mutuelle CO_2 /Polystyrène [40]

La Figure 11 montre clairement une augmentation des coefficients de diffusion avec la température. Dans le cas du polystyrène, une forte augmentation est constatée à partir de 50°C . Les isothermes font apparaître un maximum du coefficient de diffusion. La pression atteinte à ce maximum dépend de la température [40].

Les propriétés de gonflement permettent également de réaliser des composites. La production de composite en milieu scCO_2 se déroule d'abord par l'imprégnation dans une matrice polymère d'un initiateur et du second monomère. Les facultés de gonflement et de plastification du scCO_2 facilitent l'imprégnation uniquement des parties amorphes du polymère [26].

I.5. Voies de polymérisation accessibles en milieu dioxyde de carbone supercritique

La majeure partie des polymérisations est réalisable en milieu scCO_2 . Une liste non exhaustive de polymérisations réalisées en scCO_2 est donnée en Annexe 1.2.

I.5.1. Les polyadditions et polycondensations

Les polyadditions et polycondensations peuvent être mises en œuvre en milieu scCO_2 et sont à la base des synthèses des polymérisations décrites dans ce manuscrit. Ainsi Yoda [34] a polymérisé le L-acide lactique en deux étapes. Dans un premier temps, l'acide lactique est mis à réagir à 150°C dans une enceinte sous pression réduite afin de former des oligomères. Le but de cette étape est de synthétiser des oligomères de petites tailles (DP_n de l'ordre de 11 soit 810 g/mol) et d'éliminer une grande partie de l'eau produite par la condensation. La seconde étape se déroule en milieu supercritique. Les oligomères sont couplés par condensation afin de former une chaîne plus longue. La réaction est catalysée par une amine tertiaire, la 4-diméthylaminopyridine (DMAP) et l'eau produite par la condensation est captée par du N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), générant l'urée correspondante. La présence d'eau nuirait à

la polymérisation puisqu'elle couperait de façon aléatoire les chaînes par hydrolyse (diminuant le taux de conversion et les masses molaires, élargissant la distribution de masses molaires). Les conditions adoptées étaient une température de 80°C et une pression de 241 bar afin d'assurer la fusion des oligomères d'après des observations visuelles effectuées en cellule avec fenêtre. Les résultats obtenus sont des rendements supérieurs à 90 %, similaires à ceux en milieu fondu ou en milieu solvant. Quant aux masses molaires, elles atteignent dans les meilleures cas 13,5 kg/mol (pour 0.81 kg/mol pour les oligomères de départ), soit les mêmes qu'en milieu liquide et plus du double qu'en milieu fondu. Il est à noter que cette seconde étape est plus rapide que la polymérisation en solide fondu avec 90 % de conversion en 1 heure en scCO₂ contre 3 heures en milieu fondu. Le travail en milieu scCO₂ permet de plus de réaliser in situ une extraction en fluide supercritique du catalyseur, du co-réactif (sous ces deux formes) et des restes d'oligomères légers.

I.5.2. Autres voies de polymérisations

D'autres voies de polymérisation en milieu scCO₂ ont été mises en œuvre et sont décrites dans la littérature :

- Les polymérisations anioniques pour les cas des polyestérifications et polyéthérifications par ouverture de cycle, amorcées par des alcoolates de métaux, comme par exemple la polymérisation de l' ϵ -caprolactone décrite par Bergeot [18]. Elles sont en revanche inutilisables pour des bases trop fortes en raison de la réaction avec le solvant [3].
- Les polymérisations cationiques (éthers vinyliques, oxétanes, acrylates d'alkyles fluorés ou en tant que co-monomère d'acrylates). La synthèse en milieu scCO₂ possède même des avantages quant à la stabilisation du centre actif, permettant de travailler à plus haute température par rapport à un milieu solvant classique ou encore la suppression de certaines réactions parallèles de terminaison, tels que rapportés par Du [41] et Bueno [42].
- Les polymérisations radicalaires (la plupart des monomères alcéniques courants). L'amorçage peut se faire par des amorceurs usuels comme l'azo-bis(isobutyronitrile) (AIBN), avec des efficacités supérieures et des vitesses d'amorçage plus élevées [24], [43] ou par ultrasons en milieu CO₂ liquide [44]. Le milieu scCO₂ possède aussi l'avantage qu'il n'y a aucun transfert de radical au solvant [1], [3], [35], [41], [43]. Enfin, les techniques de contrôle de masses molaires peuvent également être employées, la polymérisation par l'intermédiaire de groupement nitroxyde (Nitroxide-mediated polymerization NMP), la polymérisation par transfert de radicaux (ATRP = Atom transfer radical polymerization) et la polymérisation par transfert réversible de chaîne via un processus d'addition-fragmentation (RAFT = Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization) [35], [45]–[47].

- La polymérisation par méthathèse (diènes ou dérivés du norbornène comme décrits par Mingotaud [48] et Leitner [2])

I.6. Méthodes de synthèse

Tout comme en phase liquide classique, la méthode de synthèse en milieu supercritique dépend de la solubilité des molécules intervenant dans la réaction. Mingotaud [48] en dresse un récapitulatif :

Tableau 3. Procédé de polymérisation selon la solubilité des produits dans le milieu de polymérisation [48]

Monomère	Amorceur	Polymère	Surfactant	Nom du procédé
Soluble	Soluble	Soluble	Sans	Polymérisation homogène
Soluble	Soluble	Insoluble	Sans	Polymérisation précipitée
Soluble	Soluble	Insoluble	Avec	Dispersion
Insoluble	Soluble	Insoluble	Avec	Emulsion
Insoluble	Insoluble	Insoluble	Avec	Suspension

Compte tenu du fait que la plupart des polymères classiques (polystyrène, polyacrylates et polyméthacrylates, polyéthylène, polypropylène) sont très peu solubles dans le scCO₂, la polymérisation se passe en milieu hétérogène (Tableau 2).

Des analyses détaillées des différents cas sont développées dans la littérature :

- La polymérisation en phase solide, constituée de 3 étapes (la synthèse d'un prépolymère fonctionnalisé possédant une faible solubilité dans le scCO₂, sa cristallisation et sa polymérisation en phase solide en milieu scCO₂). Les résultats de Kim [49] et Ganapathy [50] montrent des rendements pouvant aller jusqu'à 98 % et des masses molaires plus élevées comparativement à une méthode de polymérisation classique sur les cas étudiés.
- La polymérisation par précipitation, adaptée aux polymères peu solubles et dont le monomère soluble peut éventuellement jouer le rôle de co-solvant [3], [8], [51]–[53]. Le milieu scCO₂ possède plusieurs avantages comme le gonflement et la plastification des polymères par rapport à une polymérisation par précipitation en milieu solvant classique, facilitant ainsi la réaction des monomères au sein de la phase solide. Xu [52] obtient ainsi des rendements supérieurs à 90 % et des masses molaires de l'ordre de 200 à 600 kg/mol lors de la polymérisation radicalaire de l'acide acrylique (température 63°C, pressions 115-170 bar, concentration 1,5 mol/L, initiateur AIBN 12 mmol/L).

- Les polymérisations en émulsion, en phase dispersée, en suspension sont un cas particulier des polymérisations par précipitation, réalisées en présence de surfactants et dans le cas de l'émulsion, d'un co-solvant (pouvant être le monomère lui-même [3], [8]). Le rôle du surfactant est de stabiliser, au sein de la phase continue, le polymère qui précipite et forme la phase solide. Un cas typique est la polymérisation en phase dispersée du polystyrène telle que l'a réalisée Baran [54], montrant une dépendance forte des rendements, masses molaires, tailles et distribution de tailles de particules et leur aspect avec la concentration en surfactant. Plusieurs conceptions de surfactant ont été proposés par différents auteurs [1], [20]–[23], [26], [28], [33], [41], [54], [55] et doivent comporter au moins une partie dite CO₂-phile (partie soluble dans le scCO₂ ou ayant une forte affinité avec celui-ci, responsable de la stabilisation dans le milieu continu) et une partie dite d'ancrage (partie possédant une forte affinité avec le polymère ou possédant une partie polymérisable intégrée aux chaînes polymères).

I.7. Modélisation

Différents auteurs, dont Ahmed [43], [56] et Nishi [51], ont développé plusieurs modèles pour représenter les polymérisations hétérogènes. Les principales difficultés, outre celles liées au mécanisme réactionnel (initiation, propagation, terminaison, transfert), se situent au niveau du locus de la polymérisation, c'est-à-dire dans quelle partie du milieu réactionnel la croissance des chaînes a lieu (phase et endroit pour la phase solide). En effet, tel que l'ont constaté les auteurs cités précédemment, plusieurs loci coexistent simultanément lors des polymérisations en phase hétérogène. Le déroulement observé est généralement le suivant. Dans un premier temps, la polymérisation est initiée en phase continue. Malgré l'insolubilité du polymère, les oligomères issus des premières étapes peuvent présenter une certaine solubilité dans la phase continue. Le milieu reste donc homogène. Certains monomères peuvent également posséder un comportement de co-solvant, ce qui aide à maintenir les oligomères au sein de la phase continue. A partir d'une certaine taille, dépendant du polymère mais aussi des conditions opératoires et de la concentration en monomère, les oligomères précipitent constituant une phase solide dispersée. A cet instant, deux loci de polymérisation existent, la phase continue où les oligomères croissent et la phase dispersée. Cette dernière voit son poids augmenter selon plusieurs phénomènes. Premièrement, les oligomères devenus trop lourds pour rester solubles au sein de la phase continue précipitent et sont intégrés aux particules solides déjà existantes ou en créent de nouvelles. Deuxièmement, les chaînes ayant déjà précipité présentent toujours une (des) extrémité(s) de chaîne active(s), exception faite de celles ayant subi une réaction de terminaison. La croissance des chaînes se poursuit alors au sein de la phase solide. Nishi [51] a ainsi pu observer une répartition quasi identique de la quantité de monomère entre la phase continue et la phase solide lors de ses essais de polymérisation d'acrylate de butyle. Deux visions s'opposent quant à la polymérisation dans les particules solides. Elle peut avoir lieu au sein de toute la particule (représentant plutôt le cas où le monomère est soluble dans son

polymère) ou à la périphérie des particules et seules les extrémités de chaînes actives pendant dans la phase continue réagissent (représentant plutôt le cas où le monomère est peu voire pas soluble dans son polymère). Une constatation faite sur les polymérisations hétérogènes est une vitesse de croissance plus élevée au sein du solide. En effet, la mobilité des extrémités de chaînes diminue très fortement une fois le polymère précipité. Cela fait fortement chuter la vitesse de terminaison par recombinaison (dans le cas des polymérisations radicalaires). Au contraire, le monomère, plus petit, diffuse beaucoup plus facilement au sein du solide et peut atteindre plus facilement les centres actifs. Cela débride alors la vitesse de propagation et donc la croissance des chaînes, c'est l'effet de gel. La présence de plusieurs loci de polymérisation, où les vitesses d'accroissement de la taille des chaînes sont différentes, explique les observations de Nishi [51] sur la distribution de masses molaires lors de telles polymérisations, à savoir des répartitions bimodales (Figure 12).

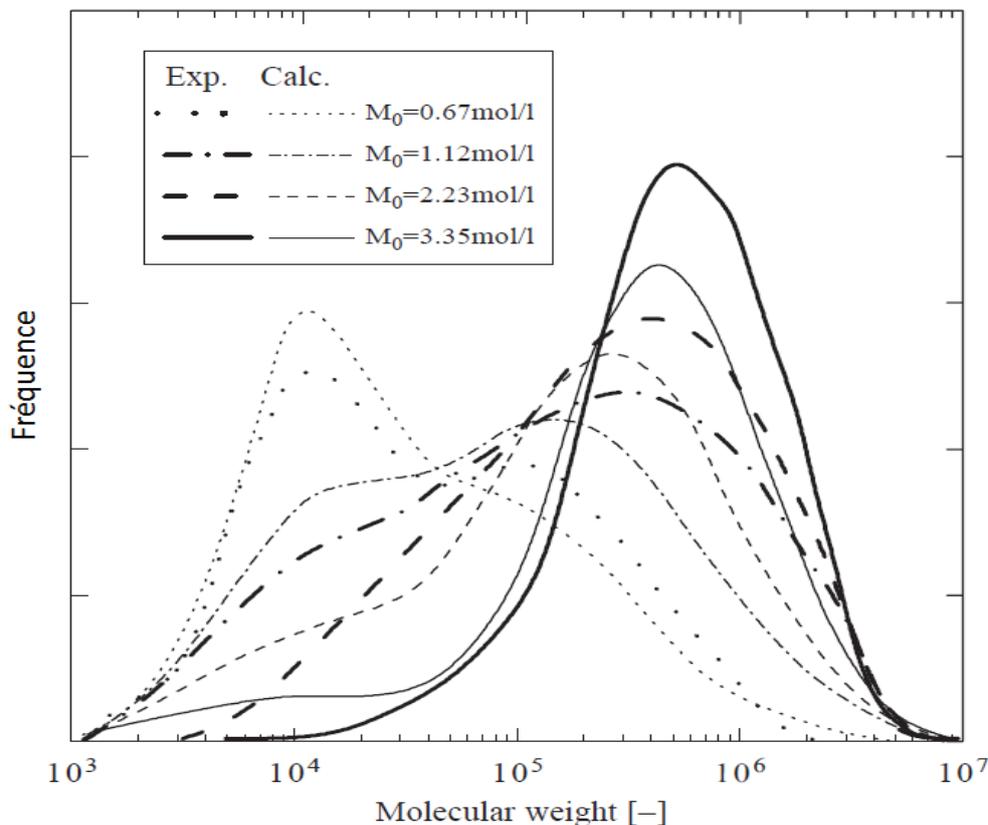


Figure 12. Comparaison des distributions de masse molaire expérimentales et simulées obtenues lors de la synthèse de poly(acrylate de butyle) à différentes concentrations en monomère [51]

Les résultats de la simulation parviennent à prédire le comportement et les distributions observés. Cependant, la complexité des modèles, le nombre de paramètres intervenant et les hypothèses simplificatrices pour en réduire le nombre, le choix de la taille critique à partir de laquelle les chaînes précipitent et son évolution au cours de la polymérisation ne permettent pas d'obtenir des profils simulés représentant fidèlement les résultats [43], [51], [56]. Un comparatif entre résultats expérimentaux et modélisation est présenté par Nishi [51].

I.8. Influence des conditions opératoires

Les différentes conditions opératoires influencent fortement les résultats obtenus (rendement, masses molaires, indice de polydispersité, tailles de particules, distribution de tailles, aspect). Les auteurs ont ainsi observé les effets suivants :

- Concentration initiale en monomère (surtout pour les monomères ayant un effet de co-solvant) : une augmentation améliore les rendements, les masses molaires, les tailles de particules et modifie la forme des distributions (Figure 12) [21]–[23], [28], [52], [57], [58].
- Effet du temps de réaction : L'influence du temps de réaction a été étudiée par Casimiro [28] et Baran [54] pour des polymérisations en dispersion. Ils ont observé une augmentation des rendements et des masses molaires jusqu'à une stagnation à forte conversion pour des temps longs (180 min pour Casimiro, 24-48 h pour Baran, dénotant une nécessité d'étude au cas par cas). Les résultats de Baran sur la synthèse de PS (Tableau 4) sont de 90 %, $M_n = 42,8$ kg/mol. L'aspect du polymère évolue puisqu'il passe d'une nature huileuse à des sphères discrètes de taille micrométrique. Des temps de réaction encore supérieurs entraînent l'augmentation de la taille des particules par agrégation, sans évolution du rendement ou de la masse molaire.

Tableau 4. Effet du temps de réaction sur la polymérisation du styrène par dispersion [54]

Entrée	Temps (h)	Rdt (%pds)	M_n (kg/mol) ^b	\bar{D} ^c	D_n (μm) ^d	PSD ^e	Apparence
1	12	32,80	10,4	3,169	n. m.	n. m.	Huile et solide
2	24	76,35	25,3	3,254	3,68	1,399	Poudre blanche
3	36	90,57	42,8	3,131	3,94	1,264	Poudre blanche
4	48	95,81	38,9	3,080	7,11	1,280	Poudre blanche

^a Conditions : 65°C, 350 bar, monomère 20 %pds/vol, AIBN 1 %pds/pds monomère, surfactant 5 %pds/pds monomère

^b Masse molaire moyenne en nombre ($M_n = \sum n_i M_i / \sum n_i$)

^c Indice de polymolécularité ($\bar{D} = M_w / M_n$, $M_w = \sum n_i^2 M_i / \sum n_i M_i$)

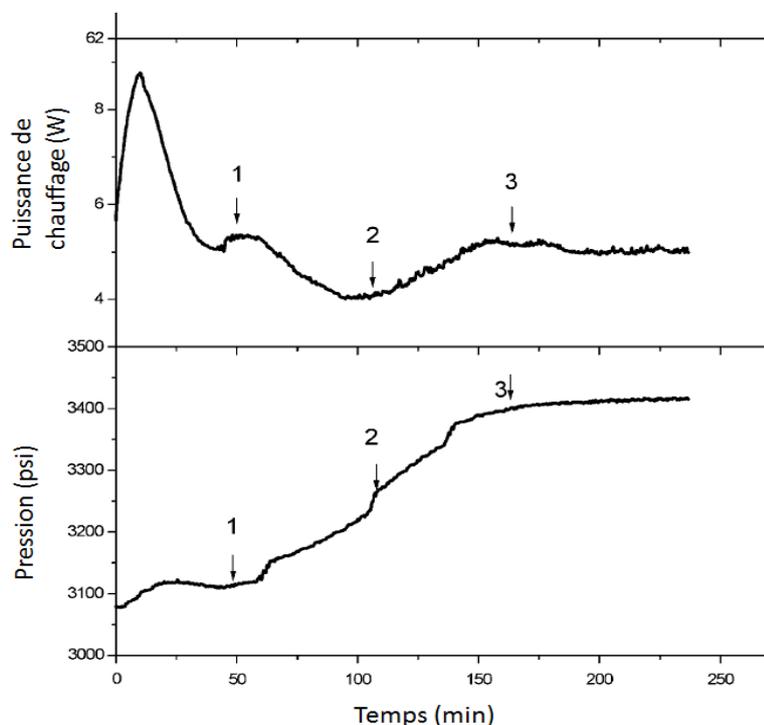
^d Diamètre de particule en nombre ($d_n = \sum n_i d_i / \sum n_i$)

^e Distribution de tailles des particules ($PSD = d_w / d_n$, $d_w = \sum n_i d_i^4 / \sum n_i d_i^3$)

- Effet de la pression : Les effets de la pression sont de deux sortes. D'une part, la pression influence la polymérisation d'un point de vue thermodynamique, en jouant sur la constante de vitesse de la réaction comme le rappelle Mingotaud [48], [59]. Cet effet est d'autant plus important que les milieux supercritiques sont des milieux compressibles au contraire des solvants classiques liquides où la compressibilité isotherme du fluide est négligeable. D'autre part, les changements de pression à température constante entraînent de fortes modifications de la masse

volumique du fluide (Figure 1, Annexe 1.1), ce qui influe sur la solubilité des différents éléments du système et leur répartition entre les différentes phases dans le cas des polymérisations hétérogènes. Nishi [51] a ainsi décrit les effets thermodynamiques et cinétiques d'un changement de pression, se traduisant généralement par des rendements et des masses molaires plus élevées à forte pression (dus à un effet de gel au sein de la phase solide plus important). Cependant les résultats de Wang [60] sur la polymérisation radicalaire de l'acrylonitrile sont en opposition (dus à une plus forte répartition du monomère au sein de la phase solide à faible pression). Cela montre la complexité à modéliser le système, étant donné l'influence de la pression sur plusieurs phénomènes et donc la nécessité d'une étude au cas par cas.

Certains auteurs [28], [61] rapportent que la pression peut constituer un indicateur du déroulement de la polymérisation, entraînant généralement une augmentation de celle-ci en réacteur fermé. D'après la Figure 13, Wang [61] analyse les étapes de la polymérisation comme suit. Avant le repère 1, il s'agit de l'initiation des chaînes et du début de la croissance des oligomères de PMMA. La croissance est lente. A partir du repère 1, des oligomères précipitent, stabilisés par du PDMS afin d'obtenir une dispersion de particules. L'effet de gel fait alors croître rapidement les chaînes et la chaleur dégagée par la réaction fait baisser la puissance de chauffage nécessaire et la pression commence à monter rapidement. Au-delà du repère 2, la vitesse de croissance diminue en raison de la baisse de concentration en monomère et de la plus grande difficulté de celui-ci à diffuser au sein des longues chaînes. La chaleur dégagée par la réaction diminue, impliquant une hausse de celle fournie par le chauffage interne. Au repère 3, la conversion atteint sa valeur finale, il n'y a plus d'évolution et la pression cesse d'augmenter.



Puissance de chauffe d'un chauffage interne pour atteindre la température de réaction de 65°C par rapport à une double enveloppe à 55°C

Figure 13. Evolution de la pression et de la puissance de chauffe durant la polymérisation de MMA en réacteur fermé dans le $scCO_2$ [61]

- Effet de la température : L'influence de la température intervient à plusieurs niveaux. D'un point de vue thermodynamique, elle peut jouer sur l'enthalpie libre de la réaction à la base de la croissance des chaînes, se traduisant par 4 cas (polymérisation impossible, possible à toute température, à partir d'une température plancher ou en deçà d'une température plafond) comme le rappelle Mingotaud [48], pouvant s'accompagner d'une concentration minimale pour que la polymérisation ait lieu. La température influe également sur les vitesses de réaction, par modification de la masse volumique du fluide (Figure 1, Annexe 1.1) et donc les solubilités et la répartition des produits au sein des différentes phases, ainsi que sur les constantes cinétiques. L'influence réelle de la température est peu étudiée. En effet, la majeure partie des polymérisations en milieu scCO₂ étant des polymérisations radicalaires, la température utilisée est généralement de 65°C, suffisamment élevée pour décomposer l'amorceur et initier la polymérisation mais pas trop pour ne pas favoriser les réactions secondaires. Bergeot [18] montre, cependant, que dans le cas de polymérisation anionique (par exemple polymérisation de l'ε-caprolactone par ouverture de cycle), la température est un paramètre clé en raison d'un équilibre entre une espèce dormante carbonatée favorisée à basse température (40°C) donnant un rendement nulle et l'espèce active non carbonatée favorisée à haute température (110°C) donnant un rendement de 100 %.

Les effets des différentes conditions opératoires (température et pression principalement) sont difficilement analysables et interprétables. En effet, elles peuvent influencer fortement sur plusieurs propriétés liées au fluide, au polymère ou autres composés intervenant (masse volumique, diffusivité, viscosité, solubilité, coefficient de partage, cinétiques de réactions), dont les modifications entraînent bien souvent des évolutions contradictoires.

II. Synthèse de polyuréthanes et polyurées

La synthèse de polyuréthanes (PU) ou de polyurées (PUr) résulte de l'addition de nucléophiles (dialcools ou diamines) sur des électrophiles (diisocyanates) formant respectivement des liaisons uréthanes et urées (Figure 14).

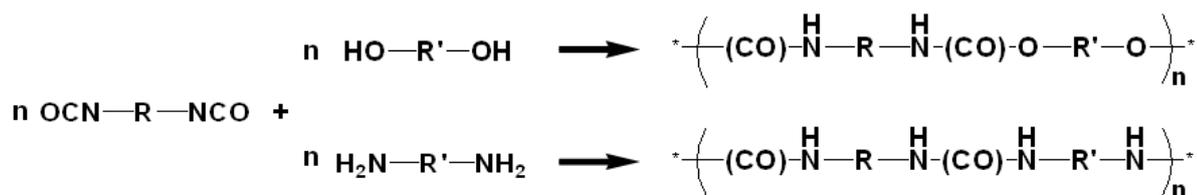


Figure 14. Equation générale de la synthèse de PU et PUr linéaires

Cette équation générale ne rend pas compte de la synthèse réelle de PU et PUr, puisqu'il existe une grande variété de groupement R et R' afin de modifier les propriétés du matériau. Ces groupements peuvent être, d'une part, des chaînes oligomères linéaires telles que des polydiols, constituant les

segments souples du matériau. D'autre part, des chaînes courtes plus rigides appelées extenseurs de chaîne (bisphénol A, 1,4-butanediol) ainsi que des diisocyanates courts (toluène diisocyanate) sont également employés, constituant les segments rigides du matériau. Enfin, d'autres monomères avec des fonctionnalités supérieures sont également mis en jeu afin de créer des nœuds de réticulation dans le matériau (Figure 15). Cela permet de couvrir une large gamme de polymères tels que les élastomères ou les polymères thermodurcissables [62]–[66].

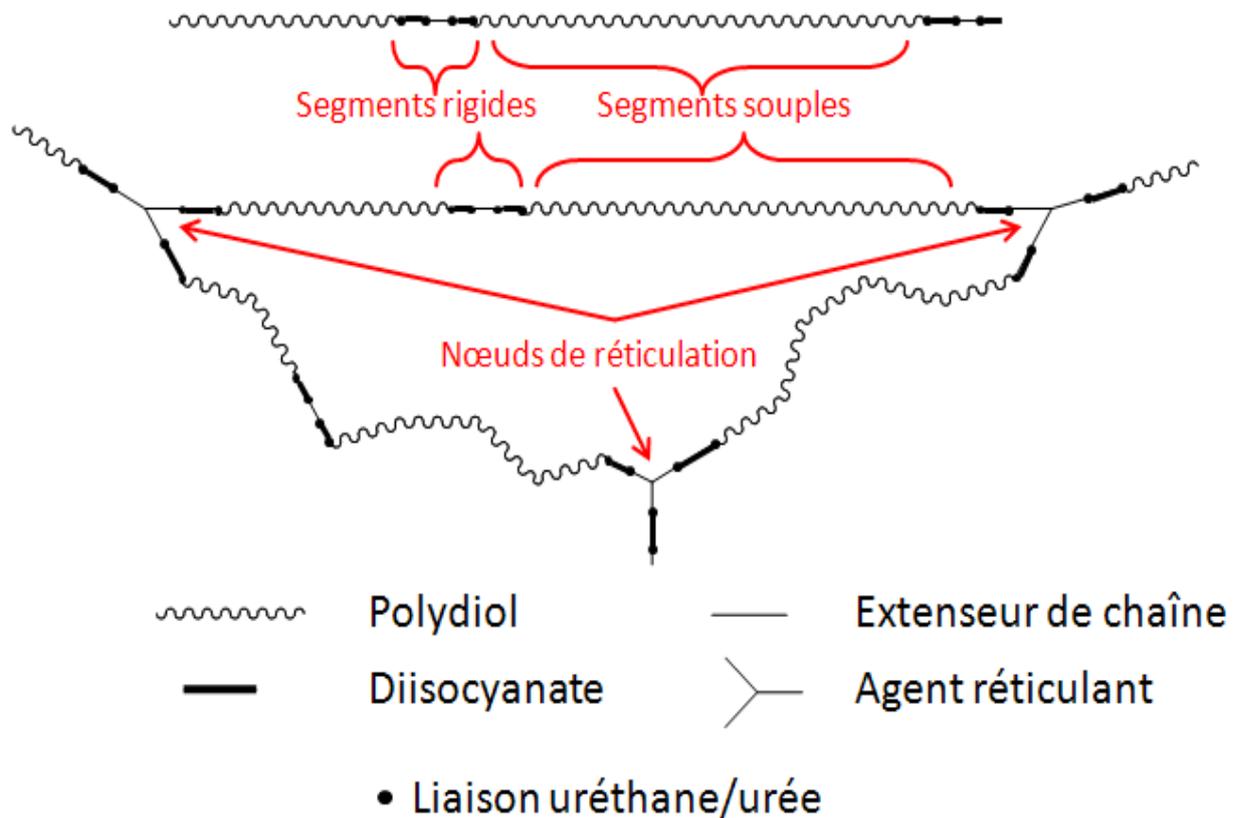


Figure 15. Schéma structurel des PU et Pur [64]

II.1. Les monomères

II.1.1. Les diisocyanates

Lors de la synthèse de PU et PUR, des molécules diisocyanates sont utilisées. Il existe une large gamme de diisocyanates disponibles et les plus couramment utilisés sont donnés en Annexe 1.3. La nature des différents diisocyanates, aliphatique ou aromatique, ainsi que leur structure, linéaire ou avec des cycles, détermine en partie les propriétés du polymère final ainsi que la stabilité des liaisons uréthane/urée à la chaleur [64], [67]. Les différents isocyanates offrent ainsi différents degrés de souplesse ou de rigidité et de résistance thermique. Ainsi le HDI offre une grande souplesse aux chaînes polymères, contrairement au TDI qui aura tendance à les rigidifier.

Il existe différentes voies permettant d'aboutir au groupement isocyanate (Figure 16). La plus connue est la méthode d'Hetschel [68]. Une amine est mise en présence de phosgène, donnant de l'acide chlorhydrique et l'isocyanate. D'autres voies de synthèse sont possibles [66], [68], [69].

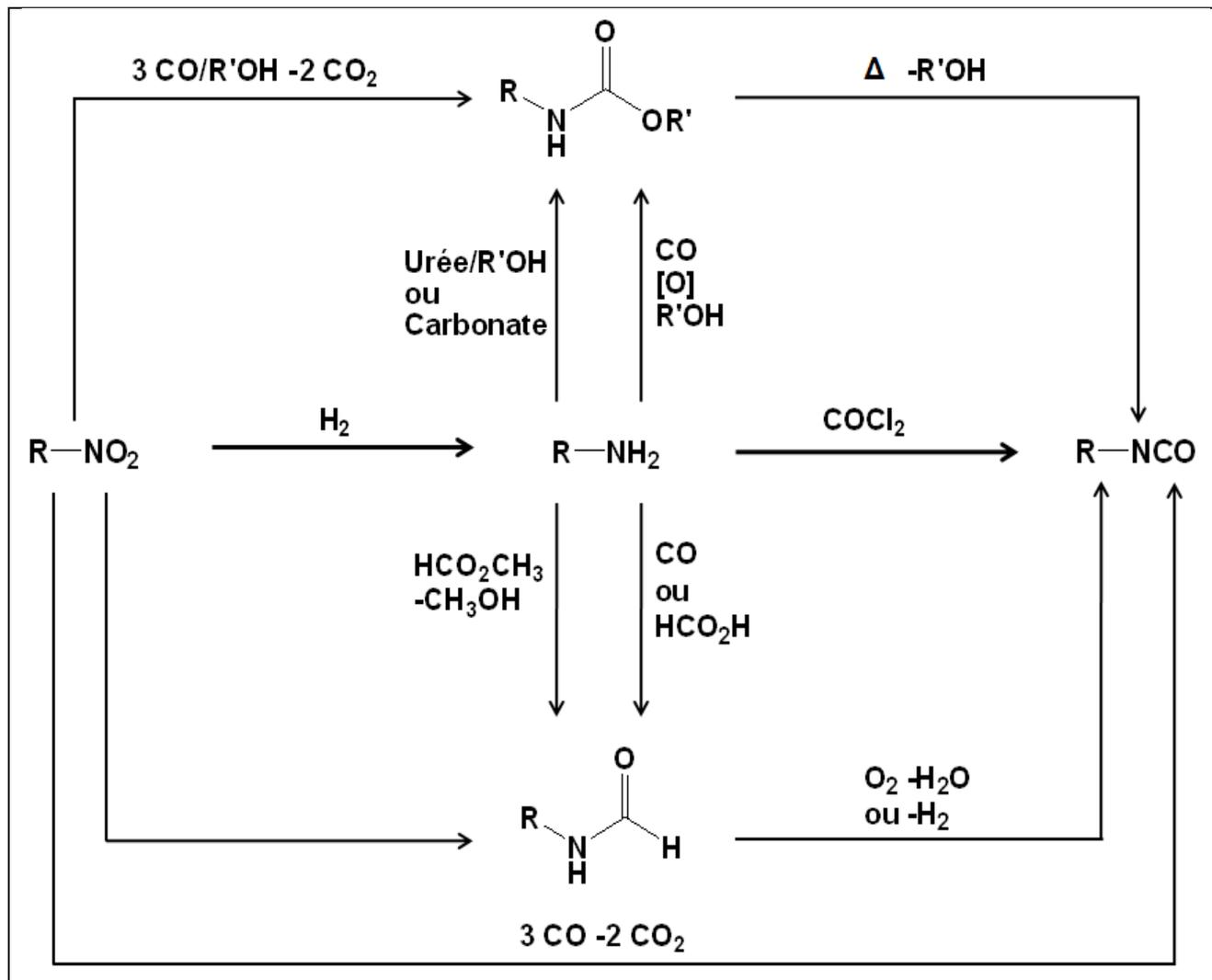


Figure 16. Voie de synthèse d'isocyanate [67]

II.1.2. Les alcools et amines

Différentes espèces d'alcools et d'amines sont utilisées dans la synthèse de PU et PUr. La nature de la chaîne entre les fonctions terminales et la fonctionnalité du monomère détermine son rôle.

II.1.2.1. Les polydiols et polydiamines

Ce type de monomère est constitué de chaînes oligomères ou polymères disposant de deux fonctions réactives terminales (alcools ou amines). Il existe également des dialcools courts disposant d'une chaîne latérale polymérique [68].

La chaîne reliant les fonctions terminales peut être réalisée à partir de nombreux polymères (polyéthers dialcools tel que le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polytetraméthylène glycol, polyesters dialcools à base de polylactide ou de poly-ε-caprolactone, ...) [68]. La longueur de la chaîne est généralement de l'ordre de 200 à 2 000 g/mol.

La nature du polymère et la longueur de la chaîne influence le matériau obtenu. De longues chaînes apportent de la souplesse, tandis que la propension de certaines chaînes à former des cristallites (polycaprolactone) au sein de la zone amorphe rigidifie le matériau par une réticulation physique,

entraînant parfois des phénomènes de séparation entre la phase rigide et la phase flexible de l'élastomère [62], [65]. L'effet inverse peut également être observé dans le cas où le segment flexible comporte des groupements ayant une forte affinité avec des parties du segment rigide (liaisons hydrogène entre des groupements carbonyles et les groupements N-H des uréthanes/urées).

Il est à noter que dans le cas de groupements amines terminaux, leur réactivité doit être diminuée pour la suite du procédé de synthèse. Cela s'obtient notamment en utilisant des amine aromatiques moins réactives [64].

II.1.2.2. Les extenseurs de chaîne

Les extenseurs de chaînes constituent une partie du segment rigide. Il s'agit la plus part du temps de dialcools courts tels que des glycols dont la taille va de deux à douze groupements méthylènes. La souplesse de l'extenseur est donc variée en fonction de la taille de la chaîne [68]. Des diamines sont également employées et leur réactivité doit aussi être diminuée pour garder un certain contrôle sur la réaction et éviter la formation de produit secondaires (biurets) [64], [68]. Les principaux extenseurs de chaînes utilisés sont le 1,4-butanediol, le bisphénol A pour les dialcools et l'hexaméthylène diamine pour les diamines [64], [66], [68].

II.1.2.3. Les agents de réticulation

Les agents de réticulation sont des monomères dont la fonctionnalité est supérieure à 2. Cette fonctionnalité plus élevée crée des nœuds de branchement au sein des chaînes linéaires. La structure du polymère passe alors d'un polymère branché à un polymère à structure tridimensionnelle à mesure que le taux de réticulation augmente. Les agents de réticulation peuvent porter des groupements isocyanates (Desmodur®), mais il s'agit bien souvent du monomère portant le groupement nucléophile ajouté dans des proportions diverses par rapport à l'extenseur de chaîne. La plupart des agents réticulants sont de petites molécules multifonctionnelles telles celles présentés en Annexe 1.4, mais des dendrimères sont également employés [62], [64], [66], [68], [70].

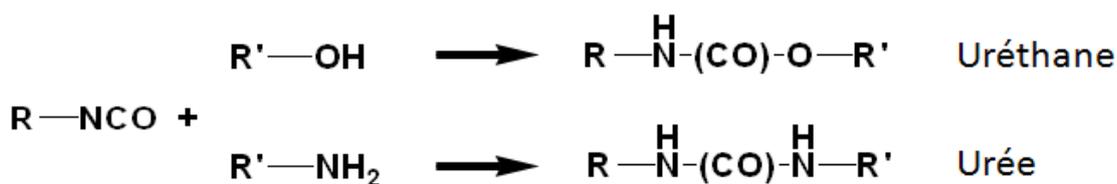
II.2. Réactivité, cinétique et catalyse.

La fonction isocyanate est fortement réactive. Ainsi un grand nombre de réactions peuvent avoir lieu sur les fonctions des monomères utilisés.

II.2.1. Réaction d'un isocyanate...

II.2.1.1. Avec un alcool ou une amine

La réaction entre un isocyanate et un alcool ou une amine constitue la réaction de base du couplage entre les deux monomères dans la synthèse des polyuréthanes et des polyurées [64], [66].

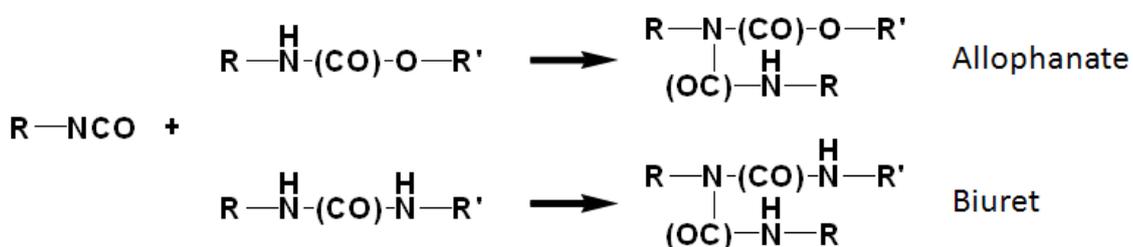


De manière générale, les amines réagissent plus rapidement que les alcools [66], [69]. L'ordre de réactivité décroît avec la classe de l'alcool ou de l'amine. La réaction avec les alcools tertiaires est ainsi très lente. Mais elle sert également dans certain cas de protection de la fonction isocyanate [67]. En effet, les uréthanes à groupements phénoliques notamment, se décomposent à une température de l'ordre de 150°C pour redonner l'isocyanate et le phénol. Il s'agit d'isocyanates « masqués ». D'autres formes de protection existent [62]–[64], [66], [71], [72].

La réactivité de la fonction isocyanate varie en fonction de la structure porteuse de la fonction. Elle diminue avec l'encombrement stérique. Sa nature, aliphatique ou aromatique, intervient, les seconds étant plus réactifs que les premiers. La conjugaison de l'azote stabilise une plus grande charge partielle sur l'azote et donc la charge partielle positive du carbone est également plus importante, renforçant ainsi son caractère électrophile [64]. Sur des monomères tels que le toluène diisocyanate, la réactivité des fonctions dépend également de la position (ortho moins réactive que para en raison de la gêne stérique du méthyle). La mono-substitution de ce monomère a également pour effet la réduction de la réactivité de la seconde fonction isocyanate. Sur des monomères aliphatiques tel que l'hexaméthylène diisocyanate, la réactivité reste sensiblement la même (deux fonctions isocyanates reliées par une chaîne aliphatique) [64].

II.2.1.2. Avec un uréthane ou une urée

La fonction uréthane et la fonction urée possèdent un groupement N–H. Bien que la présence du carbonyle diminue la réactivité de l'azote, les uréthanes et les urées sont susceptibles de réagir pour former respectivement un allophanate et un biuret [64], [66]–[68], [71].



La formation de ces dérivés est activée par la température, de l'ordre de 110-120°C ou en milieu alcalin. La température de synthèse des polyuréthanes est donc limitée à 90°C [66], [68], [73]. Toutefois, la formation de telles liaisons est mise en œuvre en fin de polymérisation afin de réticuler les chaînes. Un léger excès de diisocyanate est introduit afin de garantir la présence d'une fonction isocyanate en bout de chaîne, nécessaire à la réticulation [62], [66], [67], [74]–[78].

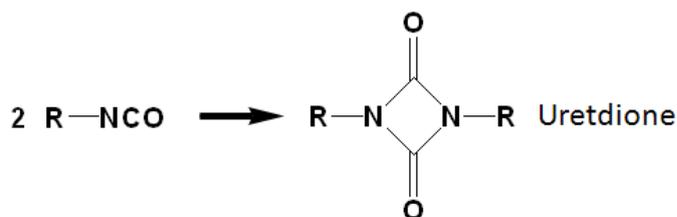
II.2.1.3. Avec l'eau

L'eau est un produit que l'on souhaite éviter lorsque l'on utilise des isocyanates. En effet l'eau réagit avec l'isocyanate pour former du CO₂ et une amine. Cette réaction pose plusieurs problèmes. Elle consomme des isocyanates (modification du ratio de fonctions initial), génère des amines qui peuvent être plus réactives que les monomères nucléophiles mis en jeu et dégage du CO₂ qui peut former des bulles de gaz au sein du matériau [64]. L'eau peut toutefois sciemment être introduite afin de profiter de ce dégagement de CO₂ pour former des mousses (avec ou sans agent gonflant) [67].



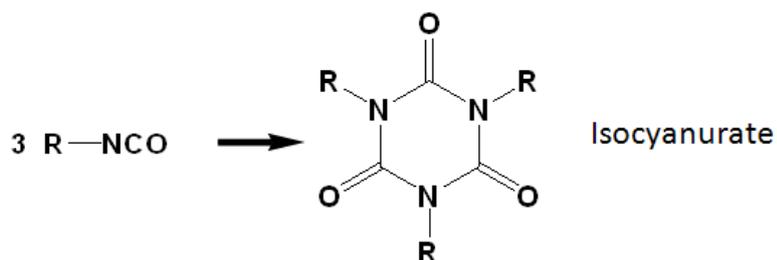
II.2.1.4. Avec des isocyanates

Les isocyanates peuvent réagir entre eux en présence des bonnes conditions de température ou des catalyseurs adéquats. Les isocyanates peuvent se dimériser, formant des uréthane-diones, former un trimère, l'isocyanurate ou encore polymériser [64], [66], [67].



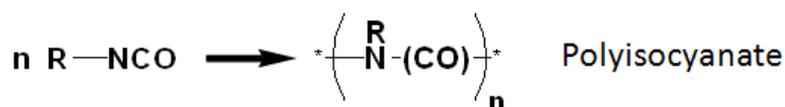
La formation du dimère peut intervenir à une température de l'ordre de 110-120°C. Cette réaction devient réversible à une température légèrement plus élevée. Des phosphines ou des amines tertiaires telle que la pyridine, catalysent la réaction. Certains diisocyanates tel que le méthyl-diisocyanate (MeDI) possèdent une vitesse de formation du dimère importante même à température ambiante [64], [66]. L'utilisation du dimère permet de réaliser la synthèse d'un premier polyuréthane. Dans un second temps, le polymère est chauffé pour rompre le dimère. Les isocyanates produits sont mis en contact avec un second diol ou servent à réticuler le polymère par des allophanates [64].

La formation du trimère donne un isocyanurate. La constitution du dimère est souvent une étape dans l'obtention du trimère. Le trimère est généré à une température plus élevée. Les catalyseurs sont les phosphines, la phospholine, des sels alcalins, des métaux et des bases de Mannich. La formation de l'isocyanurate est irréversible. Le trimère sera décomposé sans régénérer les isocyanates [64], [67], [68].



Une utilité de l'isocyanurate est de constituer un nœud de réticulation puisqu'il est trifonctionnel. Sa grande stabilité par rapport aux autres fonctions uréthane, urée, allophanate et biuret permet d'apporter plus de résistance thermique au polyuréthane [64].

Les isocyanates peuvent aussi polymériser, formant des polyisocyanates par voie anionique notamment avec des isocyanates aromatiques [64], [66].

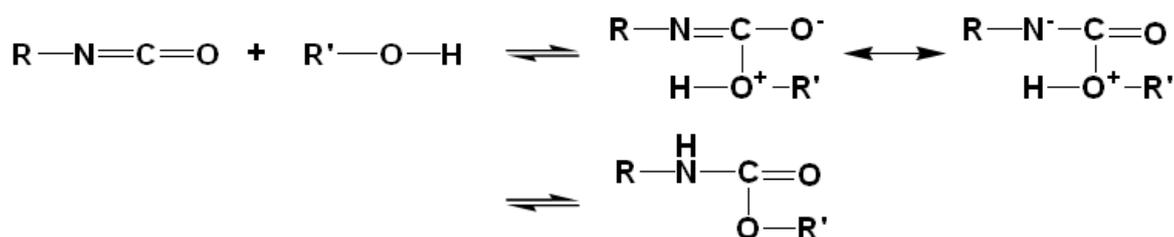


La fonction isocyanate conduit à d'autres composés comme décrit en Annexe 1.5.

II.2.2. Cinétique et catalyse

Différents modèles cinétiques ont été élaborés pour tenter de rendre compte de l'avancement de la réaction et du polymère obtenu. Toutefois la complexité des réactions mises en jeu et les mécanismes associés, le nombre important de réactions secondaires, la grande variété des monomères et les différences de réactivité rendent très difficiles cette étape de modélisation.

Un modèle simple de réaction entre un isocyanate et un alcool est le suivant [68]:



La vitesse est obtenue par l'équation suivante :

$$v = -\frac{d[R_1NCO]}{dt} = k[R_1NCO][R_2OH] \quad (\text{Eq.3})$$

Des modèles plus complexes permettent de prendre en compte les effets d'autocatalyse, catalyse par les acides et les bases ou encore le mode d'action des catalyseurs métalliques ou des bases de Lewis (Annexe 1.6).

L'ajout d'un catalyseur augmente les vitesses de réaction et permet d'atteindre des produits de masse molaire plus élevée et des distributions plus serrées. Les différents catalyseurs appartiennent principalement à deux types de composés, les organométalliques et les bases de Lewis. De nombreux métaux présentent une activité catalytique vis-à-vis de la synthèse des polyuréthanes. Le catalyseur métallique le plus couramment utilisé est le dibutyl-dilaurate d'étain (DBTDL). Parmi les bases de Lewis, les amines tertiaires et les phosphines sont les plus efficaces. L'amine tertiaire 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO) est la principale utilisée. Ces catalyseurs sont généralement introduits à une concentration de l'ordre de 0,1 à 1 % poids [64] (Figure 17, Tableau 8).

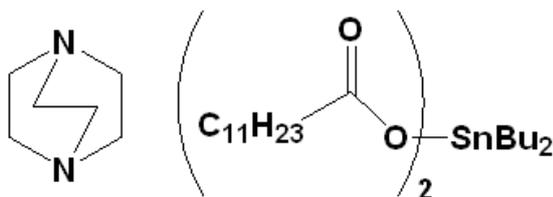


Figure 17. Formule des catalyseurs DABCO et DBTDL

Tableau 5. Comparatif des vitesses relatives de catalyseur à base d'amine et d'étain [64]

Catalyseur	Concentration (% pds)	Vitesse relative
Sans	—	1
N,N,N',N'-Tetraméthylbutanediamine (TMBDA)	0,5	160
Triéthylène diamaine (DABCO)	0,2	260
DABCO	0,3	330
Dibutyl-dilaurate d'étain (DBTDL)	0,1	210
1-Ethylhexanolate d'étain II	0,1	540
DBTDL+TMBDA	0,1 + 0,2	700
1-Ethylhexanolate d'étain II + TMBDA	0,1 + 0,2	1 000
DBTDL + DABCO	0,1 + 0,2	1 000
1-Ethylhexanolate d'étain II + DABCO	0,1 + 0,2	1 510

Un tableau détaillant l'activité d'une gamme plus large de catalyseur est donné par Hepburn [66].

L'utilisation de catalyseurs pose cependant certains problèmes, puisqu'il favorise également les réactions secondaires [64]. En effet les bases et les métaux favorisent à la fois la réaction entre un isocyanate et un alcool, mais aussi celle avec l'eau. Cet effet est moins notable pour les catalyseurs organométalliques à base d'étain. Ils favorisent également la formation des biurets à partir d'urées. Ces catalyseurs ne permettent cependant pas l'accès aux isocyanurates, favorisés par des bases fortes [66]. Quant aux amines, leur réactivité augmente avec leur basicité et la diminution de l'encombrement stérique autour de l'azote.

II.3. Procédure de synthèse

II.3.1. Séchage des monomères

Avant toute synthèse utilisant des isocyanates, il est important de sécher les différents composés utilisés. La présence d'eau, si elle n'est pas souhaitée, entraîne la formation de produits secondaires comme des amines et perturbe de manière significative la mise en œuvre de la polymérisation (modification du ratio entre les fonctions par dégradation de fonctions isocyanates) [64], [66].

II.3.2. Voies de synthèse

Différentes voies de synthèses permettent d'obtenir à partir des mêmes monomères, des polyuréthanes de composition et de propriétés très différentes [64], [68].

On peut citer :

- La synthèse en une étape
- La synthèse multi-étapes
- La méthode du pré-polymère
- La méthode du quasi-prépolymère

Lors de ces différentes synthèses, un ratio est particulièrement important. Il s'agit dans la majeure partie des cas, du ratio entre la quantité de fonctions isocyanates et la quantité de fonctions alcools ou amines selon le type d'extenseur de chaîne.

$$r = \frac{[NCO]}{[OH]} \text{ ou } r = \frac{[NCO]}{[NH_2]} \quad \text{(Eq.4)}$$

Ce ratio au cours de chaque étape détermine l'enchaînement probable des différents monomères, permettant un certain contrôle sur la structure du polymère.

II.3.2.1. La synthèse en une étape

La synthèse en une étape consiste à mélanger directement les différents monomères [74], [75], [79]–[81]. La réaction peut se passer en présence d'un solvant ou en phase fondue. La présence du solvant modifie les vitesses de réaction, de même que celle du catalyseur. Certains auteurs ont développé des formules pour prédire le degré de polymérisation d'un polymère linéaire selon le ratio r , et le taux de conversion du produit en défaut [68].

Lorsque $r \neq 1$

$$\overline{DP}_n(t) = \frac{1 + r}{1 + r - 2rx(t)} \quad \text{(Eq.5)}$$

avec $x(t) = \frac{[OH]_0 - [OH]}{[OH]_0}$ lorsque $r > 1$, $x(t) = \frac{[NCO]_0 - [NCO]}{[NCO]_0}$ lorsque $r < 1$

Lorsque la synthèse est menée avec un excès d'isocyanate, les réactions parasites sont plus marquées et font intervenir cet excès, surtout si la température augmente [68].

La procédure de synthèse en une étape consiste à mettre en solution l'ensemble des monomères portant soit la fonction alcool/amine, soit la fonction isocyanate dans le solvant de réaction puis d'ajouter lentement le co-monomère à froid jusqu'au ratio de fonction désiré et progressivement de porter le milieu réactionnel à la température voulue pendant le temps de réaction déterminé telle que décrit par Jang et co-auteurs [82]. Les rendements obtenus avec ce procédé de synthèse sont élevés [22]. Li [83] obtient ainsi des rendements de 80-90 %, des masses molaires en poids de l'ordre de 10 kg/mol et des indices de polymolécualrité de l'ordre de $\bar{D} = 1,3 - 1,7$.

Le milieu solvant n'est pas nécessairement monophasique, puisqu'il est possible de réaliser la polymérisation en émulsion [3]. Jun-feng Su [84] a mené la polymérisation du 2,4 toluène diisocyanate (TDI) et de la di(2aminoéthyl)amine. La polymérisation se passe alors au niveau de l'interface de l'émulsion. Le diisocyanate diffuse à l'interface et réagit avec les fonctions amines primaires les plus réactives dans le milieu réactionnel. La réaction principale sera donc l'allongement de la chaîne. Toutefois, la présence des acides du surfactant et de l'eau à l'interface entraîne le dégagement d'amide et d'amines à partir du diisocyanate. Cette réaction parasite est toutefois moins rapide que la réaction principale. Les résultats de la polymérisation sont des capsules creuses de polyuréthane contenant le n-octadécane (solvant de la phase huile). L'effet de la concentration en surfactant influence la distribution de taille des particules. A trop faible concentration la distribution est bimodale et les particules ont un diamètre élevé (10-200 μm pour 1 % poids en surfactant). L'augmentation de la concentration jusqu'à 4 % pds contribue à resserrer la distribution et à diminuer la taille des particules (1-18 μm).

Différents exemples de synthèses en une étape peuvent être trouvées dans la littérature, décrivant de hauts rendements, des masses molaires élevées et des indices de polymolécularité inférieures à 2 [85], [86].

II.3.2.2. La synthèse multi-étapes

Dans le cas d'une synthèse multi-étapes, l'un des monomères (polyol, diisocyanate ou extenseur de chaîne) sert de base ; en général il s'agit de l'alcool ou du polyol. A partir de cette base, des étapes successives de réactions sont réalisées selon la nature des extrémités des chaînes polymères. Ainsi, si les extrémités des chaînes sont des alcools, le polymère est introduit dans un excès de diisocyanate. A l'inverse, si celles-ci sont fonctionnalisées par des isocyanates, le polymère est introduit dans l'extenseur de chaîne. A la fin de chaque étape, l'excès est éliminé par évaporation ou extraction [68].

Le but de chaque étape est de rajouter un monomère à chacune des extrémités de la chaîne. Si l'excès n'est pas suffisant, des couplages entre les chaînes se produisent. Cette observation est surtout vraie dans les premières étapes où les oligomères sont encore très mobiles par rapport au monomère. Dans les étapes plus avancées, la viscosité du polymère diminue la mobilité des extrémités de chaîne par rapport aux monomères plus courts et plus mobiles. L'augmentation de viscosité pose cependant le problème de la purification du produit à chaque étape. Le retrait total du monomère en excès n'est plus réalisé. Ces restes de monomères réagissent à l'étape suivante pour former de nouveaux oligomères plus courts, ce qui élargit grandement la distribution. Les concentrations résiduelles peuvent représenter de 0,1 à 0,3 % poids selon la méthode de séparation [68]. Cette méthode permet de mieux contrôler les masses molaires et la structure du polymère. Cependant, les masses molaires obtenues sont plus faibles et la dispersion est plus large, en raison des oligomères produits, que par d'autres méthodes [68]. De plus, l'utilisation d'un excès de diisocyanate lors des étapes à $r > 1$ et nécessitant son retrait, est discutable compte-tenu de la toxicité des isocyanates. Piotr Król [68] présente les résultats de simulation de synthèse par étape

de différents polyéthylène glycols (PEG) et de TDI. On constate que la masse molaire augmente en général à chaque étape (Figure 18).

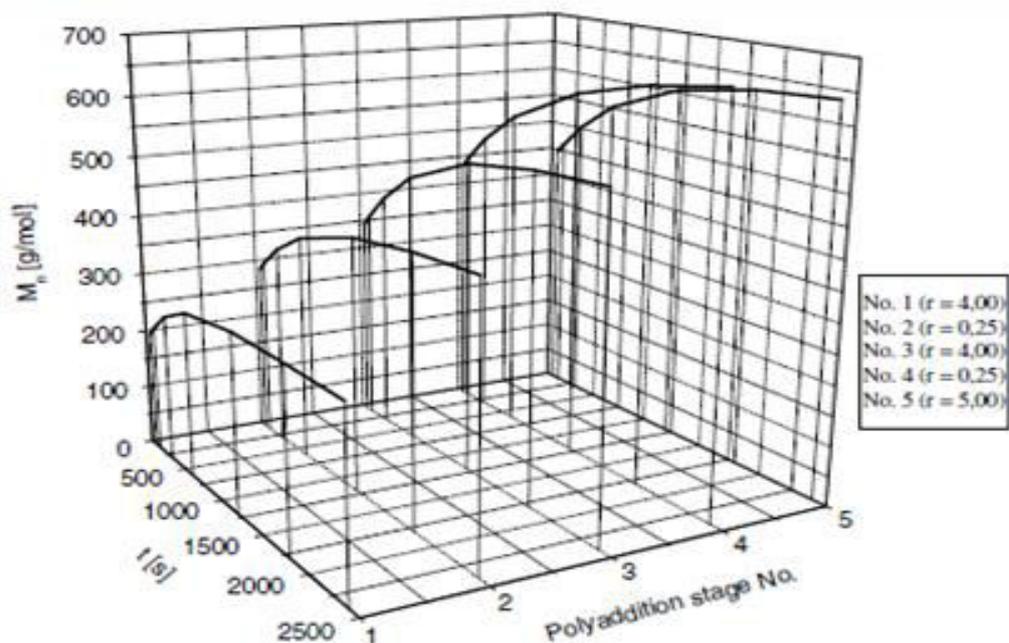


Figure 18. Simulation des profils de masses molaires lors de la polymérisation par étape de TDI et poly(éthylène glycol) diol de masse molaire 200 g/mol, ($k_1 = 0,0005$ L/(mol.s), 4 équivalents de fonction en excès à chaque étape) selon Krøl [68]

L'étape finale est réalisée à un ratio de 1 pour obtenir des masses molaires élevées, mais un ratio légèrement supérieur à 1 peut aussi être adopté. Cela permet d'obtenir des chaînes possédant des fonctions isocyanates aux extrémités. Un traitement thermique est appliqué alors pour former des allophanates et réticuler le polymère.

II.3.2.3. Les méthodes du prépolymère et du quasi-prépolymère

Les méthodes dites du prépolymère et du quasi-prépolymère consistent en une synthèse en deux étapes. La première étape est la synthèse d'un prépolymère, constitué par le polydiol substitué à ses deux extrémités par le monomère diisocyanate. La seconde consiste à faire réagir ce prépolymère avec un dialcool extenseur de chaîne et/ou un agent de réticulation [63]–[66], [68], [73], [76], [77], [81], [87]–[99].

La différence entre la méthode du prépolymère et du quasi-prépolymère repose sur la formation du prépolymère de la première étape [81]. La synthèse du prépolymère se déroule dans des conditions proches de la stœchiométrie afin d'obtenir un polydiol disubstitué à chaque extrémité par un diisocyanate, soit un ratio de fonctions (r tel que défini précédemment) égal à 2. L'excès éventuel de diisocyanate est retiré (évaporation, extraction) avant la seconde étape. Dans le cas d'un polydiamine, le ratio stœchiométrique doit être respecté scrupuleusement au risque de former des oligomères s'il est inférieur à 2 diisocyanates par amine ou des biurets avec l'excès s'il est supérieur à 2 [64]. Dans la seconde étape, le prépolymère réagit avec le dialcool/diamine extenseur de chaîne et/ou l'agent

réticulant. L'enchaînement des monomères est donc exclusivement polydiol-diisocyanate-dialcool-diisocyanate-polydiol... Dans le cas du quasi-prépolymère, la première étape est réalisée avec un excès de diisocyanate laissé en fin de première étape ($r > 2$). Lors de la seconde étape, des enchaînements de diisocyanates et d'extenseurs de chaînes ont lieu sans intercalation de polydiol, créant un enchaînement de segments rigides [65]. Les quantités adoptées lors de cette étape sont choisies de sorte que le ratio global de fonction soit le plus proche de 1 pour obtenir les masses molaires les plus élevées. Les proportions des différents monomères, utilisées lors de cette étape, conditionnent un enchaînement théorique entre les différents blocs du polymère (taille des segments rigides et souples, alternance entre ceux-ci). Cela se traduisant par des évolutions sur les propriétés du matériau, tout en conservant les mêmes monomères de départ (température de transition vitreuse, flexibilité, résistance à la rupture, à la tension, ...) [66]. Wang [100] a montré l'impact de ces proportions sur des polyuréthanes à base de polylactide diol/HDI/butanediol.

Lors de la synthèse du prépolymère, le polydiol est introduit dans le diisocyanate de sorte que le ratio r de l'étape demeure supérieur à 1 et ne s'en rapproche qu'à la fin de l'introduction du polydiol dans le cas où la proportion est stœchiométrique. Cependant, un large excès de diisocyanate n'empêche pas la formation d'oligomères, en particulier le pentamère et l'heptamère. Jusqu'à 7 à 20 % d'oligomères sont produits avec un ratio de 12 diisocyanates pour un polydiol [64], [68], [77], [89], [97], [98]. D'autres travaux [63], [66], [76], [92], [96] décrivent l'introduction du diisocyanate dans le polydiol. La production d'oligomères semble donc possible. Il en résulte un reste de diisocyanate non converti, même à un ratio final de 2 diisocyanates pour un polydiol correspondant à la formation du trimère. Enfin, certains auteurs réalisent le mélange du polydiol et du diisocyanate à froid pour limiter la réaction et portent ensuite le milieu à la température de réaction de l'ordre de 70-80°C [90]. Le temps d'introduction joue également un rôle. Une introduction trop rapide du polydiol dans le diisocyanate favorise la production d'oligomères par une trop forte mise en présence de polydiols et de polydiols substitués par des diisocyanates [68].

Après l'étape de synthèse du prépolymère, une seconde étape dite de couplage ou d'extension est réalisée. Elle peut être comparée à une synthèse en une étape puisqu'il s'agit de mettre en contact un diisocyanate, ici sous forme de prépolymère, et un dialcool et/ou un agent réticulant. Toutefois, dans la méthode du quasi-prépolymère, deux diisocyanates sont présents, le polydiol substitué et le monomère diisocyanate. La présence du monomère diminue fortement la viscosité du prépolymère. Mais la plus grande mobilité du diisocyanate entraîne la formation d'enchaînement de monomères rigides [65]. Lors de cette étape, tout ou partie du diisocyanate est sous forme polymérique. Cela entraîne qu'à chaque couplage d'une chaîne polymère avec un monomère de type prépolymère par l'extenseur de chaîne, le gain en masse molaire est important. Il est ainsi possible d'obtenir des masses molaires supérieures à celles d'une synthèse en une étape où la diffusion des extrémités de chaînes limiterait leur réactivité et donc la masse molaire [76]. Ojha [76] a comparé la synthèse quasi-prépolymère et la synthèse en une

étape et confirment cette observation. Cependant, la nature polymérique du diisocyanate peut avoir des conséquences sur le polyuréthane obtenu. Il est possible de voir apparaître une séparation de phase entre le prépolymère flexible et la phase rigide faite d'extenseurs de chaîne et de diisocyanates courts lors de la polymérisation, limitant la masse molaire du polymère [76]. Cette séparation dépend de la structure des segments rigides et flexibles, de la symétrie du diisocyanate, du type d'extenseur de chaîne (alcool ou amine), de la taille de l'extenseur, de la nature et de la taille du polydiol, de sa capacité à cristalliser, de l'historique thermique du polymère et de la méthode de synthèse [62].

III. Polymères réticulés, synthèse de polymères à structure tridimensionnelle

III.1. Voie d'obtention

Lors de la synthèse de polymères linéaires, des réactions secondaires peuvent créer des chaînes latérales. A mesure que ce nombre de chaînes latérales augmentent, le polymère passe de polymère linéaire à polymère branché. L'augmentation de ces branchements et la mise en place d'interconnexions entre les chaînes donnent au polymère une structure de réseau tridimensionnel contenant des nœuds de réticulation reliés entre eux par les chaînes polymères, donnant naissance à un polymère réticulé.

La mise en place de réseaux polymères peut être sciemment réalisée. En effet la forte connectivité entre les chaînes rend généralement ce type de matériau polymère plus résistant que des matériaux constitués de chaînes polymères linéaires. La longueur de la chaîne entre les nœuds de réticulation détermine la nature du polymère. Le polymère est flexible pour des masses molaires entre deux nœuds comprises entre 2 500 et 20 000 g/mol, semi-flexible/semi-rigide pour des masses molaires entre 700 et 2 500 g/mol et rigide pour des masses molaires entre 400 et 700 g/mol [66]. La présence de nœud de réticulation perturbe les segments rigides et flexibles des PU et PUr. Une forte densité de réticulation favorise ainsi le mélange des phases [62], [101]. La taille des chaînes entre les nœuds influence également les propriétés du matériau. Des segments plus longs apportent de la flexibilité au réseau. Toutefois cet effet peut être contrebalancé par l'augmentation du nombre de liaisons uréthanes/urées qui rigidifie les chaînes par l'établissement de liaisons hydrogènes [102].

Il existe différents moyens de synthétiser des PU et PUr réticulés. Un moyen simple est de réaliser la synthèse avec un excès de fonctions isocyanates afin que les extrémités de chaînes soient fonctionnalisées par des isocyanates. Une « cuisson » du polymère à une température de 100-150°C forme des allophanates et biurets, reliant les chaînes entre elles [66].

Un autre moyen est d'utiliser des monomères multifonctionnels. Ils permettent une plus grande stabilité thermique, notamment les isocyanurates qui sont parmi les plus stables des dérivés d'isocyanates. Des

agents réticulants classiques sont des trialcools légers ou des isocyanates trifonctionnels (Annexe 1.4). La synthèse avec un agent réticulant se déroule en deux étapes, comme pour les méthodes du prépolymère et du quasi-prépolymère. La première étape est identique et permet la synthèse d'un prépolymère fonctionnalisé par un monomère diisocyanate à chaque extrémité de chaîne. Un excès de diisocyanate peut être laissé pour la seconde étape. La seconde étape mélange le produit obtenu précédemment avec l'extenseur de chaîne et l'agent réticulant à différents ratios pouvant aller jusqu'à l'agent réticulant pur [69]. Ces différentes proportions jouent sur la masse molaire du polymère obtenu. Sivakumar [69] a synthétisé des polymères réticulés selon une méthode du quasi-prépolymère, en utilisant qu'un agent réticulant pur, un trialcool, dans la seconde phase. L'auteur a pu observer que la masse molaire augmente à mesure que l'excès de diisocyanate augmente. Cela s'explique par le fait que le monomère diffuse mieux que le prépolymère entre les nœuds de réticulation formés par les trialcools. La réactivité des alcools joue également sur la masse molaire. Trois trialcools ont été comparés. Le triméthylol-propane dispose de trois alcools primaires très réactifs. Le glycérol est constitué de deux alcools primaires très réactifs et d'un secondaire moins réactif. Enfin la triéthanolamine possède trois alcools primaires, mais leur réactivité est diminuée par la formation de liaisons hydrogènes. Une réactivité plus importante des alcools entraîne une augmentation de la masse molaire du produit obtenu. L'utilisation de polymères branchés (dendrimères) permet d'avoir des fonctionnalités très élevées (> 3). Le degré de réticulation peut alors être important [103]. Les dendrimères peuvent être synthétisés de deux manières, par synthèse divergente en partant du point central, puis augmentation du nombre de branches et enfin fonctionnalisation des extrémités lors de la dernière étape ou par synthèse convergente partant des extrémités fonctionnalisées, puis couplage et ainsi de suite jusqu'à la dernière étape où différentes branches sont connectées au nœud central [62]. L'utilisation du polymère branché en lieu et place d'une partie de l'extenseur de chaîne classique améliore la résistance à la tension et l'élongation à la rupture [95].

III.2. Théorie du point de gel

Lors de la synthèse de polymères réticulés, si la densité de réticulation augmente, il est possible d'assister à une séparation de phase, une phase sol et une phase gel [104]. La phase sol (pour solution) est composée des monomères, des oligomères de faibles tailles et du solvant éventuel, dont les caractéristiques s'apparentent à celles d'un liquide (faible viscosité). Cette phase est proche du milieu initial de la polymérisation. La phase gel est, quant à elle, constituée d'un réseau polymère tridimensionnel « infini » issue du branchement de chaînes polymères. Cette phase est caractérisée par une viscosité plus importante que la phase sol. Il est à noter que la phase gel est gonflée par la phase sol (surtout par les molécules de solvant, les monomères et les oligomères de très petite taille), permettant ainsi aux fonctions prises au piège au sein de la phase sol de pouvoir, dans une certaine mesure, être réactives. Cet effet de gonflement s'amointrit et peut même disparaître totalement si la densité de réticulation

augmente trop fortement ou que les propriétés mécaniques de la phase gel changent. Cette phase gel est caractérisée par une divergence de M_w et des masses molaires moyennes de degré supérieur qui tendent vers l'infini alors que M_n possède encore une valeur finie.

La synthèse d'un polymère réticulé et l'apparition d'un point de gel peuvent être décrites par la théorie de la percolation. En dessous d'une conversion critique, le milieu réactionnel est constitué d'ensembles indépendants les uns des autres dispersés au sein du reste du milieu (création de macromolécules homogènes au sein de la phase sol). A la conversion critique, un des ensembles a atteint une taille reliant les bords du milieu (apparition de la phase gel qui se démarque de la phase sol continue). Au-delà, de plus en plus d'ensembles sont intégrés (intégration de macromolécules à la phase gel au dépend de la phase sol) jusqu'à ce que le gel ne puisse plus croître, c'est le point de gel.

Plusieurs théories ont été établies pour calculer cet avancement critique, le point de gel [104]. En 1931, Carothers [105] considère la formation d'une molécule géante d'un degré de polymérisation en nombre \overline{DP}_n tendant vers l'infini. Les hypothèses posées sont l'équivalence de toutes les fonctions, aucune modification de la réactivité des fonctions selon l'état des groupements voisins ou de la taille de la chaîne qui porte le groupement et aucune réaction intramoléculaire.

Dans les années 1940, Flory [106]–[109] et Stockmayer approfondissent les travaux de Carothers sur la formation de gels. La théorie de Flory-Stockmayer reprend les mêmes hypothèses que celle de Carothers, mais en considérant le coefficient de branchement α . Il correspond à la probabilité qu'une unité monomère de branchement (fonctionnalité > 2) réagisse avec une autre unité monomère de branchement par l'intermédiaire d'une chaîne linéaire plus ou moins longue. Flory corrige l'erreur de Carothers puisque l'apparition d'un gel correspond à une augmentation de la viscosité qui finit par diverger. La viscosité étant liée à la masse molaire en poids, c'est cette dernière qui diverge et non pas celle en nombre comme dans la théorie développée par Carothers. La polymérisation considérée est celle d'une copolymérisation entre trois types de monomères : monomères B-B (de fonctionnalité 2), monomères A-A (de fonctionnalité 2) et monomères de branchement A_f (de fonctionnalité $f > 2$).



A partir de la formation d'une chaîne telle que décrite ci-dessus, où i varie de 0 à l'infini, la théorie de Flory-Stockmayer calcule le coefficient de branchement. Le point de gel est alors obtenu à la valeur critique du coefficient de branchement, traduisant la gélification.

En général $x_{\text{gel}}(\text{Flory-Stockmayer}) < x_{\text{gel}}(\text{expérimental}) < x_{\text{gel}}(\text{Carothers})$. En effet, Carothers considère la divergence du degré de polymérisation en nombre alors qu'il s'agit de celui en masse qui diverge pour des degrés de polymérisation en nombre finis. Cela surestime la conversion au point de gel. La relation

Chapitre 1: Introduction bibliographique

de Flory-Stockmayer sous-estime la conversion au point de gel. La formation de cycles chimiques (qui ne contribue pas à l'augmentation de la viscosité) n'est pas prise en compte. Enfin aucune des deux théories ne prend en compte les différences de réactivités de tous les groupements mis en jeu, lorsqu'elles existent.

A titre d'exemple, la synthèse d'un polyuréthane à partir d'un diisocyanate et d'un triolcool au ratio stœchiométrique donne l'application numérique suivante :

Pour la théorie de Carothers : $\bar{f}_n = 2,4$ et $x_{gel} = \frac{2}{2,4} = 0,833$

Pour la théorie de Flory-Stockmayer : $r = 1, \rho = 1, x_A x_B = r x_A^2 = x_A^2 = \frac{1}{1+1*(3-2)} = 0,5,$
 $x_A = 0,707$ et $\overline{DP}_n = 6,60$

Ces deux théories prédisent qu'ainsi, il y a formation d'un gel dès lors qu'un monomère de fonctionnalité supérieure à 2 est introduit.

Macosko et Miller [110], en 1976, étendent la théorie de Flory-Stockmayer avec les mêmes hypothèses. Pascault [111] reprend les résultats obtenus dans le cas d'une copolymérisation $A_f + B_g$ dont les fonctionnalités moyennes en poids respectives sont telles que $\bar{f}_w > 2$ et $\bar{g}_w \geq 2$. La gélification intervient également lorsque la masse molaire en masse diverge, c'est-à-dire tend vers l'infini.

La théorie de Macosko-Miller représente correctement les systèmes thermodurcissables quasi-idéaux mais Pascault [111] nuance ce résultat. Les prédictions des masses molaires avant le gel et du point de gel s'écartent fortement de la théorie lorsque les hypothèses sont mises à mal, principalement l'équiréactivité, la présence de solvant et les réactions intramoléculaires (influencées par ces deux premiers).

Ces différentes théories, adaptées aux cas simples, ne permettent pas de prendre en compte tous les phénomènes qui interviennent lors de la formation de polymères réticulés. Lors de la polymérisation, différentes imperfections peuvent influencer sur la réactivité des fonctions et des chaînes. Ainsi, certaines chaînes pendantes sont prisonnières des mailles du réseau, ce qui réduit fortement voire complètement leur réactivité. De même la présence de nœud physique au sein des chaînes limite la mobilité des extrémités fonctionnelles des chaînes. Enfin, les réactions de cyclisation consomment des fonctions réactives sans étendre le réseau. Dusek [112] introduit alors le concept de « Elastically Active Network Chain », c'est-à-dire de chaîne appartenant au réseau tridimensionnel mais comportant des groupement pendant possédant des extrémités fonctionnelles capables de réagir.

Kilb introduit un paramètre supplémentaire, λ_k pour tenir compte de la formation de cycles tel que rapporté par Ahmad et Stepto [113]. Cette théorie décrit le paramètre $\lambda_k = \sum_i r_i$ comme la somme des probabilités qu'une fonction A réagisse sur la fonction B du i-ème voisin tel que décrit Figure 19. Les

considérations de Kilb réduisent l'application de l'équation uniquement au cas où le monomère portant la fonction B est trifonctionnel.

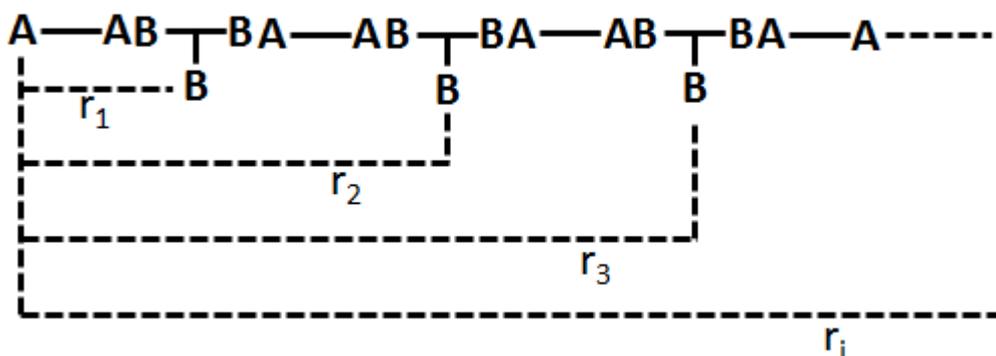


Figure 19. Représentation schématique de la probabilité de formation de cycle selon Kilb par Ahmad et Stepto [113]

Ahmad et Stepto [113] interprètent la constante de formation de cycle de Kilb comme la probabilité que les fonctions A réagissent sur une fonction B appartenant à la molécule (interne) par rapport à une fonction n'y appartenant pas (externe)(Figure 20).

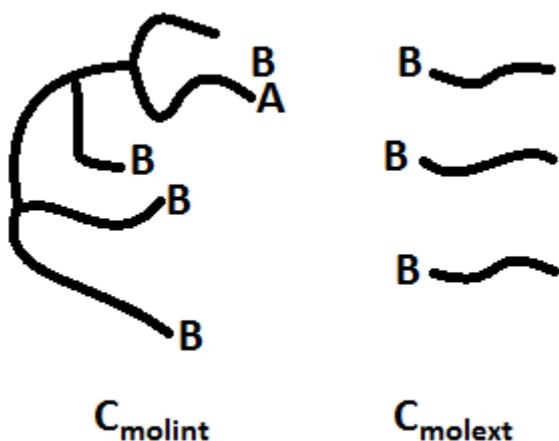


Figure 20. Concurrence entre réaction intra- et intermoléculaire selon Ahmad et Stepto [113]

C_{molint} représente la somme de toutes les concentrations de fonctions internes à la molécule, appartenant à chacune des branches de longueur différente pouvant être formée. La valeur de C_{molext} , représentant la concentration des fonctions complémentaires qui ne possède aucun lien avec la fonction de la chaîne considérée, ne peut être qu'encadrée par les moyennes des concentrations A et B initialement présentes et celles au point de gel.

Ahmad et Stepto [113] développent également leur propre théorie à partir de celle de Kilb en étendant celle-ci au cas $A_f + B_2$, avec un nouveau paramètre décrivant la formation de cycle : λ' .

Par la suite Rolfes et Stepto [114] puis Cail [115] développèrent la théorie Ahmad-Rolfes-Stepto (ARS) pour l'ensemble des cas $A_f + B_g$ en se basant sur les mêmes hypothèses que précédemment, à savoir l'équiréactivité de toutes les fonctions, aucune modification de la réactivité des fonctions selon l'état des

groupements voisins ou de la taille de la chaîne qui porte le groupement et la prise en compte à la fois des réactions intramoléculaires et intermoléculaires.

Ces différentes théories (Kilb, Ahmad-Stepito et ARS) rendent compte de la présence des cyclisations et sont donc plus précises que celle de Flory. C'est le cas pour les polyesters [115], [116]. Mais les polymérisations telles que la synthèse de polyuréthanes où le mécanisme de réaction est plus complexe présentent des points de gel plus éloignés des théories. Lors de la formation des liaisons uréthanes, certains phénomènes (liaisons hydrogènes, autocatalyse) favorisent les réactions intramoléculaires. Des réactions secondaires (allophanates ou biurets, isocyanates, ...) sont également présentes, créant des déviations supplémentaires par rapport aux prévisions. Cail [116] montre que, dans le cas des polyuréthanes, l'inaccessibilité de fonctions du réseau pour des réactions intermoléculaires et le mécanisme complexe de réaction impliquent d'ajuster en augmentant de façon significative la valeur du paramètre P_{ab} pour que la théorie corresponde à l'expérience. Ces théories permettent également de faire intervenir un paramètre de dilution des fonctions. L'influence de la présence de solvant est ainsi incluse dans le calcul du point de gel, tel qu'observé expérimentalement. Toutefois, à forte concentration, des déviations sont observées [116].

Suematsu [117]–[122] modélise par la suite la gélification dans des solutions réelles de polymères en prenant en compte les cyclisations qui retardent le point de gel et la modification de la fonctionnalité des unités de réticulation qui est réduite du nombre de cycles. C'est la théorie des Solutions Réelles de Polymères (SRP). Pour le cas d'une copolymérisation $A_f + B_g$, la théorie considère que la conversion au point de gel est la somme de deux contributions, une conversion due aux réactions intermoléculaires qui étend le réseau et une conversion qui donne lieu à des cyclisations.

$$x_{gel} = x_{inter} + x_{cycle} \quad (\text{Eq.6})$$

x_{inter} provient des théories classiques et selon la considération de Suematsu sur l'indépendance des réactions, revient à x_{gel0} .

La forme réduite de l'expression du point de gel fait apparaître qu'il existe une dilution critique en delà de laquelle aucun gel ne peut être formé — $x_{gel} < 1$ pour exister — tel qu'a pu l'être observé par Suematsu [120] et Graham [123] (Figure 21). Les observations de ce dernier permettent de montrer l'influence du solvant sur la conformation des chaînes et donc leur réactivité, leur tendance à cycliser ou étendre le réseau pour un même système de monomères

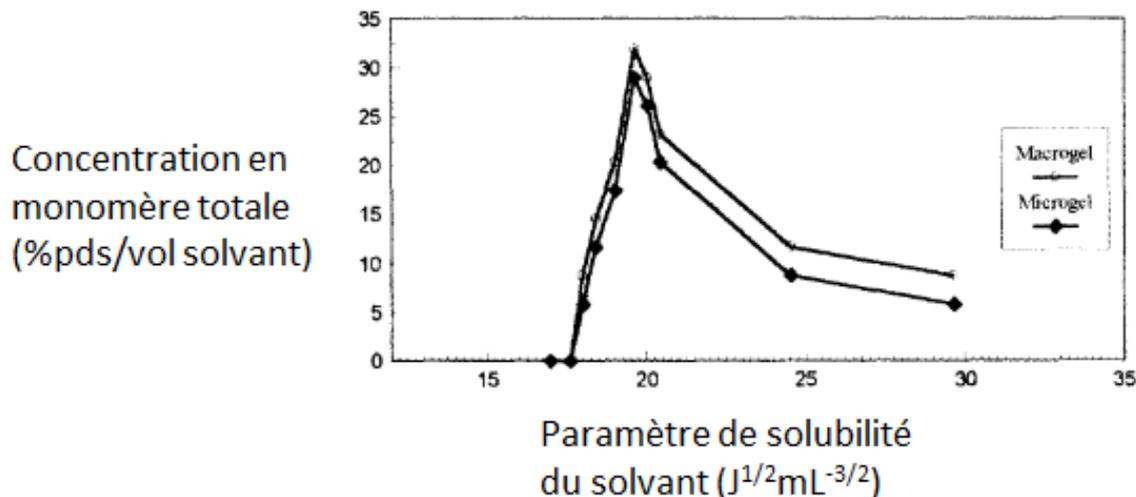


Figure 21. Courbe de concentration critique en fonction du paramètre de solubilité lors de la synthèse de polyuréthane réticulé par Graham [123]

IV. Cyclodextrines et matériaux polymères

L'augmentation du besoin de technicité des nouveaux matériaux polymères entraîne des recherches accrues sur leur structure, sur les effets de leurs constituants au niveau de leurs propriétés mécaniques, chimiques ou même catalytiques. L'introduction de charge est une manière de conférer des propriétés supplémentaires à un polymère classique. Durant les dernières décennies, des études comme celle de Kozłowski [124], ainsi que des produits commerciaux³ ont montré l'intérêt d'un nouveau type de charge issue de la biomasse, les cyclodextrines et de leurs étonnantes capacités de complexation. Cette partie présentera une introduction aux cyclodextrines et leur introduction au sein de matériaux polymères

IV.1. Les cyclodextrines, généralités

IV.1.1. Historique

Szejtli [125] dans sa revue, est revenu sur l'histoire de la découverte des cyclodextrines. En 1891, Villiers réalisa la digestion d'amidon par des bactéries, isolant un produit cristallin qu'il nomma cellulose en raison de ces propriétés similaires à la cellulose. Quelques années plus tard, suite à des cas d'empoisonnement alimentaire, Schardinger étudia la dégradation d'amidon par des bactéries pour mettre en lumière l'origine de ce problème. Le digestat qu'il obtint sur une souche qu'il nomma *Bacillus macerans* contenait une petite quantité d'un produit cristallin, similaire à celui de Villiers. Ce dérivé de la dextrine semblait avoir la capacité de complexer l'iode en solution. A la suite des travaux de Schardinger, Pringsheim étudia les propriétés de ces molécules. Malgré des résultats discutables aux vues des méthodes et produits qu'elle utilisait, l'équipe de Pringsheim mit en exergue la tendance forte de ces cristaux sous leurs formes naturelle et peracétylée à former des complexes.

³ En exemple : colonne HPLC Merck Millipore ChiraDex®

A partir des années 1930, Freudenberg et ses collaborateurs ont démontré que ces dextrines étaient faites d'unités maltoses liées par liaison glycosidique en α -1,4. Freudenberg postule de plus la première hypothèse sur la nature cyclique de ces dextrines. Dans les années 1950, suite à la découverte de la γ -cyclodextrine et l'élucidation de sa structure, d'avantage de groupes de chercheurs tels que ceux de French et de Cramer étudièrent avec grands soins la production, la purification et les propriétés des cyclodextrines. Cependant, une étude de French utilisant de la β -cyclodextrine comme aliment sur des rats, conclut que les animaux refusaient de la manger et ceux qui en mangeaient en quantités même infimes, mourraient dans la semaine. Cette étude négligea cependant plusieurs paramètres (impureté, traces de solvants, échantillon contrôle, ...) possédant une grande influence sur les résultats. Plusieurs études qui suivirent ne permirent pas de conclure à ces résultats. Suite à ces travaux, la communauté scientifique délaissa la recherche sur les cyclodextrines puisque dangereuses en vue d'application sur l'homme. Ce n'est que vers la fin des années 1960, suite à des résultats encourageants, que les scientifiques reprirent de l'intérêt pour les cyclodextrines après l'établissement de leur structure, de leurs propriétés physico-chimiques, et de leur capacité à former des complexes d'inclusion. Suite à des études toxicologiques poussées dans les années 1970, démontrant leur caractère non toxique excepté à très haute dose, les cyclodextrines ont présenté un intérêt croissant. Cette intérêt croissant conduisit à une industrialisation de leur synthèse faisant chuté le prix de la β -cyclodextrine de 2 000 \$/kg en 1970 à quelques dollars par kilogramme 25 ans plus tard.

IV.1.2. Structure et caractéristiques physico-chimiques

Les cyclodextrines sont une famille de dérivés d'hydrates de carbone, les cyclomaltoses. Composés d'unités glucopyranoses liées en α -1,4, il s'agit d'oligomères cycliques de tailles variables dont les principaux représentants sont l' α -, la β - et la γ -cyclodextrine (CyD) comportant respectivement 6, 7 et 8 unités. Des oligomères cycliques de taille supérieure existent, mais sont moins employés.

La nature cyclique ainsi que celle de la liaison glycosidique donnent aux cyclodextrines une structure tronconique délimitant une cavité. L'ensemble des oxygènes des liaisons éther sont dirigés vers l'intérieur de la cavité, lui conférant un caractère hydrophobe et une forte densité électronique, tandis que les groupements hydroxyles confèrent un caractère hydrophile à la molécule. Les groupements hydroxyles sont répartis de part et d'autre de la cavité, décrivant une couronne d'hydroxyles primaires (portés par les carbones 6 des glucopyranoses) à un orifice et une couronne d'hydroxyles secondaires (portés par les carbones 2 et 3 des glucopyranoses) à l'autre orifice de la cavité (Figure 22). La Figure 22 présente également la numérotation des différents carbones et hydrogènes des unités glucopyranoses constituant la CyD. Une seconde numérotation (de A à F pour l' α -CyD) intervient pour préciser sur quelles unités glucopyranoses sont fixés d'éventuels groupement substituant les hydroxyles. La convention adoptée dans ce manuscrit pour cette seconde numérotation est une numérotation des unités glucopyranoses dans le sens des aiguilles d'une montre lorsque l'on regarde la CyD par la face primaire

et minimisation de la valeur des lettres. Les spectres infrarouge, RMN ^1H et RMN ^{13}C de l' α -cyclodextrine sont donnés en Annexe 1.7, Annexe 1.8, Annexe 1.9.

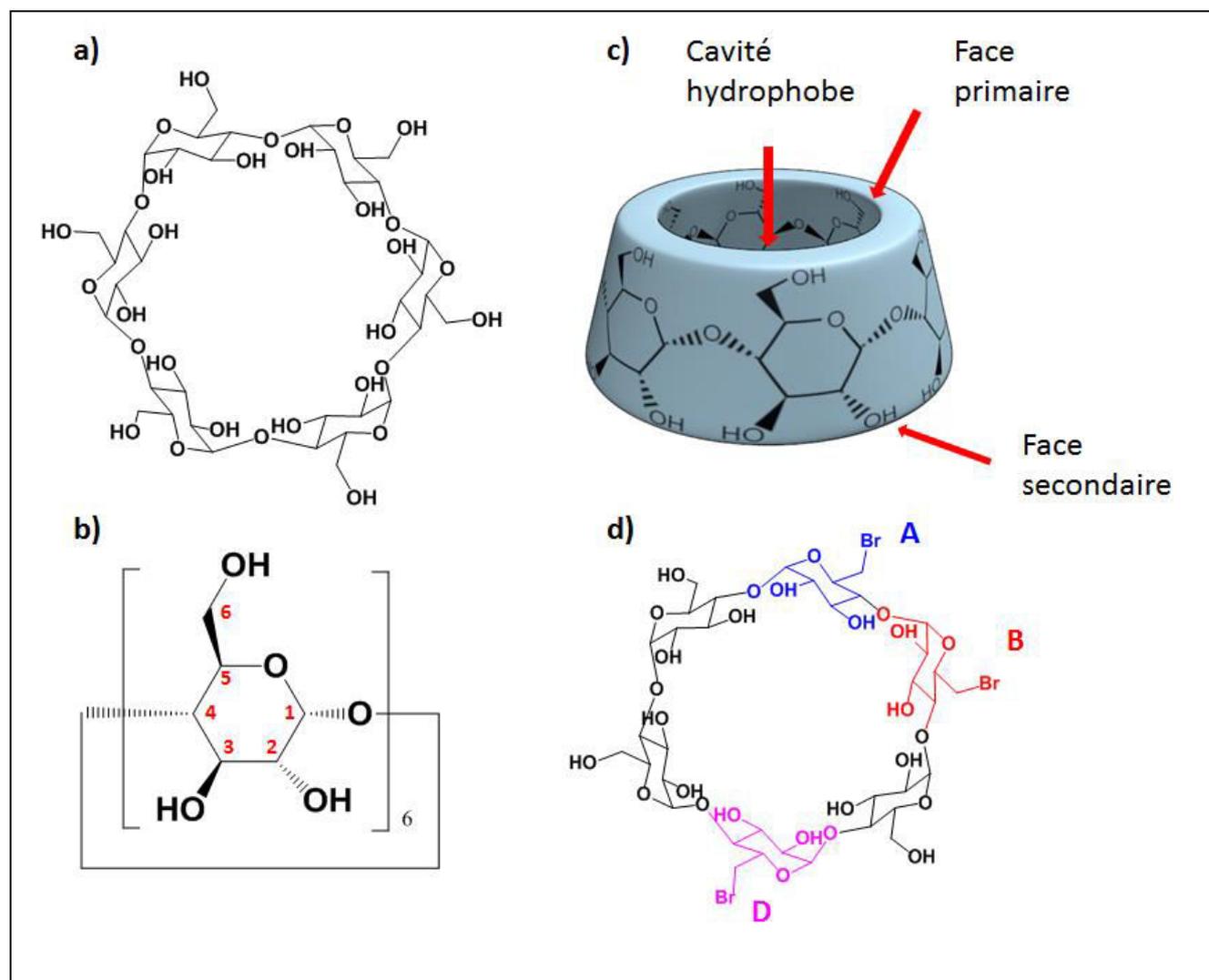


Figure 22. Schémas de l' α -cyclodextrine native (1) en projection par la face primaire (a), en représentation cyclique des unités glucopyranoses (b) et en représentation tridimensionnelle de sa forme tronconique (c) ; schéma de la 6^A,6^B,6^D-tri(déoxy)-6^A,6^B,6^D-tribromo- α -cyclodextrine en projection par la face primaire (d)

Cette structure tridimensionnelle influence grandement les propriétés des CyD. La nature chirale de l'unité glycosidique est ainsi conservée par les CyD. La position des hydroxyles secondaires permet la formation de liaisons hydrogènes entre l'hydroxyle C2 d'une unité glucopyranose et l'hydroxyle C3 de l'unité adjacente. Cette ceinture de liaisons hydrogènes rigidifie fortement la structure tronconique des CyD. Elle est aussi à l'origine de différences importantes entre les différents CyD, notamment la solubilité dans l'eau. En effet, dans le cas de la β -CyD, la ceinture de liaisons hydrogènes est complète, diminuant grandement la possibilité d'établir des liaisons hydrogènes avec le solvant. Dans le cas de l' α -CyD, le plus petit diamètre de la molécule contraint l'une des unités à être distordue par rapport aux autres. Cela ne permet d'établir que 4 liaisons hydrogènes sur les 6 possibles. L' α -CyD possède donc des groupements hydroxyles libres lui conférant une plus grande solubilité dans l'eau (Tableau 6). Enfin la γ -CyD, comportant 8 unités glucopyranoses et donc une taille plus importante, est plus déformable,

Chapitre 1: Introduction bibliographique

se traduisant par la solubilité la plus importante dans l'eau parmi les trois représentants principaux des CyD comme le montre le Tableau 6 contenant les principales caractéristiques de ces composés.

Tableau 6. Caractéristiques de l' α -, β -, γ -cyclodextrine [125]

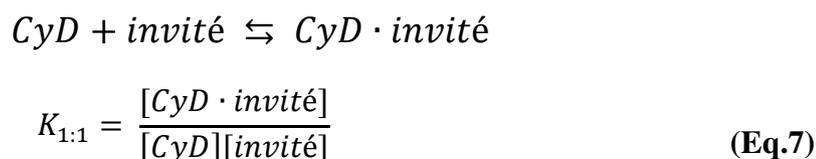
Cyclodextrine	α	β	γ
Nb. d'unité glucose	6	7	8
Formule brute	C ₃₆ H ₆₀ O ₃₀	C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅	C ₄₈ H ₈₀ O ₄₀
Masse molaire (g/mol)	972	1135	1297
Solubilité dans l'eau (g/L) à T. amb.	145	18,5	232
$[\alpha]_D$ à 25°C	150 ± 0,5	162,5 ± 0,5	177,4 ± 0,5
Diamètre de la cavité (Å)	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Hauteur du tore (Å)	7,9 ± 0,1	7,9 ± 0,1	7,9 ± 0,1
Diamètre extérieur (Å)	14,6 ± 0,4	15,4 ± 0,4	17,5 ± 0,4
Volume approx. de la cavité (Å ³)	174	262	427
Volume total des cavités/mol de CyD (mL)	104	157	256
Volume total des cavités/g de CyD (mL)	0,10	0,14	0,20
Structure cristalline (cristallisée depuis l'eau)	Hexagonale	Monoclinique	Tétraгонаle
Eau contenue dans le cristal (%)	10,2	13,2-14,5	8,13-17,7

La solubilité des cyclodextrines dans l'eau est faible, puisque qu'à 25°C, l' α -cyclodextrine présente une solubilité de 145 g/L soit 0,149 mol/L. A titre de comparaison, l' α -(D) glucose dont sont constitués les cyclodextrines présente une solubilité de 700 g/L (4,8 fois plus), soit 3,886 mol/L (26,1 fois plus) [126].

IV.1.3. Complexe d'inclusion et cyclodextrine

La structure cyclique de la CyD en forme de tronc de cône décrit une cavité en son centre comme le montre la Figure 22. En raison de l'orientation des oxygènes des liaisons éthers entre les différentes unités des CyD et de certains des hydrogènes des unités glucopyranoses, la cavité possède un caractère hydrophobe, légèrement apolaire, à forte densité électronique [125]. Szejtli [125], Frömming [127], Marques [128], Del Valle [129], Song [130] y décrivent ainsi la capacité des CyD à former des complexes d'inclusion de type hôte : invité en solution. Différents éléments constituent la force motrice de la complexation. Par exemple, dans un solvant comme l'eau, les interactions entre l'intérieur de la CyD et les molécules d'eau sont défavorisées énergétiquement (interactions apolaire-polaire). Ces molécules d'eau peuvent donc facilement être remplacées par des molécules plus hydrophobes pour diminuer leur niveau d'énergie et permettre l'établissement de liaisons hydrogènes avec d'autres molécules d'eau, favorisant encore la formation du complexe. Une autre raison est la réduction des interactions défavorables entre l'eau et la molécule invitée hydrophobe au profit d'interaction favorable entre l'invité et l'intérieur de la cavité de la CyD. Le ratio entre hôte : invité le plus fréquent est 1 : 1. Cependant, selon la nature de l'invité, d'autres ratios peuvent être observés (2 : 1, 1 : 2, 2 : 2, ...), et souvent coexistent simultanément. Il est possible d'isoler le complexe en phase solide, mais en solution

un équilibre dynamique existe entre le complexe et les molécules dissociées, décrit par une constante d'équilibre thermodynamique :



La formation d'un complexe entre une molécule faiblement soluble et des CyD en solution aqueuse entraîne plusieurs modifications des molécules mises en jeu [125] :

- La concentration de l'invité en phase dissoute augmente via l'intermédiaire du complexe. En ce qui concerne la CyD, le complexe est généralement moins soluble, sauf dans le cas où l'invité est de nature ionique ou capable d'établir des liaisons hydrogènes.
- Les propriétés spectrales sont modifiées par la complexation (déplacements RMN, propriétés optiques liées à la chiralité du complexe même si l'invité ne l'était pas, déplacement des maxima d'absorbance UV-visible, fluorescence accrue du complexe par rapport à celle de l'invité, ...).
- La réactivité de l'invité est modifiée. Il est soit protégé au sein du complexe, soit au contraire, la réactivité est accrue, la CyD se comportant alors comme une « enzyme artificielle ».
- La diffusion ou encore la volatilité selon les cas des molécules invitées diminue fortement par la formation du complexe.
- La complexation modifie les affinités de l'invité et donc sa mobilité chromatographique

Des données sur les constantes de complexation de différentes molécules au sein de CyD peuvent être trouvées dans la littérature. Szejtli [125] en a compilé certaines dans sa revue.

IV.2. Matériaux polymères à base de cyclodextrine

IV.2.1. Contexte

Le principal objectif de l'insertion de CyD au sein d'un matériau est son utilisation en tant que charge, c'est-à-dire, de vouloir conférer au matériau certaines des propriétés particulières de la charge. Dans le cas des CyD, il s'agit donc de leurs propriétés liées à leur structure tronconique décrivant une cavité hydrophobe et de la complexation sélective qui en découle.

Les domaines d'application de matériaux comprenant des charges CyD sont nombreux, tels que la chromatographie [131], la séparation membranaire [124], [131]–[134], l'épuration d'effluents par adsorption [135]–[143], la catalyse (support, agent transfert de phase, ...) [144], [145], ou la vectorisation de principes actifs médicamenteux [146]. L'application à laquelle sont destinés ces matériaux techniques conditionne la conception de ceux-ci et les propriétés qui en découlent (solubilité dans des solvants, capacité à gonfler, nature filmogène, ...). Ainsi, pour une utilisation en tant que support

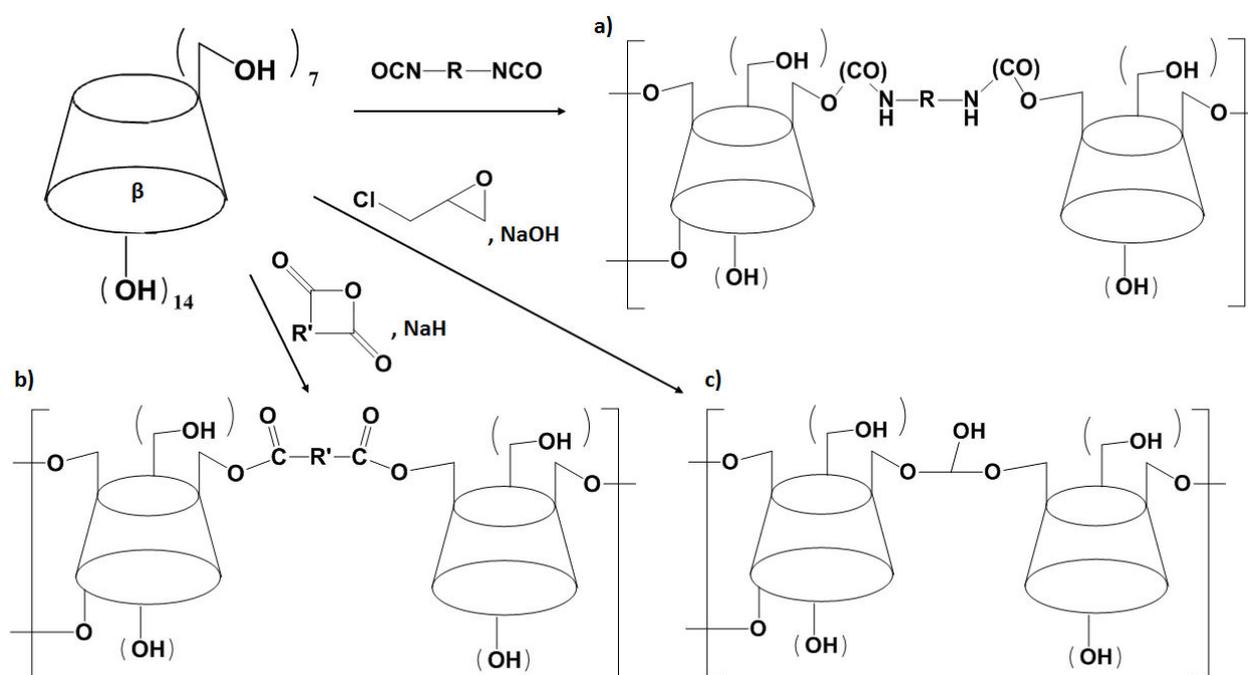
chromatographique, un simple greffage convient puisque les phénomènes mis en jeu sont des phénomènes de surface comme évoqué par Schneiderman [131]. Dans le cas d'une application dans la séparation membranaire, plusieurs techniques sont utilisées pour inclure les cyclodextrines, une simple imprégnation (au risque d'un lessivage de la charge au cours du temps) [124], un revêtement de surface pour jouer sur la sorption des produits à séparer [124], ou une intégration par liaisons covalentes au sein des chaînes polymères [132]–[134].

IV.2.2. Voies de synthèse

Lorsque l'on cherche à intégrer une charge (dans notre cas des CyD) liée chimiquement au réseau du polymère, deux grandes stratégies peuvent être envisagées, la polymérisation directe et la dérivatisation par des groupements polymérisables.

IV.2.2.1. Polymérisation directe

La CyD étant un carbohydrate macrocyclique obtenu à partir d'amidon, elle comporte un nombre important de fonctions hydroxyles. La polymérisation directe est basée sur la réactivité de ces fonctions. Les trois grands types de matériau ainsi obtenus sont donc les polyuréthanes [132], [134], [135], [138]–[141], [143]–[145], [147], les polyéthers [137], [138], [142], [148], [149], et les polyesters [150] (Figure 23).



OCN-R-NCO : monomère diisocyanate à base de molécules de petite taille (TDI, MDI, HDI, ...) ou macrodiisocyanate de type oligomérique (chaîne oligomère fonctionnalisée par deux monomères diisocyanates de petite taille)

R' : chaîne courte alkyle, aryle, allyle,...

Figure 23. Synthèses directes types de polymères de cyclodextrine : a) Polyuréthanes (ex : Mohamed [139]), b) Polyesters (ex : Girek [150]), c) Polyéthers (ex : Renard [149])

Dans le cas des polyuréthanes, deux voies de synthèse sont mises en œuvre, une synthèse en une étape et une synthèse via un pré-polymère. La première consiste à mettre en contact des diisocyanates avec une CyD (principalement la β -CyD) à différents ratios dans un solvant tel que le diméthylformamide (DMF) ou le diméthylacétamide (DMAc) pour avoir un milieu réactionnel initialement homogène. Les diisocyanates utilisés sont de structures différentes afin de modifier les propriétés du polymère (espacement entre les cyclodextrines, affinité vis-à-vis de certains groupements comme des cycles aromatiques ou des chaînes alkyles, ...). Le plus couramment employé est l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) [135], [143]–[145], [147]. Cependant Mohamed [138], [139] et Salipira [147] ont également testé d'autres diisocyanates (4,4'-méthylène-bis(phényl)diisocyanate MDI, toluène diisocyanate TDI, 4,4'-méthylène-bis(cyclohexyl)diisocyanate H12MDI, para-phénylène diisocyanate PDI et 1,5 naphthalène diisocyanate NDI). Les ratios CyD/diisocyanate utilisés vont de 1/1 à 1/10. Dans ces conditions, la fraction massique en CyD est importante, de 40 %pds à presque 90 %pds. Cette forte teneur en CyD résultant de la différence de masse molaire des deux monomères, est idéale pour l'application principalement visée par ces matériaux, l'adsorption de substances dissoutes en vue d'une dépollution. Le nombre de sites actifs est ainsi maximum par unité de poids de matériau. La seconde voie passe par une première étape de synthèse d'un pré-polymère diisocyanate que l'on réticule lors de la seconde étape par la CyD. Les polydiols utilisés pour former le pré-polymère sont similaires à ceux employés pour la synthèse d'un polyuréthane élastomère classique avec un agent réticulant, ici un poly(ϵ -caprolactone)diol pour Mikusek (530 à 2000 g/mol) [134], et un poly(propylèneglycol)diol et un poly(oxyde d'éthylène)diol (PEG) pour Jessie Lue et Sreenivasan respectivement (1000 à 2000g/mol) [132], [141]. Les ratios molaires utilisés entre les 3 monomères sont polydiol/diisocyanate/CyD : 1/2/1 dans la plupart des cas ([132], [138], [141]) et de 3.5/7/1 pour Mikusek [134]. Cela correspond à des fractions massiques en CyD de l'ordre de 12 % à 50 %pds selon les natures et la taille du polydiol et du diisocyanate. La faible quantité de pré-polymère par rapport à la CyD (1/1) n'est ici pas gênant. En effet, bien que la cyclodextrine possède une fonctionnalité potentielle importante (pour la β -CyD, 7 alcools primaires et 14 alcools secondaires, soit une fonctionnalité potentielle de 21), l'introduction d'une chaîne oligomère éloigne suffisamment les nœuds de réticulation pour limiter les phénomènes de cyclisations intramoléculaires évoqués dans les théories de formation de gel en Chapitre III.2. Cependant, cela peut théoriquement avoir pour conséquences une faible densité de réticulation et des masses molaires moins élevées en raison d'un ratio entre les deux types de fonctions mis en jeu par la réaction de polymérisation trop éloigné de l'unité. Sreenivasan [141] a ainsi obtenu, lors de la polymérisation de HDI/PPO1000/ β -CyD : 1/2/1, $M_n = 39$ kg/mol, $M_w = 74$ kg/mol. De son côté, Mohamed [140] obtient des rendements compris entre 30 % et 100 % lors de la polyaddition de CyD et de diisocyanates. La présence de la chaîne oligomère a aussi un autre effet, elle constitue un segment souple au sein du matériau. Cela confère généralement un caractère plus filmogène à celui-ci lorsque sa taille n'est pas trop longue (au risque de créer des cristallites au sein de la phase souple du matériau) comme évoqué Chapitre III dans la synthèse

de polyuréthane. Cette propriété est nécessaire lorsqu'une utilisation de ces matériaux en tant que membrane est envisagée. Quel que soit la voie de synthèse adoptée, la CyD joue le rôle d'agent réticulant, dont la fonctionnalité potentielle peut être très élevée, mais également variable, dépendant de facteurs tels que le ratio de fonctionnalité ou l'encombrement stérique des hydroxyles. Ainsi en première approche, la fonctionnalité de la cyclodextrine est égale au nombre d'hydroxyles primaires tant que la quantité des fonctions complémentaires portée par le co-monomère n'excède pas cette valeur. En réalité, la gêne stérique rend inaccessible ces sites et la réaction se produit alors également sur la face secondaire comme a pu le constater Mohamed [140].

Dans le cas des polyéthers, la synthèse mise en jeu par la plupart des auteurs est la réaction de la CyD sur l'épichlorhydrine, en milieu aqueux fortement basique. La CyD la plus utilisée est la β -CyD [137], [138], [148], [149], mais la γ -CyD est celle employée par Wintgens [142], afin de pouvoir complexer des molécules de plus grande taille. La synthèse est réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, la CyD est introduite dans une solution de base forte, généralement NaOH à 33 %, pour générer des fonctions alcoolates en lieu et place de certains des hydroxyles de la CyD. Le passage à la forme alcoolate a aussi pour effet d'augmenter la solubilité de la CyD dans l'eau par l'apparition de fonctions chargées et la suppression d'une partie des liaisons hydrogènes intramoléculaires. Cet effet est particulièrement vrai dans le cas de la β -CyD, dont la solubilité dans l'eau est relativement faible. La seconde étape consiste en une introduction lente de l'épichlorhydrine, jouant le rôle d'extenseur de chaîne entre les CyD. Les mêmes observations que dans le cas des polyuréthanes peuvent être prises en compte en ce qui concerne la fonctionnalité de la cyclodextrine ainsi que la réactivité des alcoolates de la face secondaire. La fonctionnalité de l'épichlorhydrine est elle aussi variable. En effet, la molécule a la possibilité de réagir deux fois, à chacune de ses extrémités pour relier deux CyD. Cependant les alcoolates produits par ces deux réactions sont toujours réactifs vis-à-vis d'hydroxyles libres présents dans le milieu (CyD, liaisons éthers intramoléculaires sur une CyD). L'eau et les hydroxydes présents dans le milieu réagissent également avec l'épichlorhydrine et concurrencent la réaction de polymérisation. Les réactivités des différents composés présents sont résumées par Renard dans son article [149]. Les ratios molaires utilisés entre la CyD et l'épichlorhydrine (EP), les rendements et les masses molaires obtenues des produits synthétisés sont les suivants :

- Gosselet [137] : β -CyD/EP : 1/10, soit des pourcentages massiques théoriques (c'est-à-dire considérés égaux aux pourcentages introduits) d'environ 42 % à 59 %pds de CyD. Les masses molaires obtenues sont d'environ 100 kg/mol en nombre et 200 kg/mol en poids. Une ultrafiltration a été réalisée pour éliminer les produits dont la masse molaire est inférieure à environ 100 kg/mol afin de resserrer la distribution de masses molaires pour les usages envisagés.

- Li [148] : β -CyD/EP/Chlorure de Choline : 1/5/0 à 1/10/1,5, soit des pourcentages massiques théoriques de 50 % à 80 %pds de CyD. Les masses molaires en nombre demeurent peu élevées quelles que soient les conditions, allant de 2600 g/mol à 5400 g/mol. Le chlorure de choline est ici employé comme co-monomère afin de faire varier la densité de charge du produit et d'étudier l'influence de ce paramètre pour une utilisation comme vecteur d'actifs médicamenteux.
- Mohamed [138] : β -CyD/EP : 1/14,4 correspondant à un pourcentage massique théorique d'environ 57 %pds de CyD.
- Renard [149] : β -CyD/EP : 1/1 à 1/15 dans les proportions mises en jeu, correspondant à 1/0,9 à 1/13,7 par quantification RMN (obtenus à partir des intégrales de protons caractéristiques de chacun des monomères), soit des pourcentages massiques calculés par RMN de 53 % à 94 %pds de CyD. Les rendements varient de 36 % à 86 %, sachant que certains résultats ne prennent en compte que la partie soluble du polymère peu avant la gélification du milieu. Le polymère obtenu est assez dispersé, puisque la partie hydrosoluble voit sa masse molaire en poids varier de 5 kg/mol jusqu'à 1000 kg/mol, représentant de l'ordre de 70 %pds du produit synthétisé. Au-delà de cette masse molaire, le polymère forme un gel insoluble dans l'eau.
- Wintgens : γ -CyD/EP : 1/5 à 1/10, soit des pourcentages massiques calculés par RMN de 72 % à 87 %pds de CyD. Les rendements s'échelonnent de 45 % à 80 % pour des temps de réaction suffisamment longs (jusqu'à 320 min). Les masses molaires en nombre varient de 10 à 25 kg/mol pour des index de polymolécularité de l'ordre de 2. Cependant pour certaines conditions (ratio de 1/10), ces données n'ont pu être mesurées en raison de la formation d'un gel.

Les polyesters peuvent être synthétisés selon la procédure utilisée par Girek [150]. De l'hydruure de sodium (NaH) est utilisé pour former des alcoolates de la β -CyD dissoute dans du DMF anhydre. Dans un deuxième temps, l'anhydride maléique (AMal) est introduit pour procéder à la réticulation formant le polyester. Les conditions employées par Girek sont des températures de 25°C à 130°C et des ratios molaires de β -CyD/NaH/AMal : 1/1/1 à 1/7/11, soit des pourcentages massiques en CyD compris entre 51 % et 92 %pds. L'effet de la température a pour conséquence une augmentation des masses molaires en poids des produits. Ainsi pour un ratio de 1/7/7 telle que définit précédemment et un temps de réaction de 4 h, on passe de [1300 g/mol (13 % masse injectée), 6500 g/mol (67 % masse injectée)] à 25°C, à [225000 g/mol (17,2 % masse injectée), 466000 g/mol (40,6 % masse injectée)] à 130°C. Cela correspond à une activation des réactions d'estérification par la température. L'effet des ratios de réactif sur les masses molaires obtenues est récapitulé dans le tableau suivant :

Chapitre 1: Introduction bibliographique

Tableau 7. Masses molaires en poids M_w (en g/mol) et pourcentages massiques mesurés par rapport à la masse injectée des différents pics d'exclusion stérique lors de la synthèse de polyesters à différents ratios en β -CyD, NaH et AMal à 80°C, pendant 12h obtenus par Girek [150]

	B-CyD/AMal		B-CyD/NaH	
	1/1	1/2	1/4	1/7
1/1	1300 (23 %)	1250 (11,6 %)	1200 (18,3 %)	1260 (20,3 %)
	1700 (10,3 %)	2160 (3,7 %)	2100 (13,1 %)	1780 (7,9 %)
	1970 (10,3 %)	3880 (18 %)	2300 (10,5 %)	1830 (8,4 %)
	3560 (6,1 %)			6550 (1,1 %)
1/2	1400 (27,7 %)	1300 (38,8 %)	1650 (22,8 %)	1300 (21,7 %)
	1600 (19,4 %)	1500 (18,2 %)	2100 (12,9 %)	1600 (16,6 %)
	2770 (12,8 %)	2800 (19,6 %)	4200 (8,5 %)	2000 (20,3 %)
	5330 (10,4 %)			5550 (7,1 %)
1/4	1400 (20,6 %)	1500 (24,6 %)	1600 (14 %)	1350 (12,1 %)
	1600 (27,5 %)	1700 (15,4 %)	1800 (14,6 %)	1500 (24,6 %)
	2300 (14,7 %)	2700 (10,7 %)	2100 (14,5 %)	2700 (29,2 %)
	5100 (24,8 %)	6330 (35,3 %)	7270 (21,3 %)	6800 (17,8 %)
1/7	1800 (31 %)	2300 (24,9 %)	1800 (25,7 %)	2500 (7,9 %)
	2600 (16,7 %)	3500 (10,4 %)	3450 (6,1 %)	3500 (8,7 %)
	3900 (19,3 %)	5900 (28,7 %)	6200 (34,4 %)	5400 (63,4 %)
	13500 (17,4 %)	19950 (17,8 %)	27300 (15,5 %)	60000 (15,8 %)
1/11	1800 (26,9 %)	4000 (17,2 %)	3800 (19,3 %)	4100 (8,4 %)
	2600 (15,7 %)	9400 (54,9 %)	18700 (43,8 %)	20000 (55,5 %)
	3400 (25,1 %)	42000 (22,5 %)	104000 (21,7 %)	170000 (31,6 %)
	12600 (22,4 %)			

Colonne TSK gel 3000PW

Calculée par la méthode de Debye en prenant un coefficient $dn/dc = 0,137$ correspondant à la β -CyD

De ces résultats, l'auteur en déduit qu'une augmentation de la quantité d'extenseur de chaîne (AMal ici) par rapport à la CyD est nécessaire pour obtenir des masses molaires élevées, au-delà de β -CD/AMal : 1/4. Cet effet est d'autant plus important lorsque la quantité de NaH augmente (créant plus d'alcoolates pour la première réaction sur l'anhydride). Cette proportion minimum est également observée par les auteurs cités précédemment dans le cas de la synthèse des polyuréthanes et des polyéthers avec une valeur du ratio minimum similaire.

IV.2.2.2. Polymérisation indirecte

La polymérisation indirecte consiste dans une première étape à fonctionnaliser la CyD par des groupements spécifiques pour correspondre au type de polymérisation que l'on souhaite mettre en œuvre. Ces étapes peuvent inclure la mise en place de groupements protecteurs sur le monomère CyD, comme dans la synthèse proposée par Srinivasachari [146] ou encore de groupements permettant la solubilisation dans le solvant de synthèse comme évoqué ci-après dans ce manuscrit, dans les choix de conception d'un monomère original à base de CyD. Dans la seconde étape, la polymérisation est réalisée, en faisant intervenir les groupements précédemment greffés à l'étape précédente. Ces groupements peuvent alors servir au greffage sur une chaîne polymère ou faire partie intégrante des fonctions impliquées dans la polymérisation.

Dans le cas du greffage, une monofonctionnalisation est suffisante. Ainsi Mohamed [138] a fait réagir une fonction hydroxyle avec du 3-(triéthoxysilyl)propyl-1-isocyanate. Ce dérivé est ensuite introduit pendant la synthèse du support polymérique, ici de la silice mésoporeuse. L'accroche au support se fait par action des groupements silanols de surface de la silice sur le groupement triéthoxysilane, le substituant par trois liaisons siloxanes et élimination de trois molécules d'éthanol. Le résultat est une silice greffée par des groupements CyD à la surface de ses pores, servant de complexant, dans ce cas, de dérivés d'acide naphténiq. De son côté, Jiang [133] a fonctionnalisé de la β -CyD par un groupement éthylène diamine, en passant par un intermédiaire monotosyle. La seconde étape est l'obtention d'un polyamide/imide par traitement à chaud d'une matrice de Matrimid® par la β -CyD mono éthylène diamine (Figure 24). Le taux de greffage varie de 1 cyclodextrine pour 109 à 12 unités de répétition du polyimide de départ, soit un pourcentage massique en CyD de 1,9 % à 15,1 %pds. La variation du taux de greffage permet de déterminer l'influence de la charge constituée par la cyclodextrine sur les performances du matériau dans une utilisation comme membrane pour la déshydratation de l'isopropanol par pervaporation.

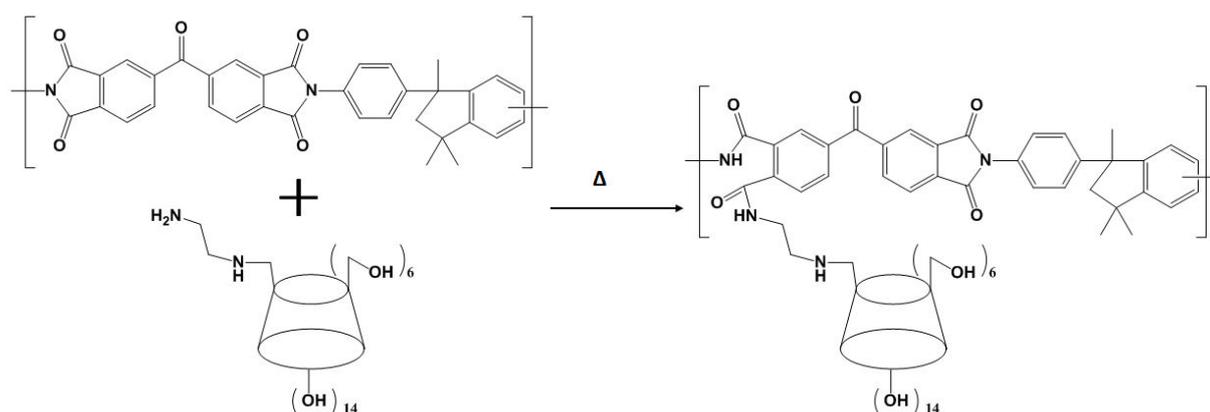


Figure 24. Polyamide/imide greffé cyclodextrine à base de β -cyclodextrine et de Matrimid® synthétisé par Jiang [133]

Lorsque la CyD est intégrée au réseau polymère, la fonctionnalisation cherche à greffer une fonction polymérisable, selon la voie de synthèse choisie, par réaction sur les hydroxyles. La façon la plus simple est celle choisie par Ding [136] (Figure 25). Le monomère CyD est obtenu dans une première étape par réaction entre une solution aqueuse de CyD en présence de KOH et d'une quantité choisie de chlorure d'acryloyle. Le monomère acrylique est polymérisé dans un second temps par voie radicalaire dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), amorcée par l'azo-bis(isobutyronitrile) (AIBN) en présence de différents ratios de co-monomères d'esters acryliques, à 70°C, pendant 12 heures. Le polymère synthétisé est ensuite utilisé comme absorbant de solvants organiques (tétrachlorométhane, chloroforme, xylène, toluène) par la technique d'immersion puis de mesure du gain de masse. La CyD joue ici un triple rôle, celui de charge, apportant une capacité de complexation avec la présence de la cavité hydrophobe, la modification de l'affinité du matériau par la présence des groupements hydroxyles et enfin celui d'agent réticulant, évitant la dissolution du matériau dans les solvants absorbés par le maintien d'un réseau

tridimensionnel. Le nombre moyen de substituants de la CyD est d'environ 4, répartis sur les faces primaire et secondaire, traduisant une réactivité de l'ensemble de fonctions hydroxyles. La proportion d'agent réticulant varie de 4 % à 10 %pds par rapport au poids total des deux co-monomères (acrylate de butyle et acrylate d'octadécyle). La proportion des deux co-monomères l'un par rapport à l'autre a également été étudié, de 20/80 à 80/20 en ratio molaire, ainsi que la quantité d'initiateur. Les résultats montrent un rapport de 50/50 entre les deux co-monomères pour une absorption maximale. L'effet de la fraction en CyD présente un maximum de gain en masse à 7 %pds. Cela traduit une densité de réticulation du réseau trop faible en dessous de 7 %pds pour assurer le maintien du matériau et empêcher sa dissolution. Au contraire, elle est trop importante au-delà de 7 %pds, car elle limite la mobilité des chaînes, la capacité à gonfler du matériau et donc la capacité de complexation, malgré un nombre plus important de CyD. L'intérêt des CyD comme agent réticulant a également été démontré en comparant les performances obtenues avec d'autres agents réticulants plus classiquement utilisés dans la synthèse d'adsorbant poly (acrylate de butyle-co-acrylate d'octadécyle), à savoir le divinylbenzène et le triester acrylique de triméthylolpropane. L'ajout de CyD entraîne une forte augmentation du gain en masse pour tous les solvants étudiés par rapport aux agents réticulants classiques.

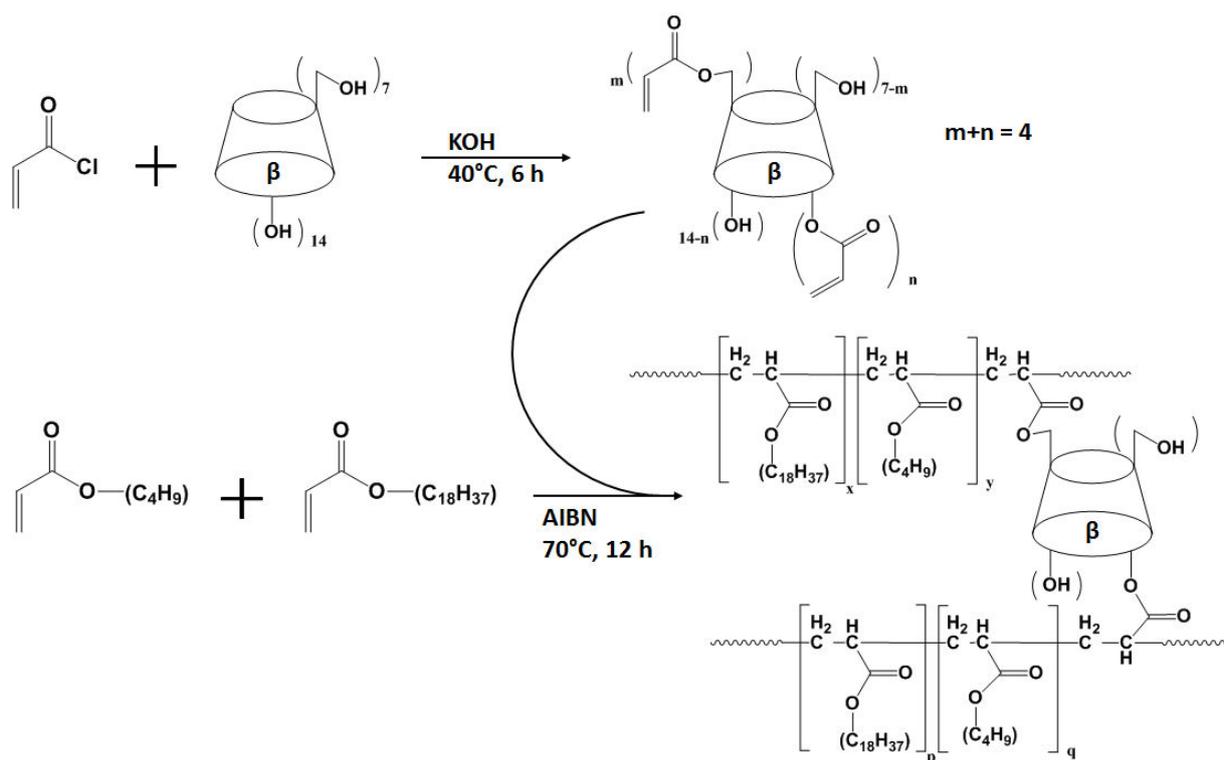


Figure 25. Synthèse d'un adsorbant polyacrylique réticulé par des cyclodextrines selon Ding [136]

Srinivasachari [146] a appliqué les principes de la « click chemistry » dans sa synthèse de polymère linéaire à base de CyD et de polyamine. La CyD modifiée employée est de la β-CyD peracétylée A,D-diazide, les azides sont les fonctions polymérisables, les acétates protègent les hydroxyles pendant l'étape de polymérisation et seront ensuite enlevés. Le co-monomère est un oligo(éthyl diamine) de taille variable (1 à 5 unités), fonctionnalisé à chaque extrémité par un amide de l'acide propiolique. Les

fonctions amines sont également protégées lors de l'étape de polymérisation par un groupement tert-butoxycarbamate. L'étape de polymérisation est une « cycloaddition 1,3 dipolaire de Huisgen » entre un azide et un alcyne, catalysé au cuivre en présence d'ascorbate de sodium. Selon l'auteur, cette méthode de couplage catalysé au cuivre donne des rendements élevés sur plusieurs cas étudiés, et forme des groupements 1,2,3 triazole à la jonction des monomères. Les degrés de polymérisation en poids atteints varient entre 27 et 200 selon les conditions de synthèse utilisées, soit des masses molaires en poids comprises entre 40 et 330 kg/mol, afin de tester les effets de la longueur de la chaîne et de la densité en fonction amine à longueur de chaîne identique. Le polymère obtenu a pour vocation la vectorisation d'ADN :

- les groupements amines pour l'interaction avec les phosphates
- les cyclodextrines comme complexantes potentielles des bases azotés.

Conclusion

L'étude bibliographique montre, dans un premier temps, que la synthèse de polymères en milieu $scCO_2$ est possible et donne d'excellents résultats tant en matière de rendement que de masses molaires atteintes. Plusieurs types de polymérisation (radicalaire cationique, anionique, métathèse) peuvent être menées en milieu $scCO_2$ avec certains avantages par rapport au milieu solvant classique (pas de transfert de radicaux au solvant dans le cas de polymérisation radicalaire). La polymérisation en milieu $scCO_2$ souffre cependant du faible pouvoir solvant du CO_2 , principalement dû à son moment dipolaire nul et à la présence d'un moment quadripolaire, en faisant un anti-solvant des molécules hydrophile et un faible solvant des molécules lipophiles. Cela entraîne bien souvent une polymérisation hétérogène, avec l'apparition d'une phase solide constituée par le polymère (pour la plupart des polymères classiques comme les polyacrylates, les polyméthacrylates, le polystyrène, ...). La polymérisation n'en est cependant pas forcément entravée puisque celle-ci se peut se poursuivre en phase solide à la condition que les monomères parviennent à diffuser jusqu'aux centres actifs. Un effet de gel peut même avoir lieu au sein de la phase solide (surtout pour des polymérisations radicalaires où la vitesse de terminaison par recombinaison chute alors que la croissance se poursuit par la diffusion du monomère). L'utilisation de surfactant originaux (comportant une partie CO_2 -phile et une autre responsable de l'ancrage au polymère) permet, de plus, de stabiliser la phase solide sous forme de particules et ainsi réaliser une polymérisation en phase dispersée. Les produits sont obtenus, dans des conditions adéquates, sous forme de sphères discrètes, de taille micronique, avec de haut rendement et des masses molaires élevées (supérieures à 100 kg/mol pour certains cas).

Dans un deuxième temps, les recherches bibliographiques ont permis de définir les méthodes nécessaires à l'obtention de matériaux polymères de types polyuréthane ou polyurée, en particulier des polymères réticulés. Une présentation des différentes théories sur la gélification permet de comprendre les phénomènes mis en jeu et pourront être employés pour analyser les résultats des synthèses.

Enfin, dans un troisième temps, il a été présenté les cyclodextrines, molécules ayant la propriété particulière de réaliser des complexes d'inclusion de type hôte/invité. Cette propriété de complexation est à la base de son choix par certains auteurs et les travaux décrits dans ce manuscrit comme charge active au sein de matériaux polymères. Les différentes voies d'obtention de ces matériaux adoptées dans la littérature, constitueront la base de réflexion des travaux réalisés.

Ainsi, dans l'objectif d'obtenir des polymères réticulés originaux à forte teneur en CyD en milieu $scCO_2$, deux voies sont envisagées. La première reprend les travaux de la littérature (décrit en Chapitre IIV.2.2.1 de ce manuscrit) sur la formation de polyuréthane à base d' α -cyclodextrine et d'hexaméthylène diisocyanate en milieu solvant. L'adaptation de cette synthèse en milieu $scCO_2$ constituerait une alternative à la synthèse en milieu solvant organique (toxique comme le diméthylformamide et source de composés organiques volatils). L'hypothèse de travail repose sur la

possibilité du diisocyanate liquide de diffuser au sein de la phase solide composée par la CyD insoluble, facilitée par les propriétés du $scCO_2$, afin de pouvoir réagir et former le polymère.

La seconde voie de travail se base sur l'utilisation d'un monomère dérivé de l' α -cyclodextrine et pouvant posséder une certaine solubilité dans le $scCO_2$ comme tendent à le confirmer les résultats des travaux de Potluri [151] et de Scondo [152] sur les dérivés peracétylés de CyD. Une partie de la polymérisation se déroulera alors en phase homogène. La solubilité du monomère cyclodextrinique lui permettrait également une meilleure diffusion au sein de la phase solide qui pourrait se former. La molécule choisie est la peracétylé 6^A,6^C,6^E-triisocyanato- α -cyclodextrine. Ce dérivée cyclodextrinique original est également un isocyanate, conduisant facilement à la formation de polyuréthanes, respectivement polyurées par polyaddition sur des extenseurs de chaîne dialcools, respectivement diamines. Ce monomère possède également plusieurs avantages par rapport à l'utilisation de CyD non substituées, à savoir sa fonctionnalité fixe et la localisation de ses fonctions uniquement sur la face primaire des cyclodextrines.

Après une présentation en Chapitre 2, des équipements et des techniques d'analyse mises en œuvre pour caractériser les polymères synthétisés dans ce manuscrit, le Chapitre 3 s'attachera à décrire la fonctionnalisation de l' α -CyD native **(1)** vers l'intermédiaire peracétylé 6^A,6^C,6^E-triazido- α -cyclodextrine **(6)**. Ce dernier est converti dans une dernière étape par la réaction de Staudinger-aza-Wittig (SAW) en monomère original **(7)**. Les difficultés de synthèse et une voie de purification nouvelle seront présentées pour améliorer la synthèse. Une réaction inattendue de la procédure SAW appliquée à l'intermédiaire **(6)**, à savoir la première formation d'un pontage d'une CyD par une guanidine sera également présentée dans ce chapitre. Ensuite, le Chapitre 4 détaillera la mise en œuvre de polymérisation à base de monomères CyD. Basé sur l'état de l'art des méthodes utilisées pour introduire des charges CyD au sein de matériaux polymères, les résultats des deux voies d'approche seront étudiés en milieu solvant et $scCO_2$. Dans le cas des polymères synthétisés à partir du monomère original renvoi **(7)**, l'étude portera à la fois sur sa mise en œuvre en milieu solvant, en milieu $scCO_2$, avec les effets des conditions opératoires pour chacun, sur la comparaison des deux milieux (avantages de l'un par rapport à l'autre) et des résultats expérimentaux par rapport aux modèles théoriques décrivant l'apparition d'un point de gel, détaillés dans cette introduction bibliographique (Chapitre 1III.2) et en Annexe générale 1, en particulier l'influence des conditions de concentrations, de la fonctionnalité des monomères et de la formation de cycle liée à l'éloignement des fonctions et donc des monomères mis en jeu. L'Annexe générale 2 présentera finalement l'ensemble des protocoles expérimentaux nécessaires à la synthèse des molécules décrites dans ce manuscrit.

Annexes

Annexe 1.1. Volume molaire et masse volumique du dioxyde de carbone d'après les tables d'Angus [13]

T (K)	100		150		200		250		300	
	V _m (mL/mol)	ρ (kg/m ³)								
270	44,485	989,31	43,439	1013,13	42,605	1032,97	41,909	1050,12	41,310	1065,35
280	46,912	938,13	45,414	969,07	44,302	993,40	43,412	1013,76	42,670	1031,39
290	50,115	878,17	47,798	920,74	46,259	951,37	45,100	975,82	44,168	996,41
300	54,871	802,05	50,797	866,38	48,567	906,16	47,019	935,99	45,833	960,21
310	64,102	686,55	54,783	803,34	51,353	857,00	49,230	893,96	47,696	922,71
320	97,919	449,45	60,462	727,89	54,798	803,12	51,808	849,47	49,799	883,74
330	141,760	310,45	69,102	636,88	59,146	744,08	54,841	802,49	52,182	843,38
340	170,150	258,65	81,955	537,00	64,668	680,55	58,420	753,33	54,886	801,83
350	192,260	228,91	97,772	450,12	71,540	615,17	62,618	702,83	57,944	759,52
360	211,160	208,42	113,570	387,51	79,649	552,54	67,459	652,39	61,375	717,06
370	228,090	192,95	128,040	343,72	88,556	496,97	72,891	603,77	65,172	675,28
380	243,670	180,61	141,170	311,75	97,727	450,33	78,786	558,60	69,302	635,04

Annexe 1.2. Liste non exhaustive de polymérisations réalisées en milieu scCO₂

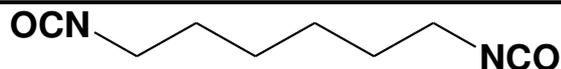
Polymère	T (°C)	P (MPa)	Concentration en monomère	Concentration initiateur	Concentration surfactant	Rdt %	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	\bar{D}	D _n (μm)	D _w /D _n	Réf.
Polystyrène	65	34	20-45 %pds/v	AIBN 1-20 %pds/monomère ou ultrason	avec, 0-20 %pds/pds monomère, par exemple : poly(FOMA-co-DMAEMA)	5-98	0,6- 45	1,4- 56,3	1,6-6,6	2,4-4,8	1,1-1,6	[21], [22], [35], [42], [44], [54], [55], [153], [154]
Poly(acrylonitrile)	65	7,8-30	10-15 %pds/v (Vréacteur: 20 mL)	AIBN 1 %pds/pds monomère	avec, poly(SAN-b-FNEMA), 0-15 %pds/pds monomère	55-99	40-194			0,1-0,4	1,0-1,1	[60], [155]
PMMA	65	32-36	25 %pds	AIBN 0,3 %pds/pds monomère	sans	33	36	36-138	3,7			[26], [61]
	65	32-36	25 %pds	AIBN 0,33 %pds/pds monomère	Avec perfluoroalkylate de PEG (5 %pds/pds monomère)	23-80		280-668	4,5-5,3	3,3-5,1	1,0-1,2	[26]

Polyvinylidène fluoride	55	27,2	7,5-8,1 mol/L (Vréacteur: 60 mL)	Diethylperoxy-dicarbonate, 7,5 mmol/L	avec PDMS-ma, PFOMA et PMVE-ma	4-7		112-156	1,7-2			[43], [53], [56]
poly(PO-co-CO ₂)	40-85	2-8	25-75 mL	1-3 (glutarate de Zn)	sans	3-34,8 (g/gZn)	4,0- 29,4	24,9-153, 4	3,0- 9,1			[31]
P(εCL)	50-107	10-20	5 %mol	[εCL]0/[OiPr]0 = 40	sans	0,1-98	1,6-8,3		1,2-4			[18]
Poly(acide lactique)	80	24,1	oligomères de PLLA	capteur d'eau: 16 %w/w oligomère en présence de 4-diméthylamino-pyridine (2.5 %w/w oligomère)	sans	90-95	3-13,5		1,5-2,			[34]

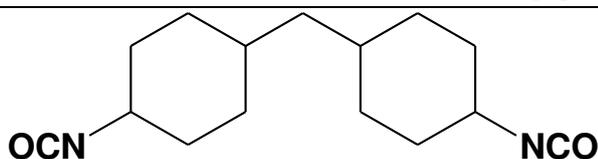
Annexe 1.3. Principaux Monomères isocyanates [62], [64], [66], [68], [70]

Les aliphatiques

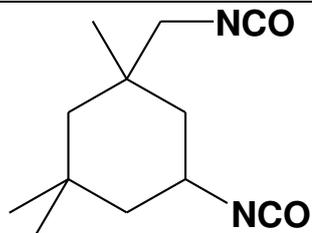
Hexaméthylène diisocyanate (HDI)



4,4'-Méthylène-bis(cyclohexyl) diisocyanate (H₁₂MDI)

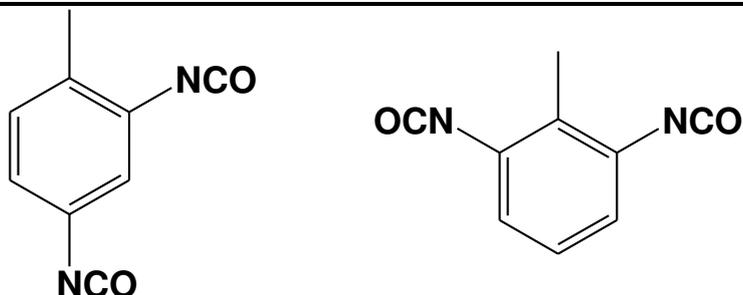


Isophorone diisocyanate (IPDI)

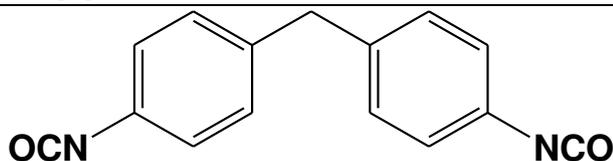


Les aromatiques

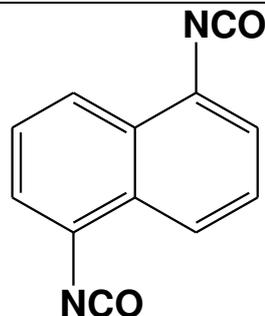
2,4-Toluène diisocyanate (2,4-TDI) et
2,6-Toluène diisocyanate (2,6-TDI)



4,4'-Méthylènebis(phényl) diisocyanate (MDI)



1,5-Naphtalène diisocyanate (NDI)



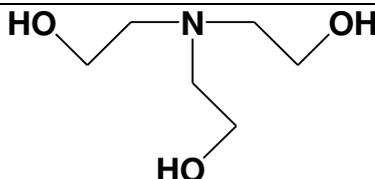
Annexe 1.4. Principaux Agents de réticulation

Les alcools

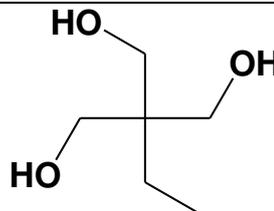
Glycérol



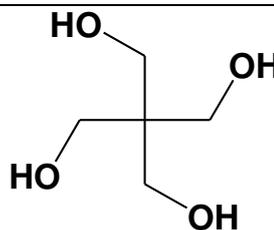
Triéthanolamine



1,1,1-Triméthylolpropane

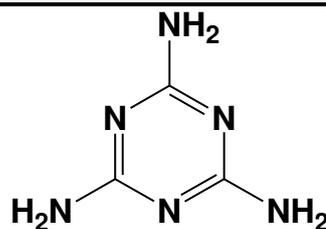


Pentaérythritol



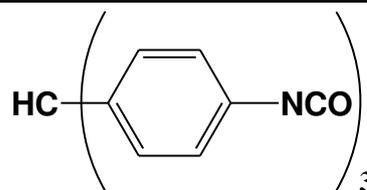
Les amines

Mélatamine

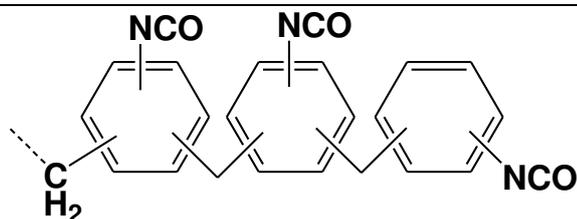


Les isocyanates

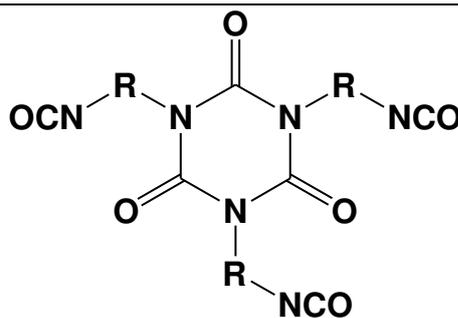
Desmodur®



Polymérique MDI (2,7 MDI)



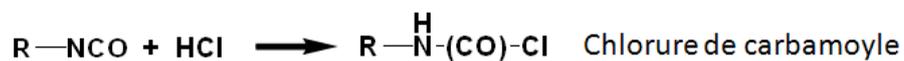
Isocyanurate de diisocyanate



Annexe 1.5. Réactivité de la fonction isocyanate...

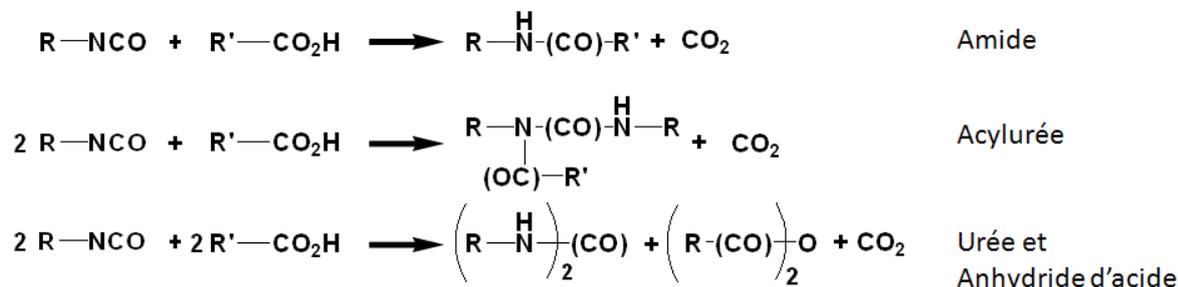
...Avec l'acide chlorhydrique

La réaction avec l'acide chlorhydrique forme un chlorure de carbamoyle [64].



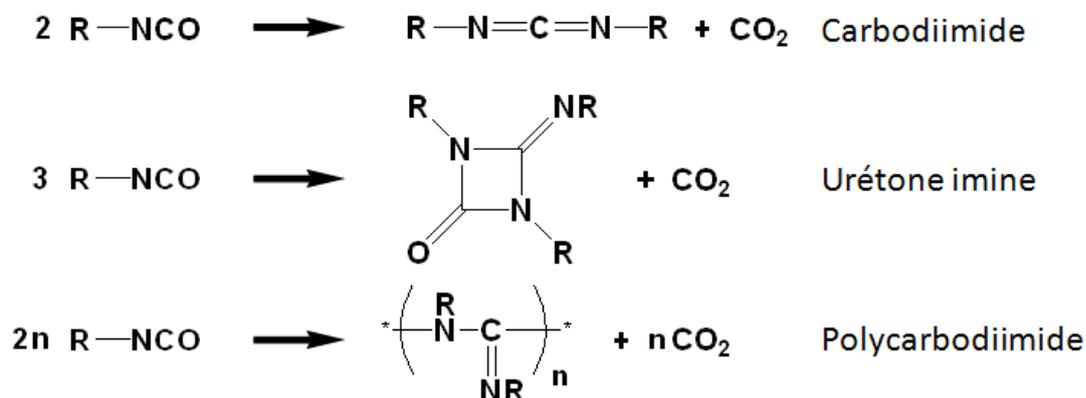
... Avec les acides carboxyliques

La réaction des isocyanates avec des acides carboxyliques peut former des amides, des acylurées, et des urées et des anhydrides selon les conditions opératoires et les catalyseurs présents [64], [66].



... Avec des isocyanates

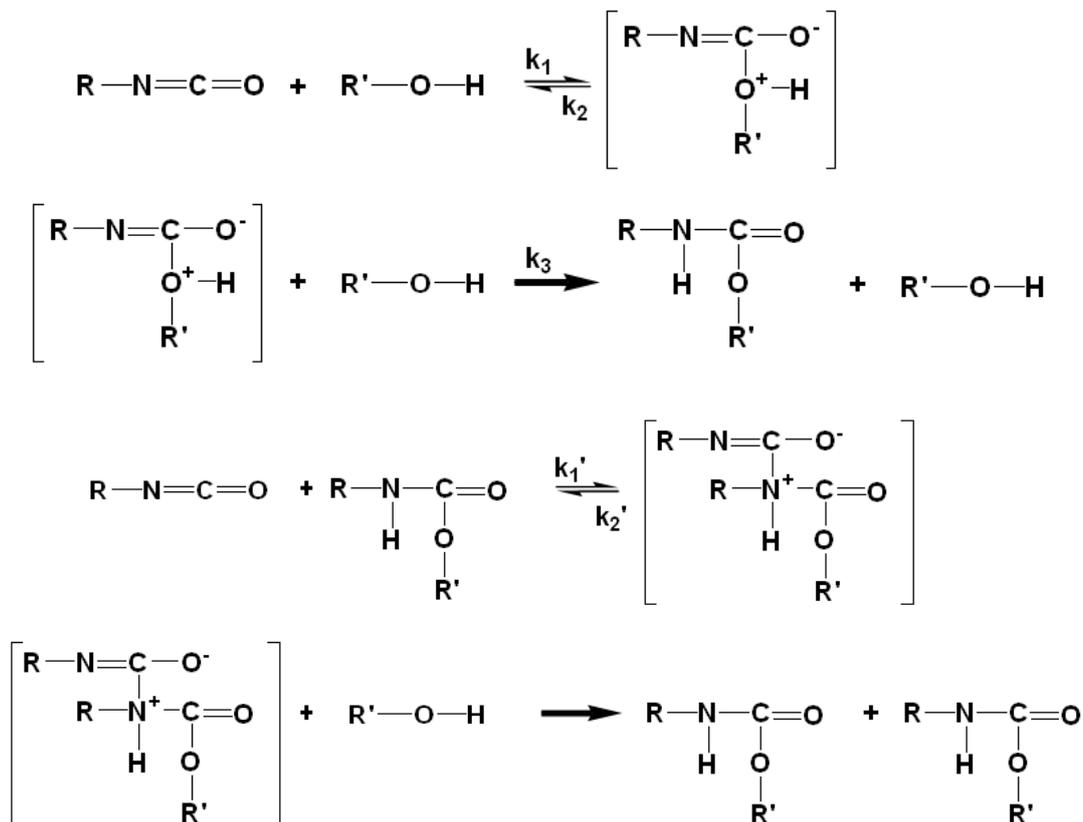
D'autres formes de dimères, de trimères et de polymères, s'accompagnant de dégagement de CO₂, peuvent également être obtenus, respectivement les carbodiimides, les urétones imines et les polycarbodiimides [64], [66]–[68].



La formation de ces produits est catalysée par du phosphore organique, la phospholine, la phospholidine et l'oxyde ou le sulfide de phospholine [64].

Annexe 1.6. Modèles cinétiques

Un phénomène d'autocatalyse peut être observé lors de la formation des liaisons uréthanes au sein de la chaîne polymère. Le mécanisme est le suivant :

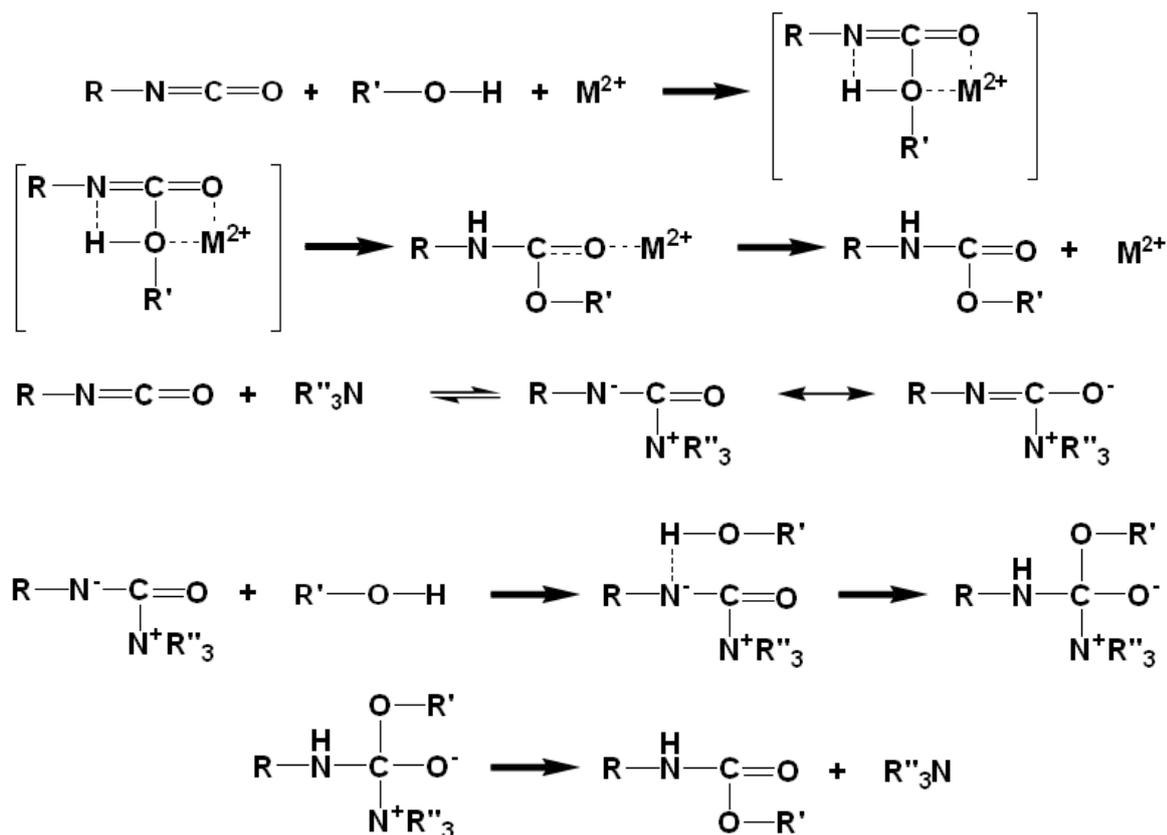


La vitesse s'exprime alors :

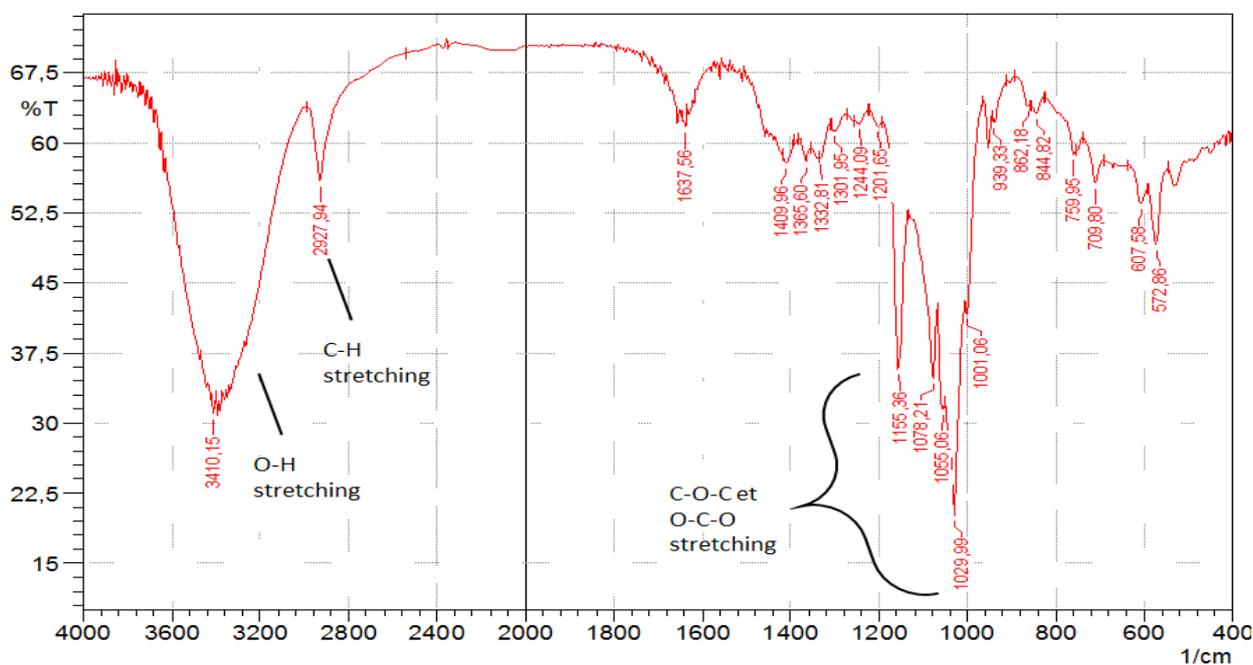
$$\begin{aligned}
 \frac{-d[\text{R}_1\text{NCO}]}{dt} &= \frac{k_1 k_3 [\text{R}_1\text{NCO}] [\text{R}_2\text{OH}]^2}{k_2 + k_3 [\text{R}_2\text{OH}]} \\
 \frac{-d[\text{R}_1\text{NCO}]}{dt} &= \frac{k_1' k_3' [\text{R}_1\text{NCO}] [\text{R}_2\text{OH}] [\text{R}_1\text{NHCOOR}_2]}{k_2' + k_3' [\text{R}_1\text{NHCOOR}_2]}
 \end{aligned}$$

Une simplification est possible pour certains cas. L'effet d'autocatalyse ne devient apparent qu'en milieu solvant et augmente avec la polarité du solvant. Il n'y a aucun effet de catalyse lorsque la synthèse est réalisée sans solvant. Les effets liés à la polarité du solvant modifient les constantes cinétiques. Il est possible de prendre également en compte l'action des acides et des bases [68]. Certains auteurs ont eu une bonne correspondance entre un modèle du second ordre sans effet autocatalytique jusqu'à une conversion de 80 %. Au-delà, le modèle dévie des résultats expérimentaux. Les oligomères commencent à réagir entre eux pour former de plus longues chaînes. Les effets d'autocatalyse et les réactions secondaires se font également plus présents [156].

Dans le cas des métaux et des amines tertiaires, la catalyse de la réaction peut être représentée comme suit [62]:

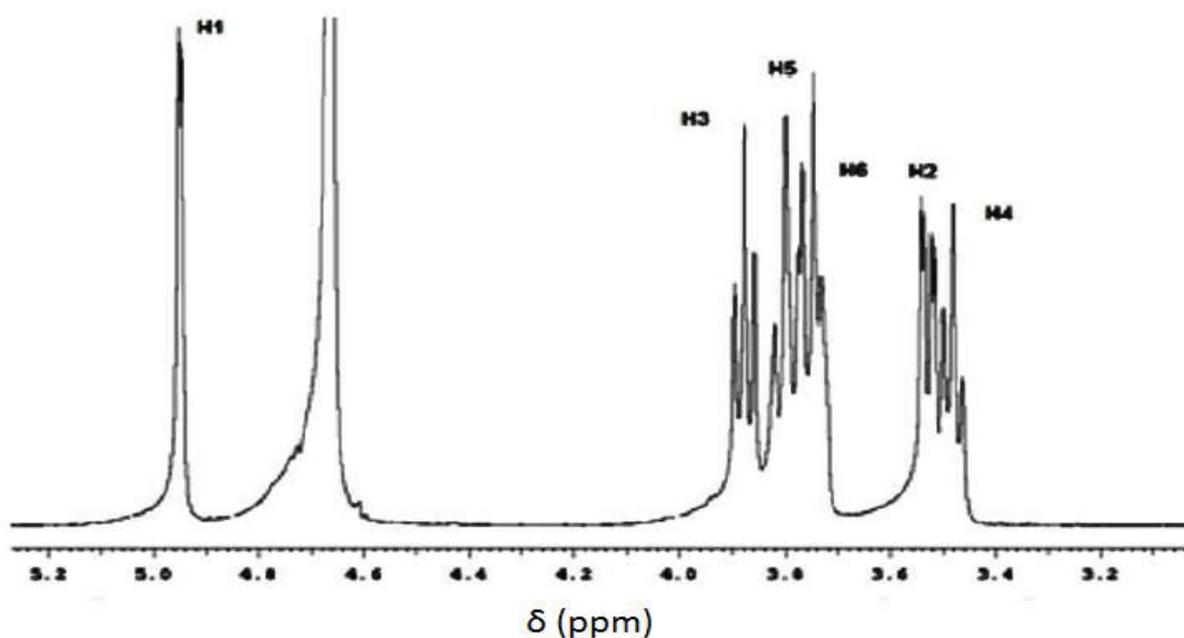


Annexe 1.7. Spectre FTIR de l' α -cyclodextrine (1)

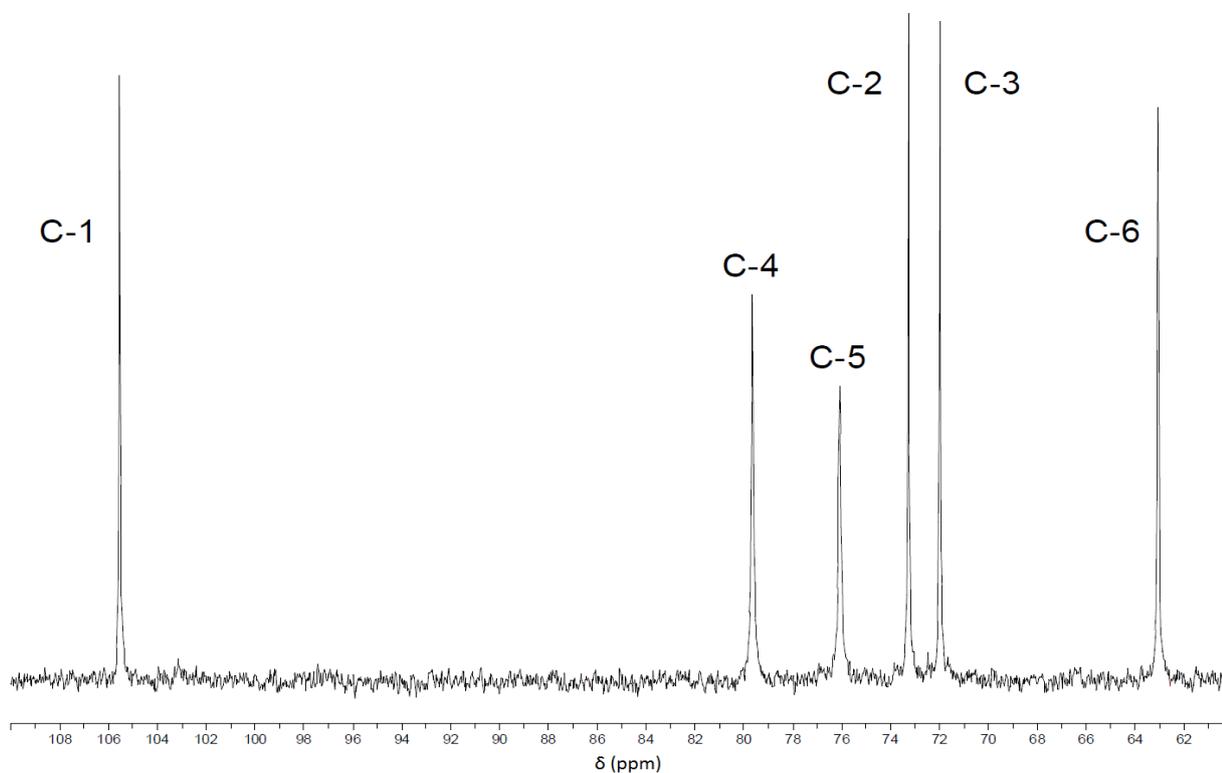


O-H : 3410 cm⁻¹; C-H : 2927 cm⁻¹; C-O-C, C-OH et O-C-O des CyD : 1155/1078/1055/1029 cm⁻¹

Annexe 1.8. Spectre RMN ^1H de l' α -cyclodextrine (1**) (D_2O , 500 MHz, 25°C) [157]**



Annexe 1.9. Spectre RMN ^{13}C de l' α -cyclodextrine (1**) (D_2O , 200 MHz, 25°C) [158]**



Chapitre 2

Matériels et méthodes

Sommaire

Table des figures.....	100
Introduction.....	101
I. Matériels.....	102
I.1. Cellule à volume variable.....	102
I.1.1. Description de l'installation.....	102
I.1.2. Protocole d'utilisation	103
I.2. Cellule de mesure UV/visible à volume fixe	103
I.2.1. Description de l'installation.....	103
I.2.2. Protocole d'utilisation	104
I.3. Réacteur autoclave de 100 mL	105
I.3.1. Description de l'installation.....	105
I.3.2. Protocole d'utilisation	106
II. Méthode d'analyse.....	106
II.1. Analyse spectroscopique infrarouge	106
II.1.1. Principe.....	106
II.1.2. Techniques d'analyse et appareillage	106
II.2. Spectrométrie de masse.....	107
II.2.1. Principe.....	107
II.2.2. Appareillage et méthode	110
II.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	110
II.3.1. Principe.....	110
II.3.2. Appareillage.....	110
II.4. Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	111
II.4.1. Principe.....	111
II.4.2. Appareillage et technique	111
II.5. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	112
II.5.1. Principe.....	112
II.5.2. Instrument et technique d'analyse	115

Table des figures

Figure 26. Schéma de la cellule à volume variable.....	102
Figure 27. Schéma de la cellule 2 fenêtres UV/visble de 10 mL.....	104
Figure 28. Schéma de l'installation du réacteur autoclave de 100 mL [152]	105
Figure 29. Schéma de principe de l'ionisation par électrospray	108
Figure 30. Schéma de la désorption/ionisation laser assistée par matrice : a) Schéma de la désorption/ionisation, b) Plaque de dépôt MALDI avec spots, c) image d'un spot par la caméra d'un spectromètre MALDI et son réticule de visée	108
Figure 31. Schéma de principe d'un analyseur TOF par une méthode linéaire (a) et par une méthode avec réflecteur (b).....	109

Introduction

La réalisation de la synthèse de matériaux polymériques à base de cyclodextrines en milieu liquide et dioxyde de carbone supercritique passe par l'utilisation d'équipements spéciaux et la mise en œuvre de différents protocoles de synthèses liés aux voies de polymérisations adoptées.

En première partie de ce chapitre se trouve un descriptif des différents équipements spéciaux haute pression adaptés à la synthèse en milieu $scCO_2$, comportant le schéma des installations, les caractéristiques des cellules de réaction ainsi que les protocoles d'utilisation.

Du point de vue analytique, différentes techniques ont été mises en œuvre pour caractériser les produits et polymères synthétisés. Les analyses par spectroscopie infrarouge, Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et spectrométrie de masse permettent la détermination de la structure des composés synthétisés, l'effectivité des réactions menées par suivi des bandes caractéristiques liées. Pour l'analyse des polymères, la spectroscopie infrarouge et RMN permettent de déterminer la conversion des monomères en polymère par suivi de bandes caractéristiques ainsi que l'élucidation de la structure. L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et la spectrométrie de masse fournissent les informations quant aux masses molaires des polymères obtenus. Enfin, une analyse par thermogravimétrie teste la résistance du matériau à la température. L'ensemble de ces techniques, les conditions des analyses et l'appareillage sont décrits dans la seconde partie de ce chapitre.

I. Matériels

Trois différents réacteurs sous autoclave ont été utilisés pour réaliser les essais en milieu dioxyde de carbone supercritique, une cellule à volume variable (1,7 à 12 mL) avec fenêtre en saphir pour observation, une cellule à volume fixe de 10 mL et muni de deux fenêtres en saphir pour des mesures d'absorption UV/visible et un réacteur autoclave de 100 mL. Ces équipements sont les mêmes qu'utilisés par Scondo [152].

I.1. Cellule à volume variable

I.1.1. Description de l'installation

La cellule à volume variable est une cellule comportant un piston manuel permettant de varier son volume ou la pression selon son utilisation. Elle est alimentée par une bouteille de CO₂ comprimé et muni d'une double enveloppe pour thermostatier l'enceinte. L'agitation est réalisée à l'aide d'un barreau aimanté. Enfin une fenêtre en saphir permet de réaliser des observations visuelles du contenu de la cellule (Figure 26).

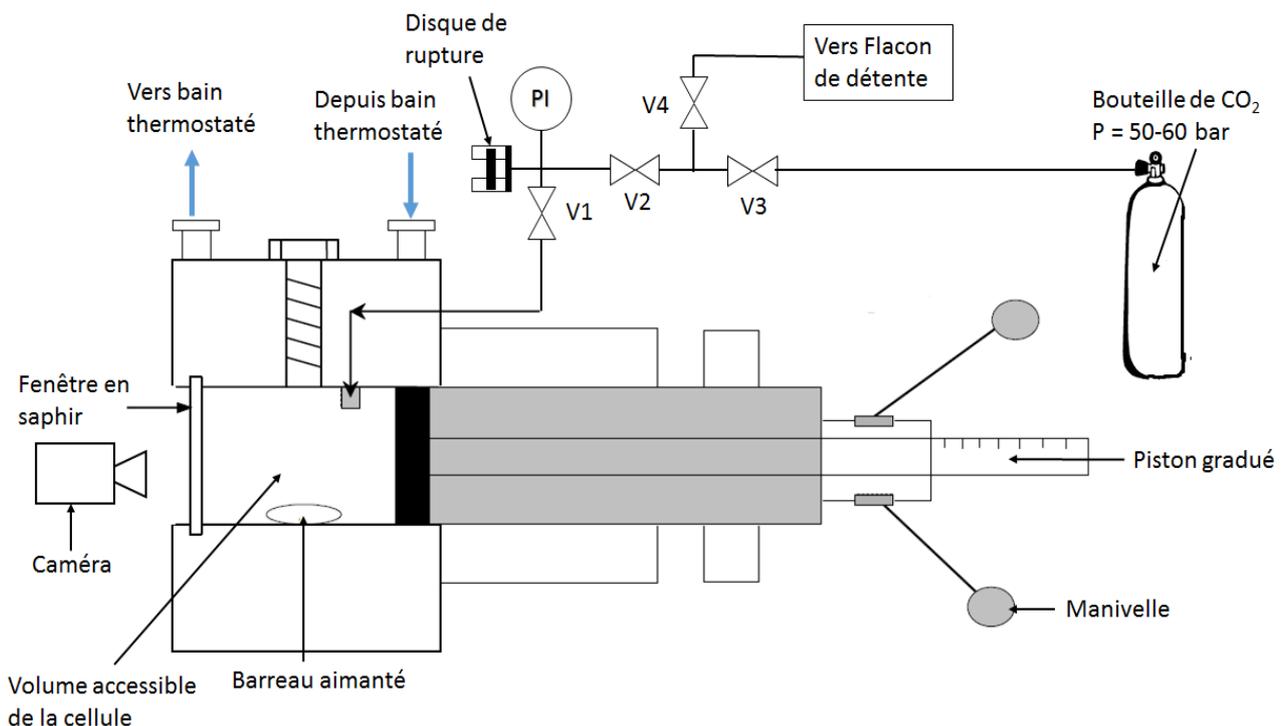


Figure 26. Schéma de la cellule à volume variable

La cellule à volume variable est une cellule fabriquée par Top Industrie, d'un volume variant de 1,7 mL à 12 mL à l'aide d'un piston manuel, de température maximale d'utilisation de 150°C et d'une pression maximale d'utilisation de 70 MPa. La température est contrôlée à l'aide d'un bain d'huile thermostaté Julabo F25 à $\pm 0,5^\circ\text{C}$. La pression est mesurée à l'aide d'un capteur Top Industrie 0-1000 bar N°23, d'une précision de ± 1 bar.

I.1.2. Protocole d'utilisation

Toutes vannes fermées, l'ensemble des composés nécessaires à la manipulation et le barreau aimanté sont introduits et le réacteur fermé. La température est alors abaissée à 0°C.

Pour une mesure à volume constant, le piston est placé dans la position correspondant au volume souhaité. Vanne V4 fermée, du CO₂ est introduit lentement dans la cellule en ouvrant successivement la bouteille, V3, puis V2 et enfin V1. Après le remplissage, la bouteille, V3 et V2 sont fermées. La température est alors portée à la température de l'essai, la pression étant autogène. L'agitation est alors lancée.

Pour une mesure à pression variable, le piston est placé proche de sa position correspondant au volume maximal. Vanne V4 fermée, du CO₂ est introduit lentement dans la cellule en ouvrant successivement la bouteille, V3, puis V2 et enfin V1. Après le remplissage, la bouteille, V3 et V2 sont fermées. La température est alors portée à la température de l'essai. L'agitation est alors lancée. Le piston est finalement manœuvré pour comprimer le milieu et atteindre la pression désirée.

En fin de réaction, l'agitation est arrêtée et la température ramenée à l'ambiante. Le milieu est ensuite décomprimé en plaçant le piston proche de la position correspondant au volume maximal. Le milieu est enfin lentement détendu à la pression atmosphérique en ouvrant V2 puis V4. Le produit est alors récupéré (solide ou dissout dans un solvant adéquat). Un dernier lavage à l'éthanol est effectué pour enlever toutes traces de solvant éventuelles. La vanne V3 est alors ouverte pour détendre le gaz contenu dans les lignes.

I.2. Cellule de mesure UV/visible à volume fixe

I.2.1. Description de l'installation

La cellule de mesure UV/visible à volume fixe est une cellule de 10 mL, thermostatée par un bain d'huile. Un piston manuel placé en amont d'un clapet anti-retour permet de pomper le CO₂ dans la cellule. Ce piston est muni d'une double enveloppe et thermostaté à 0°C par un second bain d'huile afin de liquéfier le CO₂ (Figure 27).

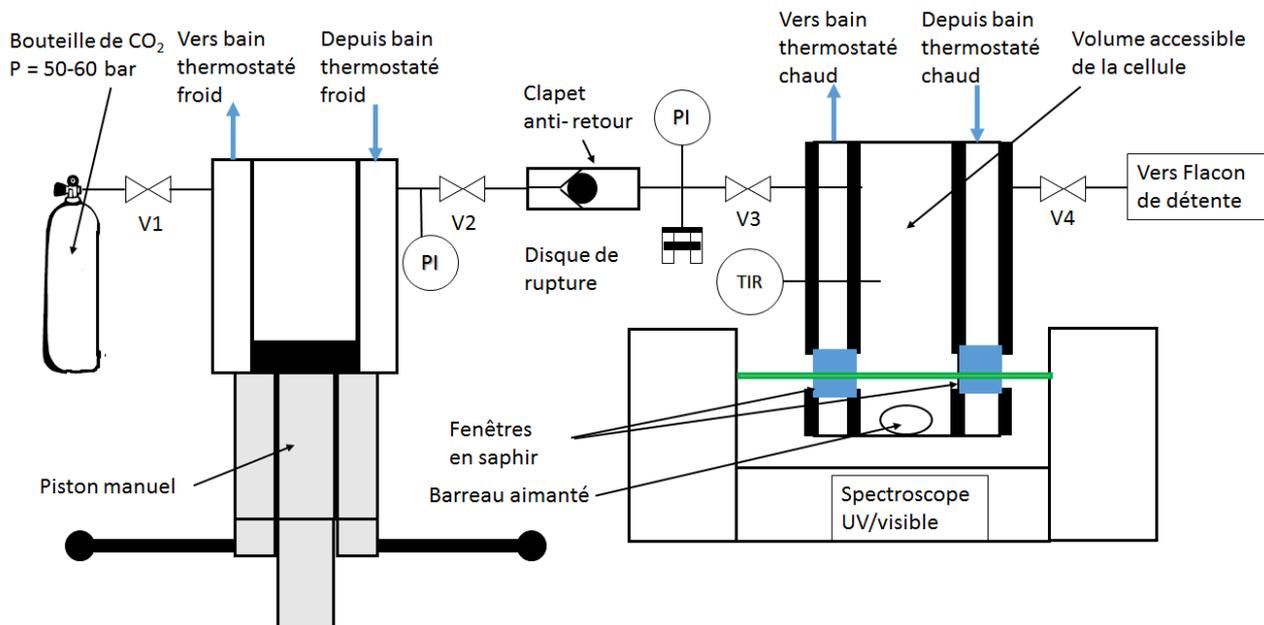


Figure 27. Schéma de la cellule 2 fenêtres UV/visible de 10 mL

La cellule est une cellule fabriquée par Top Industrie, d'un volume de 10 mL (HxD : 65x14 mm, pas optique : 14 mm) muni d'un piston manuel thermostaté pour son remplissage, de température maximale d'utilisation de 250°C et d'une pression maximale d'utilisation de 100 MPa. Deux bains d'huile Huber permettent de contrôler séparément la température de la cellule et du piston avec une précision de $\pm 0,5^\circ\text{C}$. La pression est mesurée à l'aide d'un capteur Top Industrie 0-1000 bar N°23, d'une précision de ± 1 bar. Un manomètre à aiguille 0-1000 bar de Top industrie permet de mesurer la pression à l'intérieur du piston. Un spectromètre UV/visible HP 8453 UV- visible, dont les précisions sont de 0,5 nm et 0,01 en absorbance, et dont la gamme de longueur d'onde varie de 190 à 800 nm (tube à décharge au deutérium pour le domaine 190-400 nm et lampe à filament de tungstène pour le domaine 400-800 nm) permet d'effectuer des mesures d'absorption in-situ.

I.2.2. Protocole d'utilisation

Toutes vannes fermées, l'ensemble des composés nécessaires à la manipulation et le barreau aimanté sont introduits et la cellule fermée. La température du piston est alors abaissée à 0°C et celle de la cellule à la température de l'essai. L'installation est alors mise sous pression à la pression bouteille en ouvrant dans l'ordre la bouteille de CO₂, V1, puis V2 et enfin V3. Après fermeture de V2, le piston est desserré jusqu'à son maximum et rempli de CO₂ liquide. V1 est fermée et V2 ouverte. La pression dans la cellule est alors augmentée à l'aide du piston pour atteindre la pression de consigne. Si un piston ne suffit pas, la procédure de remplissage du piston puis d'introduction du CO₂ dans le réacteur est répétée autant de fois que nécessaire. V2 est fermé et l'agitation lancée. En fin d'expérience, la bouteille est fermée, l'agitation arrêtée et la température de la cellule est ramenée à l'ambiante. La cellule est alors lentement décomprimée en ouvrant V4. A pression atmosphérique, la cellule est ouverte et les produits récupérés (solides ou dissouts dans un solvant adéquat). Un dernier lavage à l'éthanol est effectué pour enlever

toutes traces de solvant éventuelles. Le piston est alors desserré, le bain froid coupé. L'ensemble des lignes sont alors lentement détendues en ouvrant V2 puis V1.

I.3. Réacteur autoclave de 100 mL.

I.3.1. Description de l'installation

Le réacteur autoclave de 100 mL se compose en plus de l'autoclave, d'un séparateur cyclone en sortie pour la récupération de produits entraînés. Il est alimenté par une pompe à membrane placée entre un échangeur froid (pour liquéfier le CO₂ comprimé issu de la bouteille) et un échangeur chaud afin de réchauffer jusqu'à la température désirée le CO₂ comprimé. Un régulateur de pression est relié à la pompe pour des essais avec un flux de CO₂ traversant (extraction par exemple). Le réacteur est également thermostaté par double enveloppe. L'agitation est réalisée par un agitateur à entraînement magnétique 0-1400 tr/min. Un débitmètre massique à force de Coriolis permet de mesurer la masse de CO₂ utilisé. Enfin une boucle d'échantillonnage de 1mL permet d'effectuer des prélèvements à l'intérieur du réacteur (Figure 28).

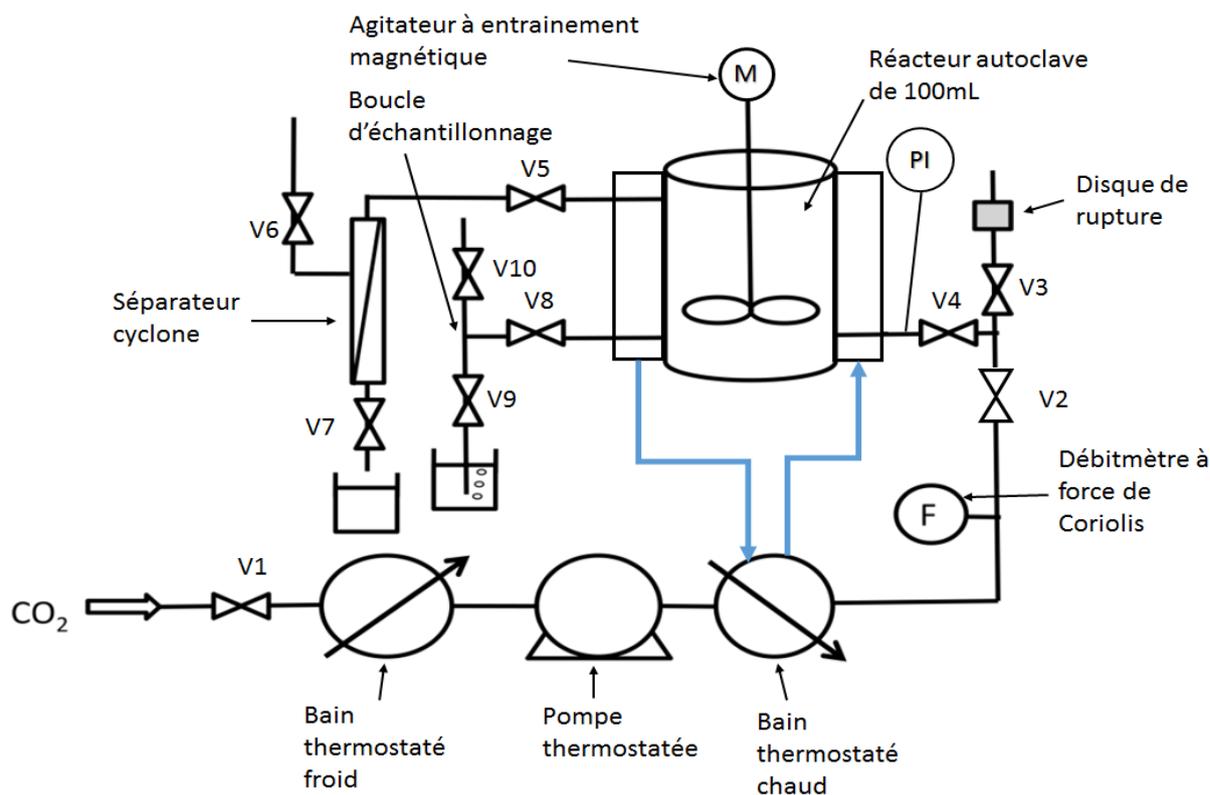


Figure 28. Schéma de l'installation du réacteur autoclave de 100 mL [152]

Le réacteur autoclave de 100 mL (HxD : 80x40 mm) a été fourni par Top industrie, d'une température maximale d'utilisation de 80°C et d'une pression maximal d'utilisation de 250 bar. La pompe à membrane est de marque LEWA, modèle EK-M-210V1. La mesure et la régulation de la pression sur action de la pompe sont assurées par un module de régulation fourni par Séparex. Le débitmètre massique à force de Coriolis est un Rhéonik REH 07 d'une précision de 0,1 g. Un bain à eau, Julabo, assure la régulation de la température dans la double enveloppe à 0,1°C près.

I.3.2. Protocole d'utilisation

Le bain thermostaté froid à éthanol est mis en condition à 0°C. Toutes vannes fermées, les réactifs de l'expérience sont introduits dans le réacteur qui est ensuite fermé. La pression du réacteur est alors passée à une valeur comprise entre 20 bar et la pression bouteille en ouvrant successivement la bouteille, V1, V2, V3, V4. La température du réacteur est réglée à sa valeur de consigne à l'aide du bain chaud. La pression est ensuite portée à sa valeur consigne par action de la régulation de pression sur la pompe. L'agitation est lancée. Pour un essai en réacteur fermé sans prélèvement, la bouteille, V1 et V2 sont fermées et la régulation de pression éteinte. La prise d'un échantillon se déroule en ouvrant lentement V8. La vanne est laissée ouverte le temps que la pression soit revenue à sa valeur de consigne et stabilisée. V8 est ensuite fermée et la boucle lentement décomprimée dans le flacon de prélèvement en ouvrant V9. La boucle est rincée à l'aide d'un solvant adéquat par introduction du solvant de rinçage depuis l'amont de V10. La boucle est ensuite lentement purgée à l'air et les vannes V10 et V9 sont refermées. En fin de réaction, la bouteille, V1 et V2 sont fermées, l'agitation arrêtée et la température du réacteur ramenée à l'ambiante. Le réacteur est alors lentement décomprimé en ouvrant V6 puis V5. A pression atmosphérique, le réacteur est ouvert et les produits récupérés (solides ou dissouts dans un solvant adéquat). Un dernier lavage à l'éthanol est effectué pour enlever toutes traces de solvant éventuelles. Les bains sont arrêtés et les lignes décomprimées en ouvrant V1 et V2. Le cyclone est ouvert et rincé le cas échéant dans un solvant adéquat puis à l'éthanol.

II. Méthode d'analyse

II.1. Analyse spectroscopique infrarouge

II.1.1. Principe

Le principe de la spectroscopie infrarouge est résumé par Larkin [159] dans son livre. Elle se base sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par certaines structures au sein des molécules composant l'échantillon placé sur le trajet du faisceau infrarouge. La gamme de fréquences utilisée est celle du moyen infrarouge correspondant à des nombres d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} .

II.1.2. Techniques d'analyse et appareillage

Deux techniques ont été employées pour obtenir les spectres infrarouges des composés étudiés, la spectroscopie infrarouge en transmission sur pastille de KBr et la spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée (ATR-IR). Comme le décrit Larkin [159], la spectroscopie par transmission consiste à placer l'échantillon sur le trajet d'un faisceau infrarouge, entre la source et le détecteur. Le spectre en nombre d'onde du rapport entre l'intensité lumineuse détecté avec l'échantillon et sans ($I(\lambda)/I_0(\lambda)$), en pourcent) donne un spectre en transmittance (T%). Il peut être converti en spectre en absorbance par :

$$A = -\log(T\%/100) \quad (\text{Eq.8})$$

Le faisceau traversant l'échantillon, si celui-ci est trop concentré en composés absorbants ou d'une longueur trop importante, l'intensité à certaines longueurs d'onde peut être totalement absorbée, ne donnant que du bruit de fond à ces longueurs d'onde. Il convient alors de diluer l'échantillon ou de réduire son épaisseur. Une solution pour les solides est de réaliser une solution solide du composé dans du bromure de potassium (KBr) par broyage fin et de le compresser en pastille d'épaisseur de l'ordre de 0,1 à 1 mm. L'avantage du KBr est d'être transparent, c'est-à-dire qu'il n'absorbe pas, sur la plage de nombres d'onde étudiée, 400-4 000 cm^{-1} . Il faut cependant que le composé soit inerte vis-à-vis du sel. La spectroscopie par ATR consiste à faire passer le faisceau à travers un matériau de fort indice de réfraction (germanium, sélénure de zinc ou diamant) avec un angle d'incidence entraînant une réflexion totale. Cependant, la réflexion n'est pas totale. Une onde évanescente est créée à l'interface cristal réflecteur/composé. Cette onde pénètre l'échantillon sur une dizaine de microns et diminue l'intensité lumineuse réfléchi, plus particulièrement au niveau des bandes d'absorption des composés présents dans l'échantillon. Le faisceau réfléchi comporte ainsi des bandes d'absorption infrarouge dues à l'échantillon et voit son intensité lumineuse atténuée. Le faisceau peut être réfléchi une ou plusieurs fois selon l'appareillage. Cette technique présente l'avantage de ne pénétrer que peu le composé à analyser, ce qui entraîne une faible absorbance due au composé et est donc plus adaptée à l'analyse de liquides et de solides (si l'on peut facilement les broyer). L'inconvénient est la perte d'intensité importante due à l'absorption même du cristal. De plus une différence sur l'intensité d'absorption de certaines bandes ainsi que leur position peuvent être observées.

L'appareillage infrarouge est un spectromètre infrarouge Shimadzu IR-Affinity-1 à Transformée de Fourier muni selon les conditions d'un support pour pastille ou de l'accessoire ATR dédié. Le spectre est acquis sur 64 scans à une résolution de 4 cm^{-1} . La transformée de Fourier est réalisée avec une apodisation de Happ-Genzel.

II.2. Spectrométrie de masse

II.2.1. Principe

Comme décrit par de Hoffmann [160], la spectrométrie de masse (MS) est une technique analytique visant à déterminer les espèces présentes dans un échantillon selon le critère de leur masse. La séparation de ces espèces se fait selon leur masse et leur charge. La première étape pour analyser un échantillon consiste donc à ioniser les composés que l'on souhaite analyser. Deux techniques ont été principalement utilisées pour l'analyse des produits synthétisés dans ce manuscrit, l'ionisation par électrospray (ESI) et la désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI). La première technique permet d'ioniser facilement sous forme d'adduits des molécules solubles telles que les composés non polymériques décrits dans les synthèses. La seconde méthode est, quant à elle, adaptée à ioniser également sous forme

d'adduits, l'ensemble des produits décrits dans ce manuscrit, en particulier les composés polymériques dont les masses molaires importantes peuvent poser problème en ESI. L'ionisation par électrospray (Figure 29) consiste à nébuliser l'échantillon dissout dans un solvant par un gaz. Le nébuliseur est soumis à un fort voltage, ce qui crée des charges dans les minuscules gouttelettes du spray. Les gouttelettes sont ensuite évaporées, ne laissant que les produits non-volatils sous une forme ionisée, qui sont alors envoyés vers l'optique de transfert pour la séparation des différentes masses.

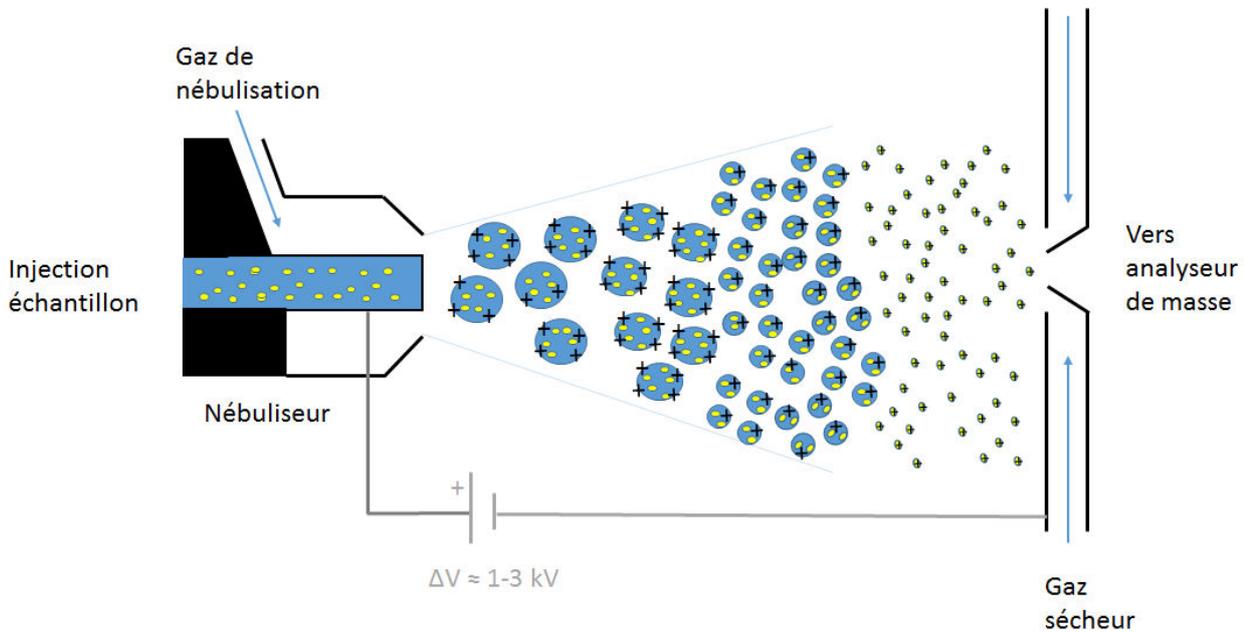


Figure 29. Schéma de principe de l'ionisation par électrospray

La technique MALDI consiste à réaliser un dépôt sur une plaque métallique d'un co-cristal entre l'échantillon à analyser et une matrice. Dans la chambre d'ionisation sous vide, un laser d'intensité modulable est pointé sur le spot, ce qui le vaporise dans la chambre. Le rôle de la matrice est d'absorber l'énergie du laser, protégeant ainsi les composés à analyser et d'ioniser ensuite les composés de manière plus douce en se désexcitant (Figure 30).

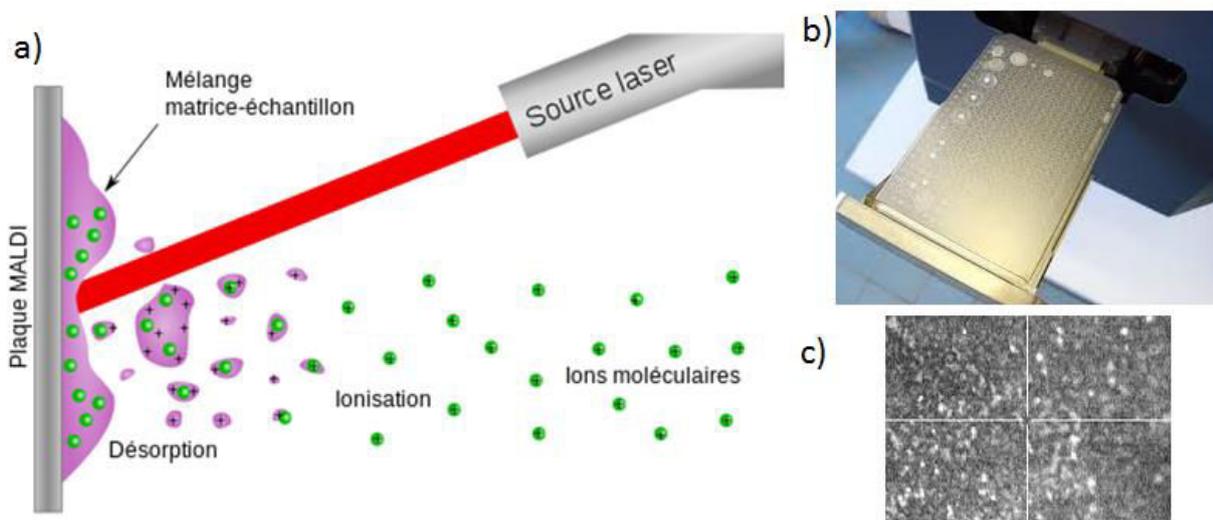


Figure 30. Schéma de la désorption/ionisation laser assistée par matrice : a) Schéma de la désorption/ionisation, b) Plaque de dépôt MALDI avec spots, c) image d'un spot par la caméra d'un spectromètre MALDI et son réticule de visée

Chapitre 2: Matériels et méthodes

Ces deux techniques d'ionisation, dans le cas d'ionisation positive, produisent principalement des adduits avec des cations (H^+ , Li^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+) selon les conditions de préparation. L'ionisation par électrospray produit également des ions moléculaire M^{+} et entraîner la fragmentation des ions, créant de nouveaux ions de masse plus faible, des radicaux libres ou encore des espèces neutres stables. Des ions plurichargés sont également créés. De son côté, la technique MALDI n'a tendance à former que des adduits monochargés et à relativement peu, voire pas, fragmenter les espèces.

Une fois les ions créés, un analyseur temps de vol (Time Of Flight TOF) sépare les ions selon leur masse et leur charge (Figure 31). Le principe est d'accélérer les ions à l'aide d'un champ électrique (produit par exemple par un quadripôle comme décrit par de Hoffmann [160]) Un étalonnage est réalisé par des standards de calibration pour convertir les temps de vol en m/z . L'analyseur a été utilisé à la fois en mode linéaire et en mode avec réflecteur (Figure 31) afin d'adapter la méthode aux différents produits analysés. L'ensemble des paramètres (tension appliquée aux différents éléments, utilisation d'un réflecteur, cut-off, gamme de m/z , ...) constitue une méthode d'analyse.

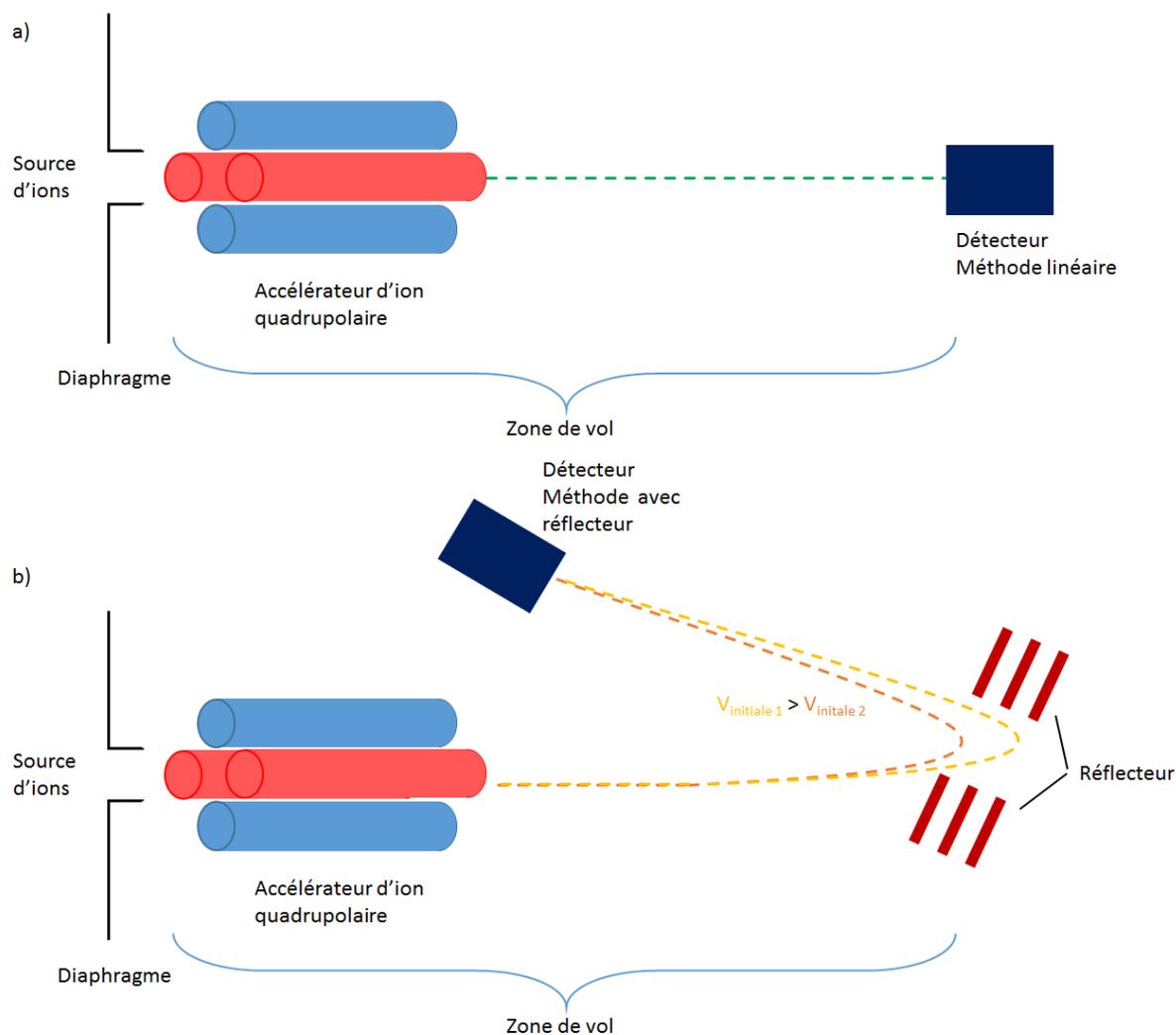


Figure 31. Schéma de principe d'un analyseur TOF par une méthode linéaire (a) et par une méthode avec réflecteur (b)

II.2.2. Appareillage et méthode

Deux appareils ont été utilisés pour réaliser les analyses par spectrométrie de masse des composés synthétisés. Le premier est un spectromètre haute résolution ESI-MS Bruker® Micro QTOF utilisé pour l'analyse de composés par injection directe en MS, MS-MS et comme détecteur de masse lors d'analyse LC-MS. Le second est un spectromètre MALDI-TOF Bruker® Daltonics Ultraflex II. Les matrices utilisées sont l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (DHB) et l'acide sinapinique (SA) en raison de la bonne réponse de la première avec les composés à base de CyD à la suite de plusieurs essais sur les composés **(1)** à **(6)** et de la bonne réponse du second en général avec les composés à haut poids moléculaire. Trois jeux de paramètres (liés à l'appareil : tensions, fréquence de tir du laser, ...) constituant chacun une méthode d'analyse ont été utilisés lors des analyses sur le spectromètre MALDI-TOF :

- Méthode RPPepmix : méthode d'analyse d'ions positifs avec réflecteur, adaptée pour des valeurs de m/z entre 1 000 et 6 000, enregistrant les données de m/z entre 0 et 7 500
- Méthode LP 12 kDa : méthode d'analyse linéaire d'ions positifs, adaptée pour des valeurs de m/z entre 1 000 et 20 000, enregistrant les données de m/z entre 1 000 et 37 000
- Méthode LP 66 kDa : méthode d'analyse linéaire d'ions positifs, adaptée pour des valeurs de m/z entre 15 000 et 80 000, enregistrant les données de m/z entre 10 000 et 100 000. Le cut-off à 10 000 permet d'obtenir une meilleure sensibilité sur les m/z supérieurs en évitant l'écrasement du spectre par la forte intensité des m/z inférieurs à 10 000.

II.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

II.3.1. Principe

Dans son livre, Sepe [161] résume la technique d'analyse thermogravimétrique et son application aux matériaux polymères. Il s'agit de la mesure des changements de masse et de la vitesse des changements de masse d'un matériau selon l'évolution de la température, la durée d'exposition à une température sous une atmosphère contrôlée qui peut entrer en interaction avec le matériau. Dans le cas de l'étude de polymères, la principale utilisation de l'ATG réalisés au cours des travaux présentés dans ce manuscrit est la détermination de la stabilité de matériau à la température et leur voie de décomposition. Pour ce faire, un échantillon du matériau à tester est placé dans la chambre d'analyse. L'atmosphère est alors placée sous vide poussé. Un profil de montée en température est appliqué afin d'observer les pertes de masse de l'échantillon dues à la décomposition de celui-ci. L'appareillage maintient le vide en éliminant les produits de dégradation suffisamment volatils. L'analyse de la perte de masse permet de déduire quelle partie du matériau s'est dégradée en raison de la température.

II.3.2. Appareillage

L'appareil est un TGA/DSC 1 STAR_e System de marque Metler Toledo.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Masse initiale : 7,22 mg
- Masse finale : 1,153 mg
- Gamme de température : 30-900°C
- Rampe de température : 5°C/min
- Débit d'azote : 50 mL/min

II.4. Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN)

II.4.1. Principe

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire RMN, décrit par Cowan [162], est lié à l'existence de moment magnétique nucléaire (induit par un moment cinétique de spin nucléaire non nul) au sein des noyaux atomiques et, selon une approche mécanique de la rotation de ceux-ci lors de l'application d'un champ magnétique autour l'axe de ce champ à une fréquence appelé fréquence de Larmor. Une approche quantique du phénomène décrit l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par les nucléons des noyaux, permettant une transition entre deux niveaux d'énergie. Sous l'action d'un champ magnétique, ses niveaux d'énergie ne sont en effet plus dégénérés, c'est l'effet Zeeman. La fréquence du photon absorbé est alors également celle de Larmor. L'environnement électronique de chaque noyau au sein d'une molécule modifie légèrement le champ local perçu par celui-ci et donc sa fréquence de Larmor. On définit alors le déplacement chimique δ (en ppm) pour chacun de ses atomes.

$$\delta = \frac{\nu_{local} - \nu_{ref}}{\nu_0} 10^6 \quad (\text{Eq.9})$$

Où ν_{ref} est la fréquence de résonance du noyau d'une molécule choisie comme référence pour le noyau étudié (par exemple le tétraméthylsilane pour l'étude de ^1H , ^{13}C , ^{29}Si).

Le phénomène de couplage dipolaire indirect entre les noyaux entraîne un éclatement dipolaire pour les deux noyaux concernés par le couplage, dédoublant la fréquence de résonance de chacun des noyaux selon une constante de couplage dont la valeur est liée à ces noyaux. Les couplages multiples dédoublent ces fréquences autant de fois qu'il existe de couplages entraînant l'apparition de multiplet sur le spectre au lieu d'un seul pic de résonance.

II.4.2. Appareillage et technique

Les spectres RMN ^1H à 400 MHz et ^{13}C à 100 MHz ont été enregistrés sur un spectromètre RMN à transformée de Fourier Bruker® DRX-400. Les solvants deutérés pour l'analyse ont été adaptés en fonction de la solubilité des molécules (CDCl_3 , D_2O et DMSO-d_6). L'ensemble des spectres a été réalisé à température ambiante, soit 25°C. La méthode employée est une méthode programmée pour l'analyse

RMN de routine au sein du laboratoire et n'a donc pas été optimisée par rapport aux produits analysés. Les concentrations employées sont de l'ordre de 5 mg/600 µL pour l'analyse en RMN ¹H et de 50 mg/600 µL.

II.5. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

II.5.1. Principe

Tel que le décrit Wu dans son livre [163], une analyse par chromatographie d'exclusion stérique, comme toute chromatographie, est une analyse visant à séparer les différents constituants d'un échantillon, placé dans un éluant, selon son affinité avec un tiers-corps, généralement un support statique maintenu dans une colonne dans laquelle circule l'éluant. Un système de détection adapté est placé en sortie de colonne afin d'identifier et/ou de quantifier l'ensemble des substances présentes dans l'échantillon. La SEC a pour principe de séparation la taille hydrodynamique des composés.

La séparation chromatographique est basée sur l'équilibre qui s'établit pour un composé A donné entre son activité dans une phase (mobile) et celle au sein de la seconde phase (stationnaire). Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre.

$$A_{mobile} \rightleftharpoons A_{stationnaire} \text{ avec } K = \frac{a_{stationnaire}}{a_{mobile}} \quad \text{(Eq.10)}$$

Les différences entre les constantes d'équilibre de chacun des composés régissent la séparation et déterminent leur ordre d'éluion. Plus un composé a une activité importante dans la phase stationnaire par rapport à celle dans la phase mobile, plus il passe de temps au sein de cette phase et donc ne progresse pas dans la colonne. Son temps d'éluion augmente alors par rapport au temps mis par la phase éluante pour traverser la colonne.

La constante d'équilibre peut être reliée à l'enthalpie libre de Gibbs qui décrit les interactions du composé avec les deux phases.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad \text{(Eq.11)}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad \text{(Eq.12)}$$

Où ΔH^0 est la différence d'enthalpie et ΔS^0 celle d'entropie entre les phases en présence du composé.

Dans le cas d'une chromatographie classique LC (partition, adsorption, échange d'ion, ...), la base de la séparation est l'établissement d'interactions importantes entre la phase stationnaire et les composés à séparer (liaison hydrogène, force de Van der Waals, ...), qui sont des phénomènes énergétiques et jouent sur le terme enthalpique de la constante d'équilibre. La variation d'enthalpie étant négative, la valeur de la constante d'équilibre est supérieure à 1. Cela implique que tout soluté qui interagit avec la phase stationnaire sera élué après le front du solvant d'injection.

Dans le cas d'une SEC, on cherche à séparer les molécules selon leur taille hydrodynamique. Pour ce faire la phase stationnaire est choisie de sorte à influencer le terme entropique de l'enthalpie libre par l'intermédiaire de pores de tailles calibrés, avec le moins possible d'interaction entraînant une variation d'enthalpie. La constante d'équilibre peut être approximée par :

$$K_{SEC} = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \quad (\text{Eq.13})$$

En effet, l'entropie est une mesure du désordre par la loi de Boltzmann :

$$S = k_b \ln \Omega \quad (\text{Eq.14})$$

Ω représente l'ensemble des états équiprobables que peut occuper la molécule au sein du pore, ce qui revient à dire le nombre de molécules de soluté que pourrait contenir un pore de la phase stationnaire. Si la molécule a une taille plus importante que celle des pores, il n'y a pas d'équilibre qui se met en place. La molécule sort au temps mort de la colonne, entraîné par la phase éluante. Le volume d'élution correspondant, noté V_0 , représente le volume interstitiel de la colonne. A mesure que la taille du soluté diminue (en étant inférieure à celle des pores), le nombre d'états probables au sein du pore augmente. L'entropie augmente jusqu'à un point où la taille de la molécule sera tellement petite devant celle du pore que celle-ci ne ressentira aucune différence entre être dissoute dans la phase mobile entourée par les molécules d'éluant et être dissoute au sein du volume du pore au milieu des molécules d'éluant présentes également dans le pore. Il n'y aura aucune différence entre l'entropie des deux phases, donnant une valeur de la constante d'équilibre de 1, comme celle du front du solvant d'injection. Le volume d'élution correspondant, noté V_t représente la somme des volumes interstitiel et total des pores de la phase stationnaire. Ce domaine de volume de rétention représente le domaine de tailles de molécule entre lesquelles une séparation est possible. Entre ces deux tailles, le nombre de positions probables dans le volume du pore étant moins important que dans le liquide de la phase mobile, la différence d'entropie entre les deux phases est négative. La valeur de la constante d'équilibre est alors inférieure à 1. Il est également possible de remarquer que l'analyse SEC semble indépendante de la température au vue de l'expression de la constante d'équilibre. Cependant la température intervient dans la densité et la viscosité de la phase éluante ou encore dans les phénomènes de gonflement. Il est donc nécessaire comme en LC classique de contrôler la température lors des analyses.

Le système de détection permet d'obtenir les données caractéristiques du polymère. Deux détecteurs sont nécessaires. Le premier est un détecteur qui quantifie les solutés qui le traverse, généralement un détecteur d'indice de réfraction (DRI). Le second détecteur, un détecteur à diffusion de lumière multiangles (MALS), permet de relier les intensités diffusées par le soluté à différents angles à ses caractéristiques de taille. Wyatt [164] résume la théorie de la diffusion de lumière appliquée à l'analyse SEC pour déterminer les caractéristiques d'un polymère en se basant sur la théorie développée par Zimm et Debye.

$$\frac{R_{\theta}}{K^*C} = M_w P(\vartheta) (1 - 2A_2 M_w P(\vartheta) C) \quad (\text{Eq.15})$$

$$\text{avec } K^* = \frac{4\pi^2 n^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{dn}{dC} \right)^2 \quad (\text{Eq.16})$$

Où R_{θ} est le ratio de Rayleigh d'excès de lumière diffusée à l'angle θ considéré, mesuré par le MALS ; M_w la masse molaire de l'objet diffusant (en poids si polydisperse) ; C la concentration massique, mesuré par le DRI, A_2 le second coefficient du Viriel ; n l'indice de réfraction du solvant ; λ_0 la longueur d'onde du faisceau laser incident dans le vide ; dn/dC le paramètre décrivant la variation de l'indice de réfraction par rapport à la variation de concentration, paramètre nécessaire.

$P(\theta)$ est un facteur lié à la forme de l'objet influençant la lumière diffusée pour un angle θ donné. Pour des angles faibles, il peut être approximé par :

$$P(\vartheta) = 1 - \frac{16\pi^2 n^2}{3\lambda_0^2} \sin^2 \left(\frac{\vartheta}{2} \right) \langle r_g^2 \rangle \quad (\text{Eq.17})$$

Où $\langle r_g^2 \rangle$ est le rayon de giration des objets diffusants.

Il est important de veiller à travailler en solution diluée pour limiter l'importance de terme d'ordre supérieur en C négligés. Une régression non linéaire à concentration nulle des données obtenues aux différents angles selon le digramme de Zimm permet de trouver la masse molaire des éléments diffusant.

Dans le cas d'une analyse chromatographique d'exclusion stérique, la masse molaire et la concentration des objets traversant les cellules de mesure des détecteurs après passage dans une colonne varient continuellement. Les données caractéristiques du polymère sont alors calculées en délimitant sur le chromatogramme la zone à prendre en compte pour le calcul. Cette zone est découpée en un grand nombre de tranches. Chaque tranche possède alors une concentration faible comme le nécessite les hypothèses de la théorie. De plus il est considéré que sur une tranche suffisamment petite, il n'y a pas de dispersion de masses molaires, ou du moins que les écarts entre les différentes masses molaires constituant l'ensemble des objets sortant dans la tranche sont suffisamment faibles pour être négligés ($M = M_n = M_w$). On obtient alors après calcul pour chaque tranche i de masse molaire M_i et de concentration C_i :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum C_i}{\sum \frac{C_i}{M_i}}, \text{ masse molaire moyenne en nombre du polymère} \quad (\text{Eq.18})$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i}, \text{ masse molaire moyenne en masse du polymère} \quad (\text{Eq.19})$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum C_i M_i^2}{\sum C_i M_i}, \text{ masse molaire moyenne en z du polymère} \quad (\text{Eq.20})$$

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle_n} = \sqrt{\frac{\sum \langle r_g^2 \rangle_i \frac{C_i}{M_i}}{\sum \frac{C_i}{M_i}}}, \text{ rayon moyen en nombre du polymère} \quad (\text{Eq.21})$$

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle_w} = \sqrt{\frac{\sum \langle r_g^2 \rangle_i C_i}{\sum C_i}}, \text{ rayon moyen en masse du polymère} \quad (\text{Eq.22})$$

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle_z} = \sqrt{\frac{\sum \langle r_g^2 \rangle_i C_i M_i}{\sum C_i M_i}}, \text{ rayon moyen en z du polymère} \quad (\text{Eq.23})$$

II.5.2. Instrument et technique d'analyse

Le choix de l'éluant est important, puisqu'il doit garantir la solubilité du polymère tout en empêchant les interactions entre la phase stationnaire et le polymère. Pour les polymères synthétisés dans ce manuscrit, le solvant choisi fut le tétrahydrofurane. Du polymère est mis en solution dans le solvant d'éluant et agité longuement. La solution de polymère est filtrée afin d'éliminer tous fragments de polymère insolubles éventuels sur papier filtre 0,2 μm . La masse de polymère injectée est de 1,5 mg au moyen d'une boucle d'injection de 100 μL . L'appareillage se compose d'une pompe Waters 515 HPLC avec dégazeur, de deux colonnes PLgel 100 Å et 10³ Å, d'un réfractomètre Waters 410 pour la mesure de l'indice de réfraction et d'un détecteur à diffusion de lumière MiniDAWN Tri Star multiangles de Wyatt Technology muni du programme ASTRA 5. Le débit de la phase mobile est fixé à 0,7 mL/min. Sans mesure précise disponible, le second coefficient du Viriel A₂ a été fixé à 0. Enfin, la valeur du coefficient dn/dC a été approximée. Ce coefficient est calculé en temps normal par régression sur les données mesurées après l'analyse de plusieurs étalons, de structure identique au polymère à analyser, et dont les masses molaires sont connues. L'ajustement du paramètre a été réalisé ici en faisant coïncider la masse molaire calculée et réelle de l' α -CyD peracétylée triazide **(6)**, dont la masse et la structure sont quasiment identiques à celles du monomère de base α -CyD peracétylée triisocyanate **(7)**. La valeur du coefficient a été trouvée comprise entre 0,087 et 0,088. Il a, de plus, été considéré que cette valeur reste valable pour tous les polymères synthétisés à partir du monomère **(7)** dans ce manuscrit, en négligeant également toute modification du dn/dC quelle que soient les masses molaires atteintes et la structure tridimensionnelle des polymères réticulés.

Chapitre 3

Fonctionnalisation

de

l' α -Cyclodextrine :

Obtention de

dérivés

trifonctionnels

Sommaire

Table des figures.....	122
Table des tableaux.....	123
Liste des annexes.....	124
Introduction.....	125
I. Synthèse du dérivé tris (N ₃) ^{A,C,E} - α -cyclodextrine peracétylé de base (6)	126
I.1. Synthèse	126
I.2. Purification et obtention du composé tri-substitué.....	128
I.2.1. Origine des différents composés du mélange à purifier	128
I.2.2. Méthode chromatographique de purification standard	129
I.2.3. Inconvénients de la purification standard.....	130
I.2.4. Analyse chromatographique haute performance	131
I.2.5. Développement d'une méthode chromatographique appliquée aux composés hydroxylés.....	134
I.3. Résultats et interprétation	139
II. Dérivatisation du composé peracétylé triazido- α -cyclodextrine (6)	140
II.1. La réaction de Staudinger-aza-Wittig (SAW)	140
II.2. Synthèse de la peracétylé triisocyanato- α -cyclodextrine (7)	141
II.3. Synthèse d'un nouveau cryptant guanidino- α -cyclodextrine	142
II.3.1. Synthèse	142
II.3.2. Stéréoisomérisation de la guanidino- α -cyclodextrine	148
Conclusion	151
Annexes	152

Table des figures

Figure 32. Schéma des isomères de position de la cyclodextrine les plus probables lors de la bromation.....	128
Figure 33. Spectre RMN ^1H d'un produit (6) isolé purifié par chromatographie classique (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C)	129
Figure 34. S Spectre infrarouge d'un produit (6) isolé purifié par chromatographie classique.....	130
Figure 35. Spectre de masse MALDI-TOF après chromatographie de la β -cyclodextrine peracétylée monobenzylurée.....	131
Figure 36. Montage utilisé pour l'analyse CLHP/MS d'un échantillon chromatographié sur colonne ouverte de silice vierge d' α -CyD peracétylée triazide (6)	132
Figure 37. Spectre de masse ESI-TOF dans l'acétonitrile d'un échantillon chromatographié classiquement sur colonne de silice vierge d' α -CyD peracétylée triazide (6)	133
Figure 38. Chromatogramme LC-MS d'un échantillon d' α -CyD peracétylée triazide (6) chromatographié classiquement sur colonne de silice vierge	134
Figure 39. Chromatogramme et conditions pour la purification d' α -cyclodextrine triazide (4)	136
Figure 40. Spectre MALDI-TOF du pic n°3	137
Figure 41. Spectre IRFT du pic n°3 en pastille KBr.....	138
Figure 42. Spectre RMN ^{13}C de la triazido- α -CyD (4) (D_2O , 100 MHz, 25°C)	139
Figure 43. Spectre RMN ^1H de la triazido- α -CyD (4) (D_2O , 400 MHz, 25°C)	139
Figure 44. Equation bilan et mécanisme de la réaction de Staudinger.....	141
Figure 45. Mécanisme de la réaction SAW dans le cas du CO_2	141
Figure 46. Conditions opératoires de la réaction SAW pour l'obtention de la peracétyle triisocyanato- α -CyD (7)	141
Figure 47. Schéma réactionnel d'obtention de l' α -CyD triisocyanate (7) à partir de la triazido peracétyle- α -CyD (6) et de triphénylphosphine sur support polymérique	144
Figure 48. Schéma réactionnel d'action de la triphénylphosphine en solution sur la triazido peracétyle- α -CyD (6)	145
Figure 49. Schéma réactionnel d'obtention des cryptants guanidino- α -CyD peracétylé (10) et hydroxylé (11)	146
Figure 50. Spectre IRFT de la guanidino- α -CyD (11)	147
Figure 51. Spectre RMN ^1H de la guanidino- α -CyD (11) (D_2O , 400 MHz, 25°C).....	147
Figure 52. Isomères engendrés autour d'une fonction carbodiimide.....	148
Figure 53. Représentation schématique des 4 stéréoisomères de l' α -CyD peracétylée monocarbodiimide monoamine (9) (vue par la face primaire)	148
Figure 54. Structure du mode de liaison le plus stable (Tableau 9, Entrée A) du cryptant guanidino- α -CyD (11) obtenue par calcul via la méthode B3LYP/6-31G	150

Table des tableaux

Tableau 8. Masses exactes des différents adduits selon le nombre d'azotures sur une α -CyD peracétylée133

Tableau 9. Coordonnées cartésiennes des structures optimisées du cryptant guanidino- α -CyD (**11**).....149

Liste des annexes

Annexe 3.1. Spectroscopie de masse MSMS à 50 eV du mélange chromatographié par la méthode classique d' α -CyD peracétylée triazide (6) , a) Spectre complet, b) Zoom, c) MSMS à 50 eV sur le massif centré sur le pic majoritaire à 1717 Da, d) MSMS à 50 eV sur le massif centré sur le majoritaire à 1700 Da)	152
Annexe 3.2. Rapport d'analyse LCMS du mélange de triazido- α -CyD peracétylées (6) isolées sur colonne de silice : éluant dichlorométhane 98% /méthanol 2 %.....	153
Annexe 3.3. Spectre MALDI-TOF dans la matrice DHB des pics a) n°4, b) n°5, c) n°6	154
Annexe 3.4. Spectre RMN ^{13}C de l'intermédiaire peracétyl- α -CyD monocarbodiimide monoisocyanate (8) : a) Total, b) Zoom (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C).....	155
Annexe 3.5. Spectre IR de l'intermédiaire α -CyD peracétylé monocarbodiimide monoisocyanate (8)	156
Annexe 3.6. Spectre IRFT de l'intermédiaire peracétyl- α -CyD monocarbodiimide monoamine (9)	157
Annexe 3.7. Spectre RMN ^1H du cryptant peracétyl- $^{\text{ACE}}$ -guanidino- α -CyD (10) (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C)	157
Annexe 3.8. Spectre IR du cryptant peracétyl- $^{\text{ACE}}$ -guanidino- α -CyD (10)	157

Introduction

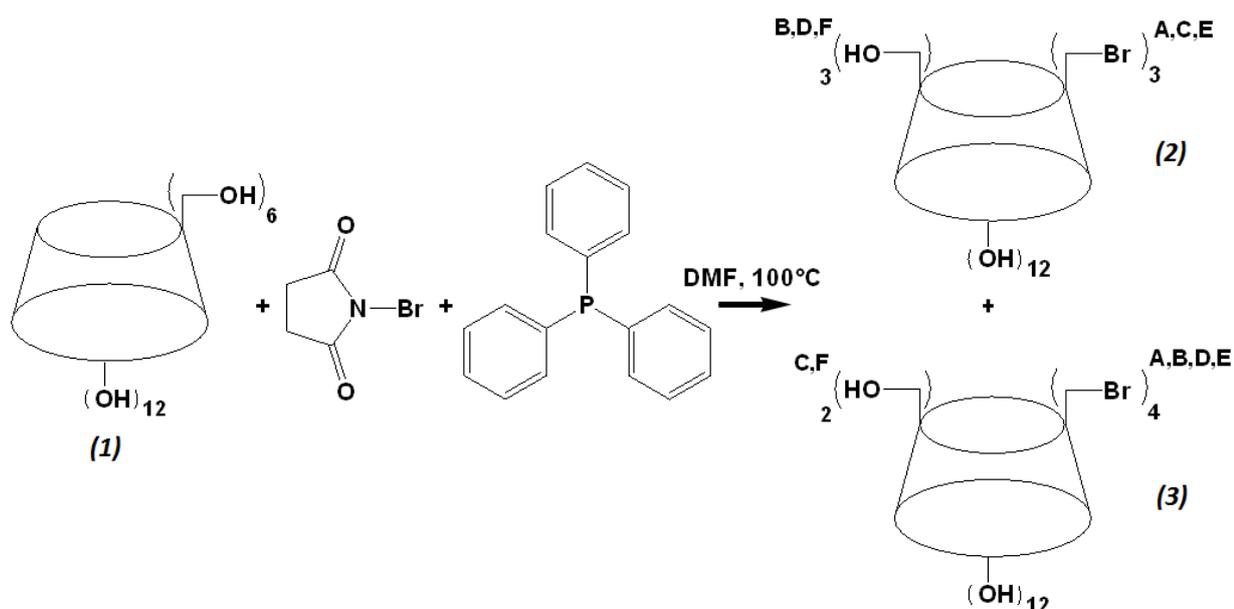
Dans le but d'obtenir un monomère de polymérisation à base de CyD pouvant présenter une solubilité dans le scCO₂ et possédant une fonctionnalisation maîtrisée (nombre de fonctions réactives et situation de celles-ci sur la CyD), il est nécessaire de dériver l' α -CyD **(1)** de base. Un dérivé peracétylé trifonctionnel tel que celui développé par Heck [165] et Menuel [166] remplit ces critères : des fonctions acétates permettant une solubilisation dans divers solvants organiques et le scCO₂ comme l'indiquent les travaux de Potluri [151], Menuel [166], [167] et Scondo [152] sur les CyD peracétylées, et une unité trifonctionnelle permettant à la molécule de remplir le critère de fonctionnalité supérieure à 2 pour être considérée comme agent réticulant et dont les fonctions sont réparties uniformément sur la face primaire de la CyD. La synthèse de ce composé acétylé trifonctionnel peut être décomposée en l'obtention dans un premier temps du dérivé tris- A,C,E- α -CyD peracétylé triazoture **(6)** en 3 étapes puis de l'obtention du monomère de polymérisation tris A,C,E- α -CyD peracétylé triisocyanate **(7)** par la réaction de Staudiger-Aza-Wittig (SAW). Une extension des conditions de la réaction SAW au composé **(6)** est également décrite ci-après, menant à la formation d'un cryptant guanidino- α -CyD pontée **(11)**.

I. Synthèse du dérivé tris $(N_3)^{A,C,E}$ - α -cyclodextrine peracétylé de base **(6)**

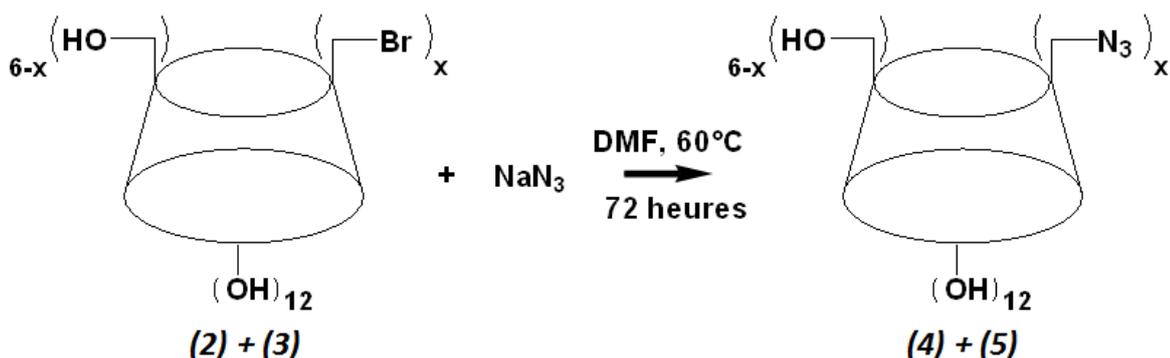
I.1. Synthèse

Les différentes étapes de la synthèse du composé tris A,C,E- α -CyD peracétylé triazoture **(6)** ont été décrites par Heck [168] puis Manuel [169]. La synthèse se déroule en trois étapes tel que décrit dans les protocoles expérimentaux (Annexe générale 2 : (1), (2), (3)) et dont les étapes sont décrites ci-après :

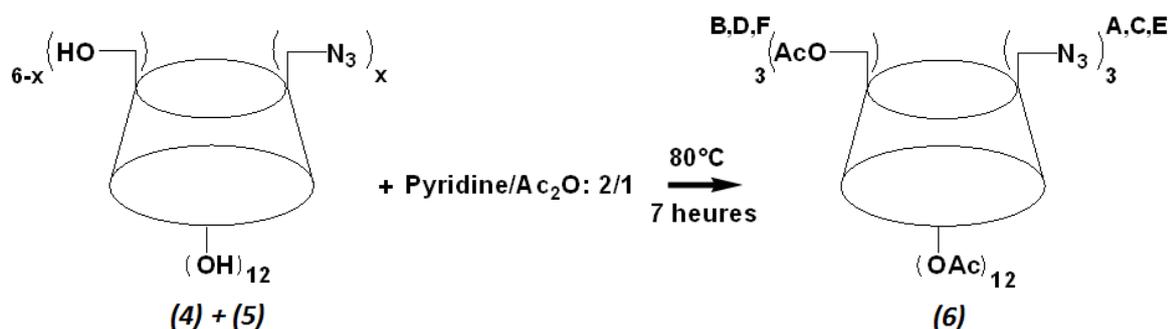
- 1^{ère} Etape : Bromation (Rdt [masse de mélange récupérée par rapport à la masse de produit **(2)**] à conversion totale et sélectivité de 100 %) : 45-73 % contre 81% lit.; avec des proportions en produits tétra-, tri-, di-, mono- et nonsubstitués variant fortement, contre quasi uniquement produits tri- et tétrasubstitués lit.).



- 2^{ème} étape : Azidation (Rdt. non mesurable en raison de la présence de sels, NaN_3 et NaBr , dans le produit brut isolé utilisé pour l'étape suivante)



- 3^{ème} étape : Acétylation (Rdt. non mesurable en raison de la présence de sels dans le produit de départ et dépend fortement du taux de substitution moyen et de la qualité de la séparation)



La première étape donne principalement un mélange de **(2)** et **(3)**. Une faible proportion d' α -CyD **(1)**, et éventuellement de produits monobromés et dibromés peuvent être observés dans le produit de réaction. Ce mélange brut de produits constitue le réactif pour la deuxième étape, l'azidation, donnant majoritairement l' α -CyD triazide **(4)** et l' α -CyD tetraazide **(5)**. Les impuretés issues des produits de départ sont également observées en fin d'azidation sous la forme d' α -CyD **(1)** et de produits monoazidés et diazidés. Lors de la dernière étape, l'ensemble de ces produits est acétylé et séparé ensuite du composé cible **(6)** par chromatographie sur silice. L'étape de bromation est déterminante quant à l'obtention du produit final **(6)** en proportion importante par rapport aux autres molécules possédant un taux de substitution différent. Cette étape est particulièrement sensible à la présence d'eau, la bonne qualité de l'agent bromant (le N-bromo-succinimide), c'est-à-dire une proportion la plus faible possible en succinimide pouvant être générée pendant l'étape de recristallisation dans l'eau avant utilisation, et enfin le protocole d'introduction des différents composés, le contrôle de la température et le temps de réaction. De mauvaises conditions lors de cette étape augmentent fortement les proportions en produits possédant un taux de substitution inférieur à 3, compliquant d'avantage les étapes de purification chromatographique et diminuant le rendement en produit final **(6)**. Ainsi, lors des synthèses, les rendements de l'étape de bromation se situent entre 40 et 60 %pds de mélange de produits récupéré par rapport à une conversion totale en produit tribromé **(2)**. La qualité du NBS ayant fortement varié sur les différents essais, le mélange de produits obtenu après cette étape a varié entre un mélange de CyD tribromée **(2)** et tetrabromée **(3)** avec un léger reste de CyD **(1)** comme publiés, à un mélange comportant une faible proportion en produit CyD tribromée **(2)** (de l'ordre de 25 %) et des proportions importantes en CyD dibromée, monobromée et native **(1)**. Ainsi, le rendement final en dérivé tris(N₃)^{A,C,E}- α -CyD peracétylé **(6)** s'établissait entre 10 et 25 %.

I.2. Purification et obtention du composé tri-substitué

I.2.1. Origine des différents composés du mélange à purifier

La première étape de la synthèse consiste en une substitution multiple et successive des fonctions alcools primaires de la CyD par des atomes de brome. Il en résulte donc un mélange complexe de plusieurs isomères de position (Figure 32).

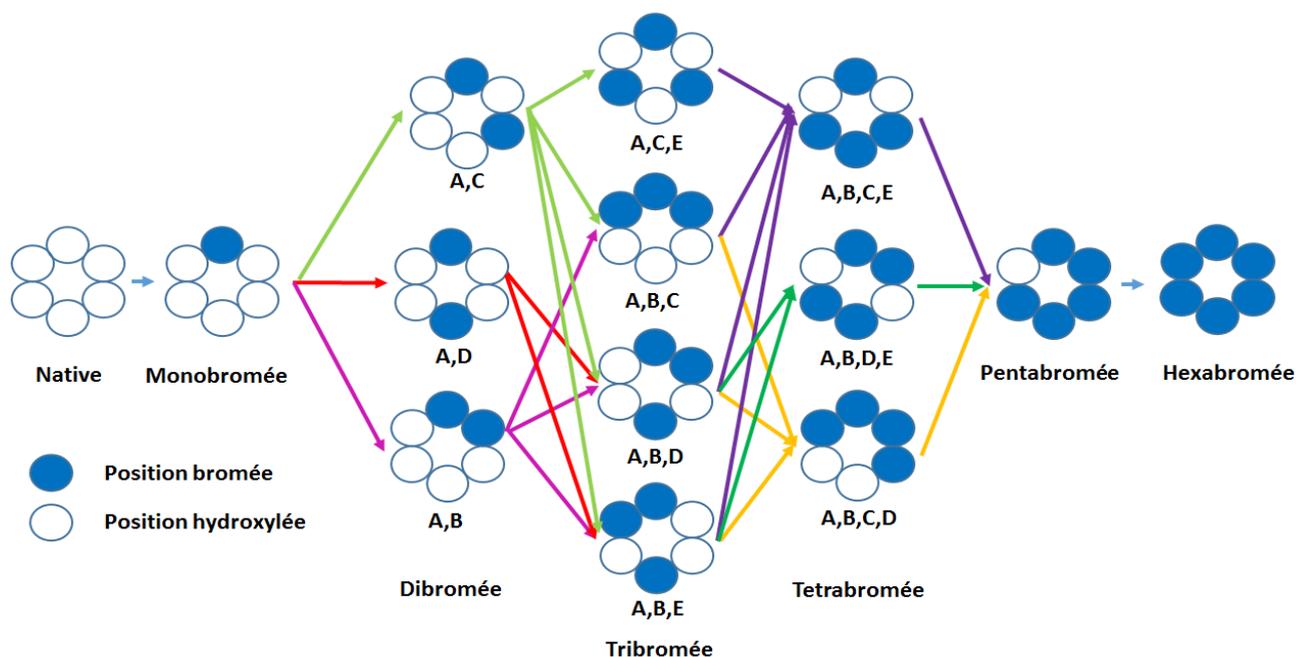


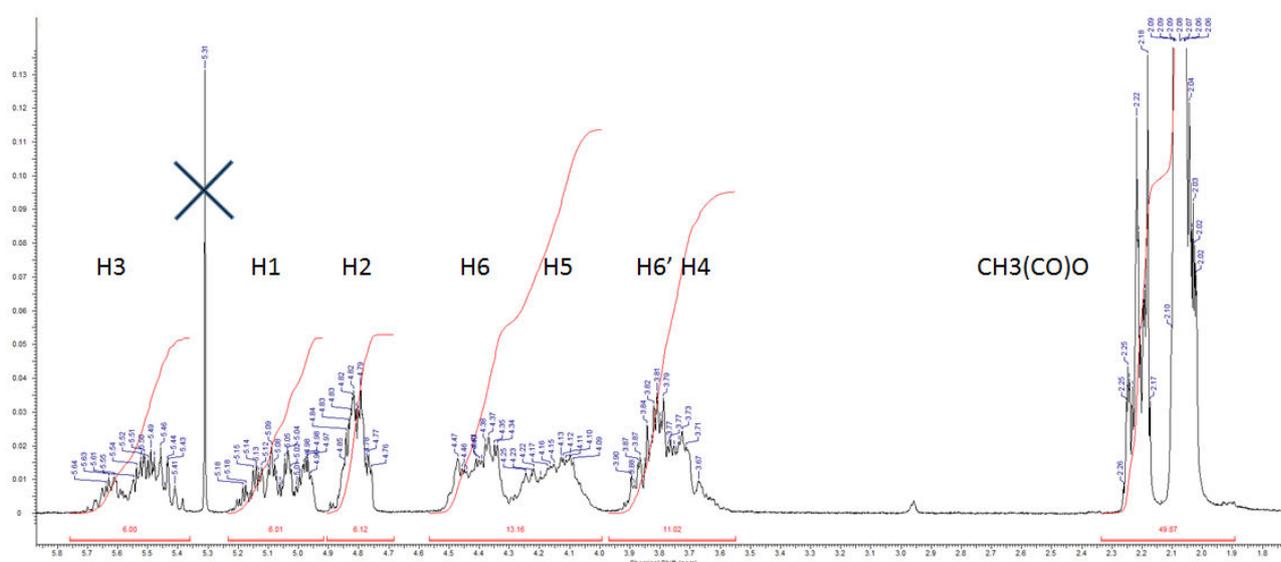
Figure 32. Schéma des isomères de position de la cyclodextrine les plus probables lors de la bromation

L'encombrement stérique de chaque position (lié notamment à la présence de brome sur les sucres voisins) influence directement la sélectivité de formation des différents isomères. Ainsi, il est possible de conjecturer différentes hypothèses. Le produit dibromé A,B ne se formerait pas du fait de l'encombrement des positions 2 et 6, tandis que les positions 3, 4 et 5 du monobromé ne subissent aucune gêne. La même réflexion peut être menée sur l'obtention des composés trisubstitués à partir des disubstitués. A,C donnerait majoritairement A,C,E correspondant à la position la moins encombrée, tandis que toutes les positions s'équivalent sur A,D conduisant majoritairement aux deux isomères A,B,D et A,B,E. La consommation en agent bromant entre les isomères ayant le même taux de substitution pourrait ne pas être identique. En effet la position E du A,C est moins encombrée que les positions B, C, E ou F du composé A,D. Le composé A,C serait donc consommé plus rapidement que le A,D. Enfin, s'il demeure de l'agent bromant et que la réaction n'est pas stoppée, les composés A,B,D et A,B,E pourraient passer plus facilement à un taux de substitution de quatre bromes alors que le composé A,C,E aura tendance à ne plus réagir. En effet, sur les premiers, il existe deux positions encombrées uniquement par un brome, au contraire du dernier où toutes les positions sont encombrées par deux bromes fixés sur des sucres voisins. Heck [168] a ainsi obtenu un rendement global de 50 % en composé A,C,E- α -CyD perméthylée triazide et 13 % en composé A,B,D,E- α -CyD perméthylée tétrazide à partir de la même étape de bromation suivie d'une étape d'azidation et d'une O-méthylation.

I.2.2. Méthode chromatographique de purification standard

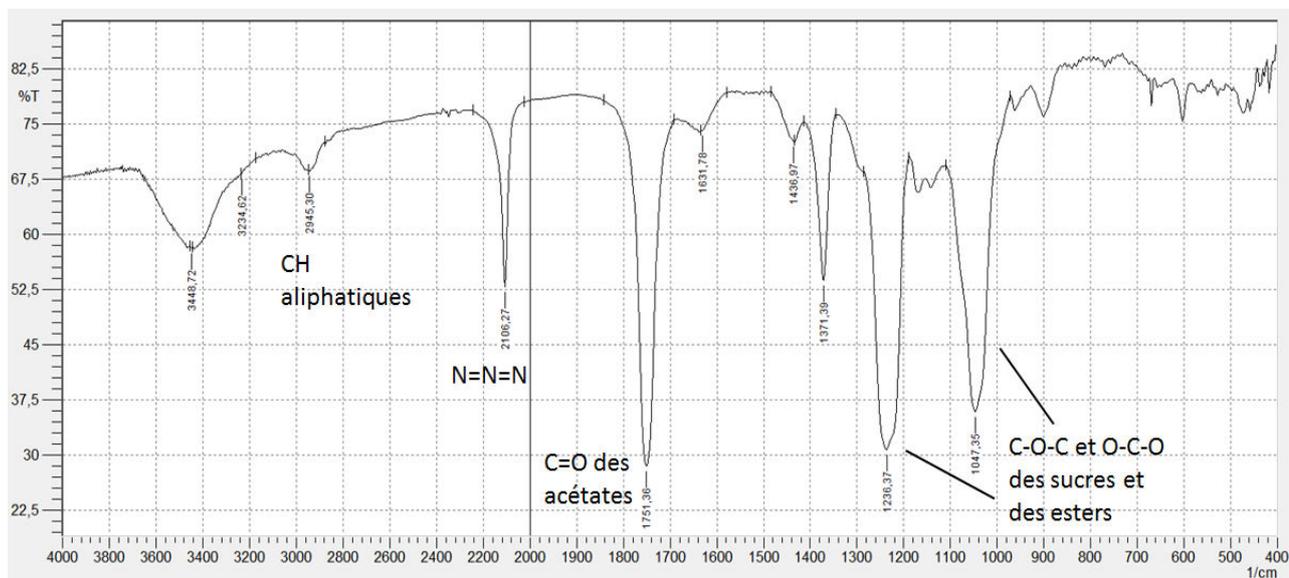
La synthèse du composé α -CyD peracétylée triazide (**6**) nécessite une étape de purification pour séparer le mélange de composés évoqué au paragraphe précédent.

Compte-tenu de la faible solubilité des CyD hydroxylés dans les solvants organiques usuels, la purification du mélange n'est réalisée qu'après l'étape d'acétylation. En effet, les composés CyD peracétylés présentent une solubilité importante dans les solvants organiques, notamment le dichlorométhane et le méthanol servant d'éluants à la séparation chromatographique sur silice vierge. La chromatographie est réalisée sur une colonne conditionnée au dichlorométhane pur, constituant également le solvant de dépôt. L'éluion est réalisé par un gradient de méthanol dans le dichlorométhane de 0 jusqu'à 5 % v/v. L'ordre de sortie des composés est lié au degré de substitution, les molécules les plus substituées étant les moins retenues. Les produits chromatographiés présentent les spectres RMN et infra-rouge donnés en Figure 33 et Figure 34. Les déplacements des pics RMN ^1H de la molécule sont globalement conformes à ceux donnés par Manuel [166]. Cependant, leur multiplicité ainsi que le nombre de massifs pour chaque type de proton différent, suggérant la présence d'un mélange de produit au sein de l'échantillon. Cette hypothèse est renforcée, en première approximation, par la valeur des intégrales (H6+H5 : 13 au lieu de 12 ; H6'+H4 : 11 au lieu de 12 ; CH₃ : 49,9 au lieu de 45), concordant avec un taux de substitution moyen inférieur à 3 et donc la présence d'un mélange de produits possédant différents taux de fonctionnalisation en azoture. Le spectre infra-rouge présente les bandes caractéristiques de la molécule, mais ne permet aucunement d'établir la pureté ou la composition du produit chromatographié. En effet, les impuretés correspondant à un degré de substitution différent comportent des groupements identiques à ceux de la molécule cible comme le montre la formule générale que l'on peut écrire : $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_6(\text{OOCCH}_3)_{12}(\text{OOCCH}_3)_{6-x}(\text{N}_3)_x$ avec x variant de 0 à 6.



5,7-5,35 : 6H, m, H3 ; 5,23-4,95 : 6H, m, H1 ; 4,9-4,72 : 6,12H, m, H2 ; 4,52-4,0 : 13,2H, m, H6+H5 ; 3,95-3,55 : 11H, m, H6'+H4 ; 2,3-1,98 : 49,87H, m, CH₃(CO)O

Figure 33. Spectre RMN ^1H d'un produit (**6**) isolé purifié par chromatographie classique (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C)



C-H : 2945 cm^{-1} ; N₃ : 2106 cm^{-1} ; C=O des acétates : 1751 cm^{-1} ; C-O-C et O-C-O des CyD acétylées : 1236 et 1047 cm^{-1}

Figure 34. S Spectre infrarouge d'un produit (6) isolé purifié par chromatographie classique

I.2.3. Inconvénients de la purification standard

La purification sur silice possède plusieurs inconvénients. Le premier est lié au support même et son interaction avec le composé. La silice, dite de type A, est obtenue par calcination d'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$. Sa déshydratation à chaud donne de la silice constituant le support chromatographique. Les principaux problèmes liés au support sont la présence d'ions métalliques⁴ (pouvant aller jusqu'à 300 ppm par métal présent sur certains supports) et les silanols de surface (groupement Si-OH à la surface du support). La présence de métaux au sein du matériau accentue le caractère acide des silanols. Il en résulte plusieurs effets. Le premier en est une forte interaction avec le support (notamment avec les composés basiques de Lewis et/ou de Bronsted). Cela se traduit par de fortes rétentions, nécessitant une phase mobile plus forte, et un élargissement des pics. Des exemples de ces interactions peuvent être trouvés dans la littérature et notamment auprès des fabricants de colonne HPLC [170]. Le second effet est lié à la présence d'ester sur le composé à purifier. L'acidité accrue des silanols catalyse des réactions d'hydrolyse (avec l'eau présente dans la silice) et de transestérification avec le méthanol de l'éluant. Cet effet est visible lorsque le produit traîne sur le support, faisant apparaître des composés partiellement désacétylés visibles notamment en spectrométrie de masse. En exemple, la purification de la β -cyclodextrine peracétylée monobenzylurée (molécule à la base des travaux de Scondo [152]), dont la structure comporte les mêmes groupements acétates, montre les effets les plus importants. Sur le spectre de masse (Figure 35), l'échantillon chromatographié présente des pics correspondant à plusieurs pertes successives d'un poids de l'ordre de 42 Da (signalées par la mention « CH₂CO » sur le spectre). Cela traduit la présence au sein de l'échantillon de composés ayant perdus des acétates pendant la séparation,

⁴ Données Merck sur la silice qualité analytique pour de l'analyse en CLHP:

Silice type A Lichrosorb® : Na : 300-400 ppm, Ca : 1300 ppm, Mg : 160-220 ppm, Fe : 20-25 ppm, Al : 15-20 ppm

Silice type A Lichrospher® : Na : 150-250 ppm, Ca : 6-10 ppm, Mg : 4-6 ppm, Fe : 20-40 ppm, Al : 75-140 ppm

Silice type B Purospher® : Na : 1 ppm, Ca : 1 ppm, Mg : 1 ppm, Fe : 3 ppm, Al : 1 ppm

alors que le produit de départ ne comportait aucune molécule n'étant pas totalement acétylée. L'ion moléculaire du produit acétylé, adduit sodium, est obtenu à un m/z de 2129,676 Da et l'adduit potassium à 2145,653 Da. Les conditions de purification de l' α -CyD peracétylée triazide (**6**) étant identiques, le même effet de désacétylation peut être observé sur celle-ci. L'apparition de produit ayant perdu des acétates diminue la qualité de la séparation (apparition d'impuretés tout au long de la colonne se mélangent aux différents isomères isolés)

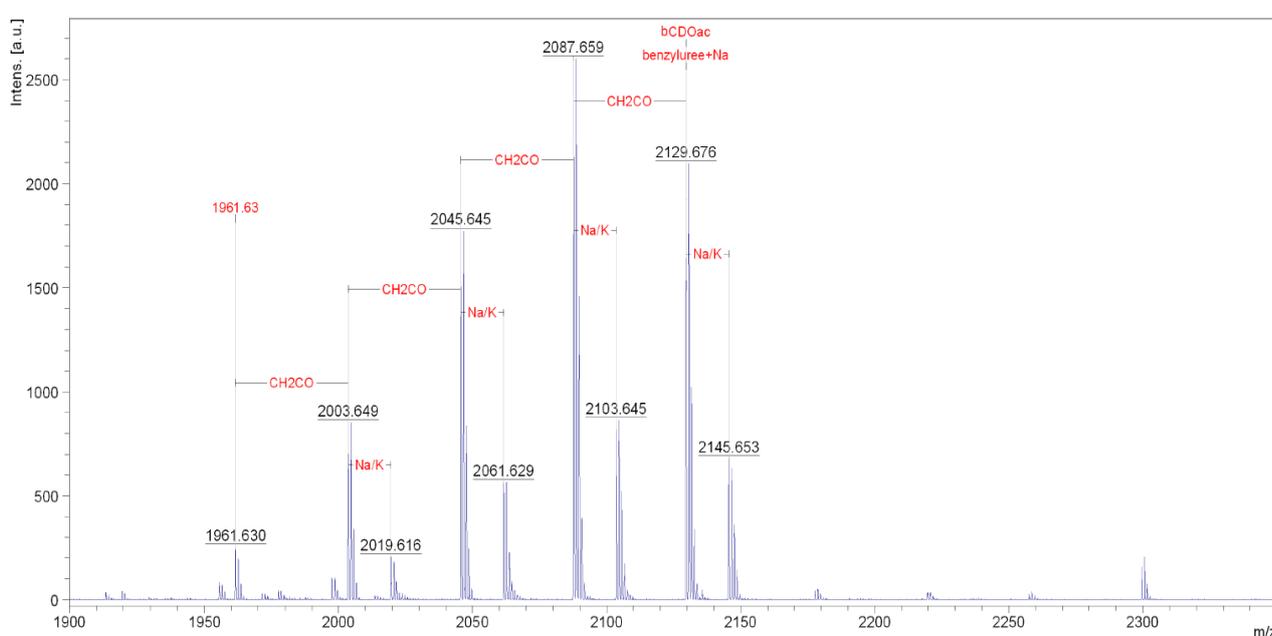


Figure 35. Spectre de masse MALDI-TOF après chromatographie de la β -cyclodextrine peracétylée monobenzylurée

L'autre inconvénient de la purification sur silice vient de la composition du mélange à purifier et des conditions de la chromatographie. Il s'agit d'un mélange de molécules dont on peut résumer leur formule brute par $(C_6H_7O_2)_6(OOCCH_3)_{12}(OOCCH_3)_{6-x}(N_3)_x$ avec x pouvant varier de 0 à 6. Les deux premières parenthèses représente la partie centrale carbonée de la cyclodextrine et les douzes acétates substituant la face secondaire. Les deux dernières parenthèses représentent les 6 substituants de la face primaire, pouvant être soit un acétate soit un azide. Ainsi, entre deux molécules ayant un degré de substitution en azide d'écart, la différence n'est que d'un acétate en moins (sur un total de 18 pour le composé peracétylé) et un azoture en plus. Les différences d'affinité avec le support de silice sont donc faibles. De plus, Meyer [171] rapporte une importante évolution de la force éluante dans des mélanges dichlorométhane/méthanol entre 0 et 5% de méthanol, correspondant à la zone de séparation du mélange. Cela entraîne la nécessité d'avoir des longueurs de colonne plus importantes, rallongeant les temps de séparation et augmentant les risques possibles de désacétylation partielle évoqués précédemment.

I.2.4. Analyse chromatographique haute performance

Un échantillon d'A,C,E- α -CyD peracétylée triazide (**6**) chromatographié selon la méthode standard et utilisé par la suite comme molécule de départ pour diverses synthèses décrites dans ce manuscrit, a été

analysé par chromatographie haute performance, couplée spectrométrie de masse. L'appareillage utilisé est le suivant :

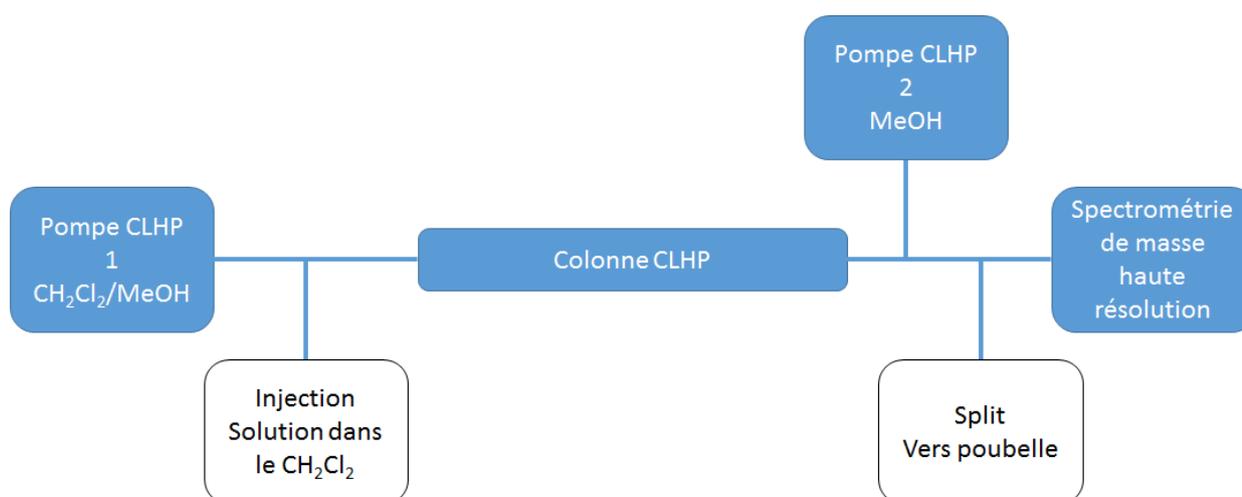


Figure 36. Montage utilisé pour l'analyse CLHP/MS d'un échantillon chromatographié sur colonne ouverte de silice vierge d' α -CyD peracétylée triazide **(6)**

L'analyse est réalisée sur une colonne CLHP de silice type B (Merck® PUROSPHER Star, 4,6 mm x 150 mm x 5 μ m). L'intérêt de la silicie type B est qu'elle est obtenue par deux étapes de calcination successives à partir de tétraéthoxysilane, donnant une silice très pauvre en métaux (1-3 ppm par métal)⁵ et donc beaucoup moins acide. L'échantillon injecté consiste en une solution d' α -CyD peracétylée triazide **(6)** obtenue par chromatographie préparative dans du dichlorométhane à une concentration de 1g/L. L'élution est réalisée de manière isocratique à 2 % de méthanol dans le dichlorométhane, à un débit de 1 mL/min. En aval de la colonne, une seconde pompe CLHP, alimentée en méthanol non anhydre, dilue la sortie de colonne par deux, avec un débit de 1 mL/min. Un splitter est ensuite placé entre le mélange dilué et le détecteur afin d'obtenir un débit adéquat par rapport au détecteur de spectrométrie de masse, à savoir un détecteur ESI-TOF (Electrospray Ionisation-Time of flight). L'ajout de méthanol non anhydre en sortie de colonne aide à l'ionisation des composés dans l'analyseur de masse. En effet, la sortie de colonne est composée quasi-exclusivement de dichlorométhane, solvant non protique et défavorable à la formation d'ions, condition sine qua non pour une analyse par spectrométrie de masse. Le spectre de masse du produit est donné Figure 37. Il est réalisé sur le même détecteur de spectrométrie de masse que la méthode CLHP, mais en injection directe dans l'acétonitrile (ACN). Plusieurs massifs isotopiques sont observables. Le détail des différents ions adduits possibles pour chaque taux de substitution en azote de 0 à 5 dans le cas d' α -CyD peracétylée est donné dans le Tableau 8, dans lequel sont indiqués en rouge les adduits identifiés sur le spectre.

⁵ Consultez le site de Merck pour plus de détails sur la pureté et les performances des colonnes de silice vierge de type B par rapport à celle de type A

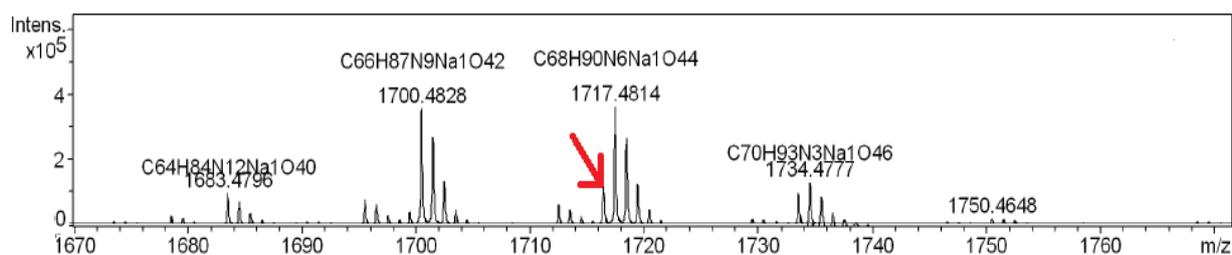


Figure 37. Spectre de masse ESI-TOF dans l'acétonitrile d'un échantillon chromatographié classiquement sur colonne de silice vierge d' α -CyD peracétylé triazide (6)

Chaque série de pics représente le massif isotopique d'un adduit (molécule+cation). Les pics mentionnés sont les pics d'intensité maximale d'une série de pic. Lorsque l'on regarde plus attentivement chaque massif, par exemple celui à 1717,48 Da, on constate que le pic principal n'est pas le premier de la série isotopique comme cela devrait être le cas compte tenu de la composition atomique des molécules, mais on note un pic d'une masse de l'ordre de 1716,5 Da (indiqué par une flèche rouge). Cette anomalie indique que la série de pic à 1717 Da est en fait la superposition de deux massifs isotopiques de deux adduits différents, l'un ayant une masse exacte de 1716,5 Da et l'autre de 1717,48 Da.

Tableau 8. Masses exactes des différents adduits selon le nombre d'azotures sur une α -CyD peracétylée

Nombre d'azides	Masse exacte (Da)	Masse exacte adduit H ⁺ (Da)	Masse exacte adduit NH ₄ ⁺ (Da)	Masse exacte adduit Na ⁺ (Da)	Masse exacte adduit K ⁺ (Da)
0	1728,5071	1729,5149	1746,5409	1751,4963	1767,4703
1	1711,5030	1712,5103	1729,5368	1734,4922	1750,4662
2	1694,4989	1695,5062	1712,5328	1717,4882	1733,4621
3	1677,4949	1678,5021	1695,5287	1700,4841	1716,4580
4	1660,4908	1661,4981	1678,5246	1683,4800	1699,4539
5	1643,4867	1644,4940	1661,5205	1666,4759	1682,4499

Le spectre montre ainsi que plusieurs massifs isotopiques correspondant à des taux de substitution en azide différents se superposent. Cette observation est confirmée par l'analyse MSMS réalisée à 50 eV, fournit en Annexe 3.1. La fragmentation des massifs à 1700 Da et 1717 Da montre qu'ils sont composés respectivement d'un mélange triazide/tétrazide et diazide/triazide. La fragmentation se produit d'abord par la destruction des azotures présents sous la forme de perte de diazote⁶. Celle-ci se poursuit par la perte de 1 à 2 acétates sous forme d'acides acétiques.

Durant l'analyse couplée CLHP, un suivi des ions adduits sodium des composés acétylés allant du pentazide à la molécule peracétylée sans azide, est réalisé en plus du signal correspondant au nombre total d'ions détectés sur toute la zone de mesure. L'ensemble des paramètres du spectromètre de masse est fourni dans le rapport d'analyse joint en Annexe 3.2. Le chromatogramme est donné ci-après :

⁶ Les écarts de masse sont pris à partir du pic majoritaire. Lors de la fragmentation du dernier azoture de la molécule la plus substituée, l'écart vaut 29 (noté C2H5). Cela est dû au fait que ce fragment est obtenu à partir du premier pic du massif avant cette fragmentation et non du majoritaire.

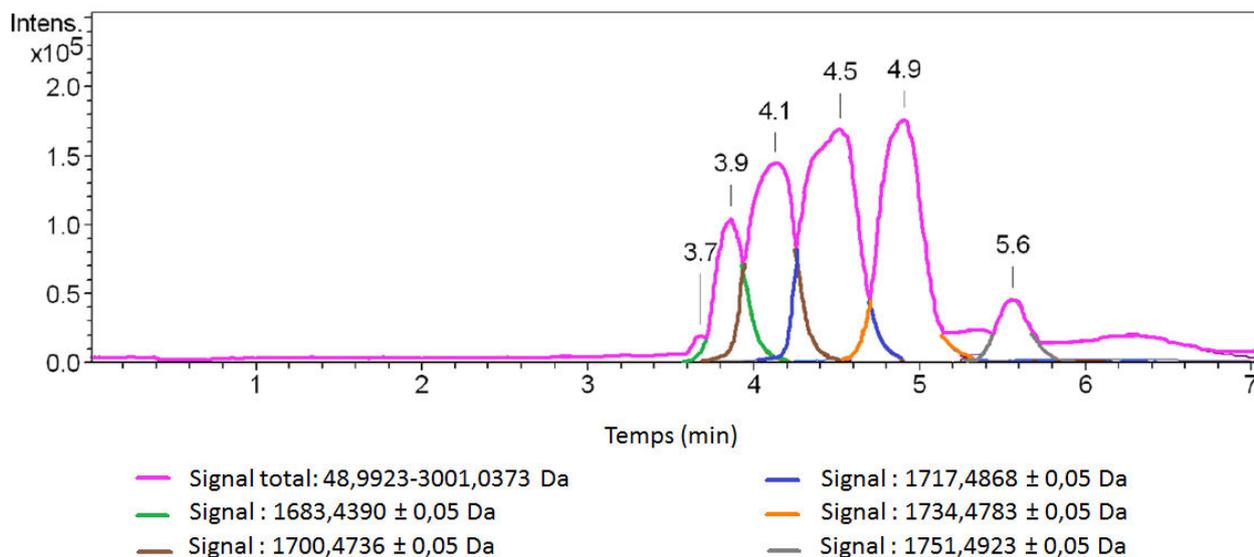


Figure 38. Chromatogramme LC-MS d'un échantillon d' α -CyD peracétylée triazide (**6**) chromatographié classiquement sur colonne de silice vierge

Le chromatogramme de l'analyse couplée révèle la présence de 6 molécules distinctes. Les instantanés du spectre de masse réalisé sur le sommet des pics (fournis en Annexe 3.2) permettent d'identifier le composé détecté sous chaque pic comme étant l'adduit sodium des CyD peracétylées. De plus, à chaque pic correspond un degré de fonctionnalisation en azoture, le temps de rétention augmentant à mesure que celui-ci diminue. Le suivi chromatographique réalisé sur les différents adduits sodium des molécules (c.à.d. le nombre d'ions détectés sur une fenêtre de m/z prédéterminée), également indiqués sur la Figure 38, montre que lors du maximum des pics, chaque isomère est pur puisque le signal correspondant se confond avec le signal total détecté sur l'ensemble de la zone de masse explorée.

L'analyse couplée LC-MS montre ainsi de manière qualitative la présence de dérivés acétylés possédant différents taux de substitution au sein des molécules synthétisées malgré une étape de purification par chromatographie sur silice. Cela laisse une incertitude quant à la fonctionnalité réelle des dérivés azidés pour leur utilisation dans la suite des synthèses. Cependant, sans un étalonnage, il n'est pas possible de conclure sur la pureté du produit à partir de l'analyse du chromatogramme.

I.2.5. Développement d'une méthode chromatographique appliquée aux composés hydroxylés

Malgré l'avantage de la grande solubilité dans les solvants organiques usuels (dichlorométhane, méthanol, acétonitrile, toluène) des dérivés CyD acétylés, leur purification demeure un problème, en particulier dans les cas des mélanges de molécules évoqués au paragraphe précédent. Comme le mentionne Moutard [172], différents auteurs ont rapporté la séparation de CyD sur phase normale greffée amine dans un mélange acétonitrile/eau. L'intérêt d'une telle phase consiste en la forte affinité des groupements amines pour les hydroxyles présents sur la CyD via l'établissement de liaisons hydrogènes. La rétention des composés sera donc fortement influencée par le nombre d'hydroxyles présents,

augmentant avec celui-ci. L'augmentation de la fraction volumique en eau entraîne une plus grande concurrence quant à l'établissement de liaisons hydrogènes avec le support entre l'eau et les alcools.

La séparation des isomères hydroxylés est réalisée sur le produit de réaction d'azidation. Le produit séché, se présente sous la forme d'une poudre. La quantité de produit à chromatographier est mélangée à du sable de Fontainebleau dans une proportion 1/2 pds composé/pds sable. Un broyage fin dans un mortier assure une bonne homogénéité et une taille de particule fine, facilitant la dissolution des produits au sein du dépôt solide. Le choix d'un tel dépôt est lié à la faible solubilité des produits dans un solvant avec une faible teneur en eau. De plus, le sable est préféré à la silice afin d'offrir une faible surface d'accroche des molécules au matériau et éviter également un risque de dissolution du support en présence d'une phase aqueuse. La séparation est réalisée par chromatographie préparative, GRACE® REVELERIS X2, sur colonne greffée amino. L'élution se fait à l'aide d'un mélange acétonitrile/eau en mode gradient d'élution. La détection couplée est constituée d'un détecteur spectroscopique UV-visible et d'un détecteur évaporatif à diffusion de lumière (DEDL). Les conditions de test de la méthode sont données ci-après Figure 39, incluant les paliers du gradient donnés dans le tableau et représentés en gris sur le chromatogramme.

Les tubes correspondant aux différents pics chromatographiques ont été rassemblés pour donner 6 fractions isolées, puis évaporés à sec pour analyse par MS puis RMN et IR. Les pics n°1 et n°2 ont été attribués à des impuretés du mélange brut réactionnel par MS et IR (triphénylphosphine résiduelle de l'étape de bromation et sel de bromure et d'azoture de sodium).

Colonne	Débit (mL/min)	Temps d'équilibration	Durée (min)	Solvant A	Solvant B	UV (nm)
Révélaris Amino 12g	30	4,8 min 100% ACN	65,8	ACN	eau	220

Durée d'évolution (min)	0	2	8,9	3,6	3,6	3,3	0,9	4,8	3,1	4,8	4,1	2,4	9,3	7,9	0,8	6,3
% solvant B	0	0	0->14	14	14->20	20	20->21	21	21->26	26	26->33	33	33->50	50->64	64->90	90

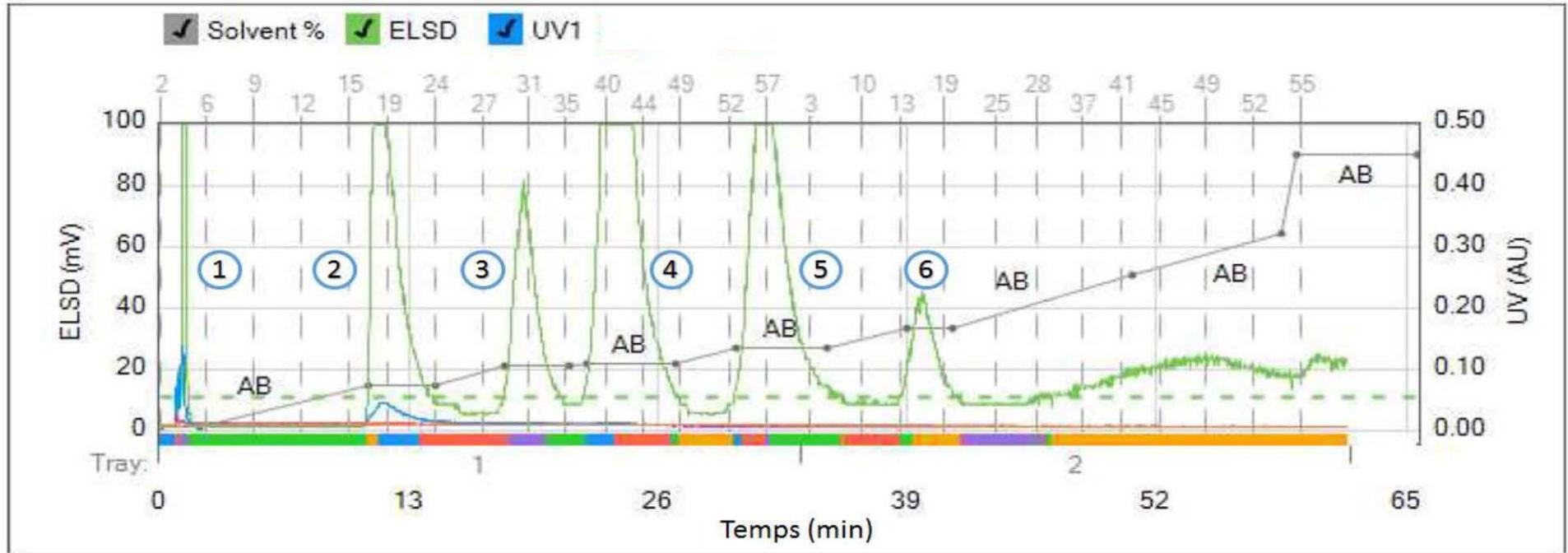
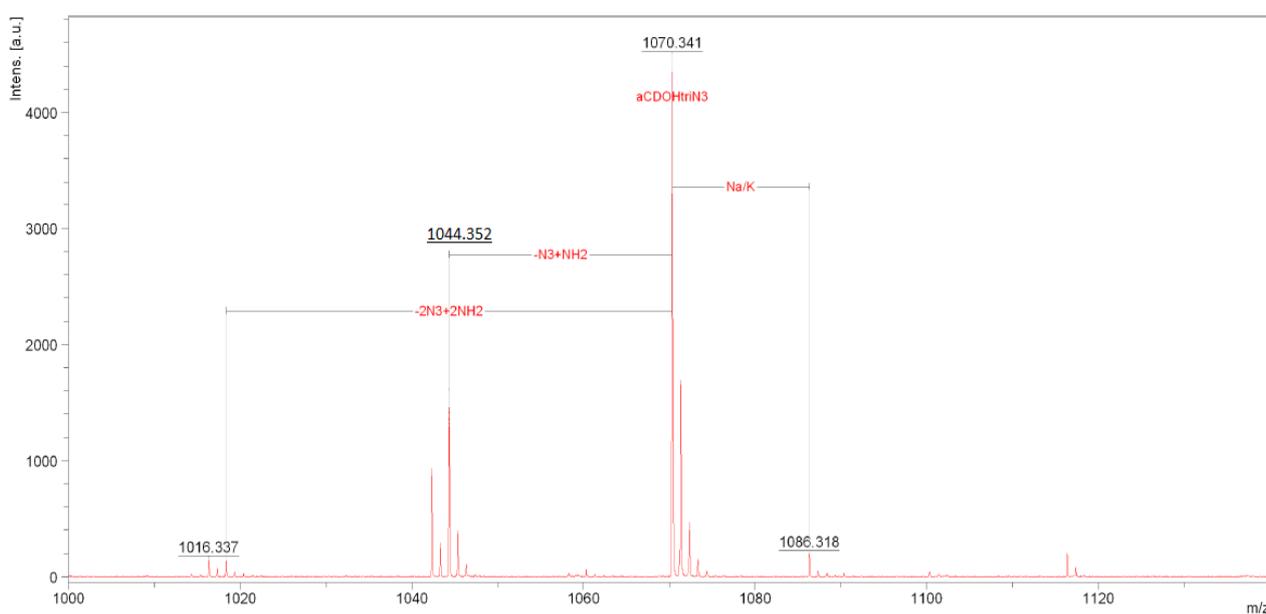


Figure 39. Chromatogramme et conditions pour la purification d' α -cyclodextrine triazide (4)

Les molécules isolées sous les pics n°3, n°4, n°5 et n°6 correspondent aux différents taux de substitution en azide de l' α -CyD, attribués respectivement à la triazide, la diazide, la monoazide et la CyD native selon leur spectre de masse MALDI-TOF. Le spectre est réalisé par dépôt en phase aqueuse mélangé avec une solution ACN/eau contenant la matrice, l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (DHB).

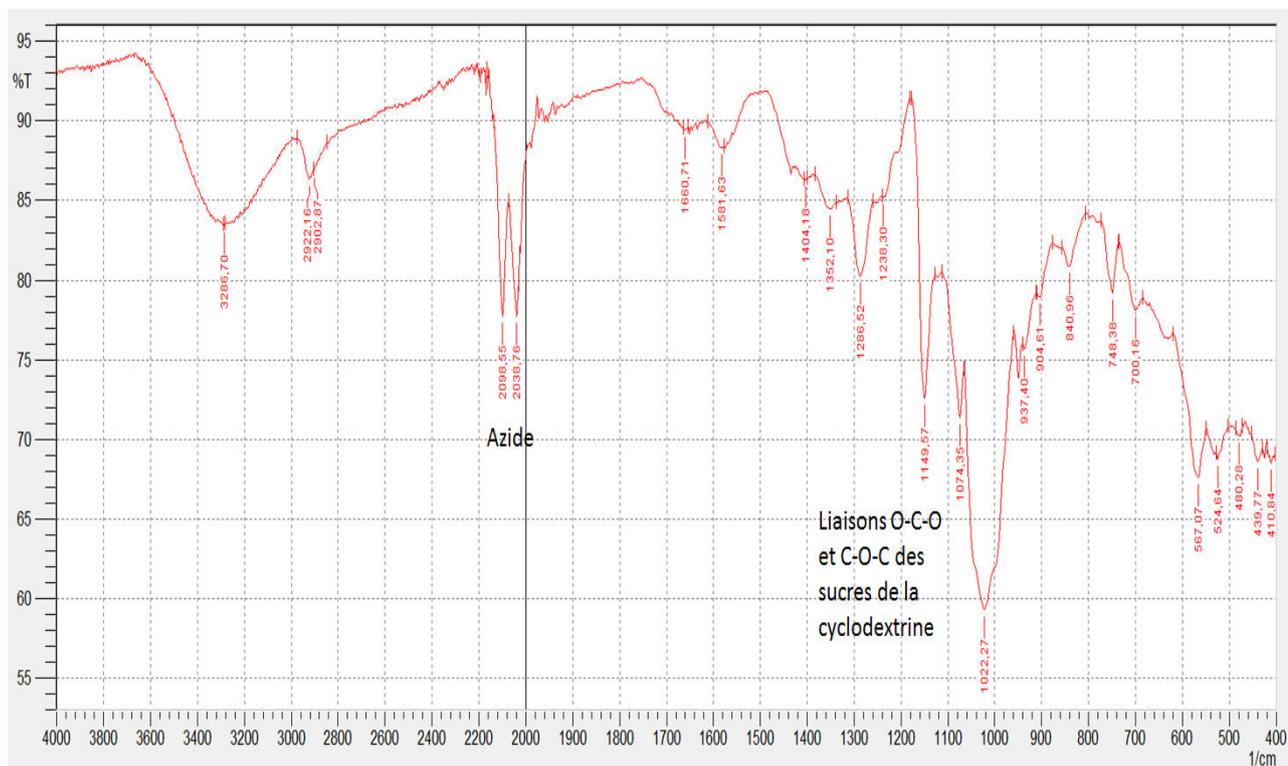
Le spectre de masse du pic n°3 correspondant au produit recherché est donné en Figure 40. Il montre les adduits sodium et potassium de l' α -CyD triazide (**4**). Il est possible également d'observer la fragmentation des adduits sodium par perte de diazote (m/z : 1042,332) ou par réduction de l'azide en amine par réaction avec la matrice. Cela peut s'expliquer par le fait que la DHB est une hydroquinone et le milieu du dépôt est aqueux et acide, favorisant la réduction (m/z : 1044,352). Les spectres des autres pics sont donnés en Annexe 3.3.



m/z : 1016,337 ; 1018,354 ; 1042,332 ; 1044,352 ; 1070,341 ; 1086,318

Figure 40. Spectre MALDI-TOF du pic n°3

La spectroscopie infrarouge du pic n°3 (Figure 41) montre également des bandes caractéristiques du produit. Dans la zone de 1000 à 1200 cm^{-1} sont observables les bandes traduisant la présence de sucres dans le produit (liées aux liaisons oxygène/carbone anomérique, glucosidiques et C-O d'alcools). La substitution du brome par l'azote est confirmée par la bande d'absorption caractéristique de la fonction azote, ici apparaissant sous la forme de deux bandes d'absorption [173] à 2098,55 et 2038,76 cm^{-1} .



O-H : 3286 cm^{-1} ; C-H : 2922 cm^{-1} ; N_3 : 2098 et 2038 cm^{-1} ; C-O-C et O-C-O des CyD : 1149/1074/1022 cm^{-1}

Figure 41. Spectre IRFT du pic n°3 en pastille KBr

La Figure 42 donne la RMN du carbone 13 de la molécule triazide **(4)**. Les déplacements des carbones (numérotés selon la Figure 22) sont les suivants :

- C1 : 101,39 ppm
- C4 : 82,21 et 81,36 ppm
- C2 : 73,31 et 73,10 ppm
- C3 : 72,08 et 71,91 ppm
- C5 : 71,49 et 70,73 ppm
- C6 (OH) : 60,42 ppm
- C6' (N_3) : 51,27 ppm

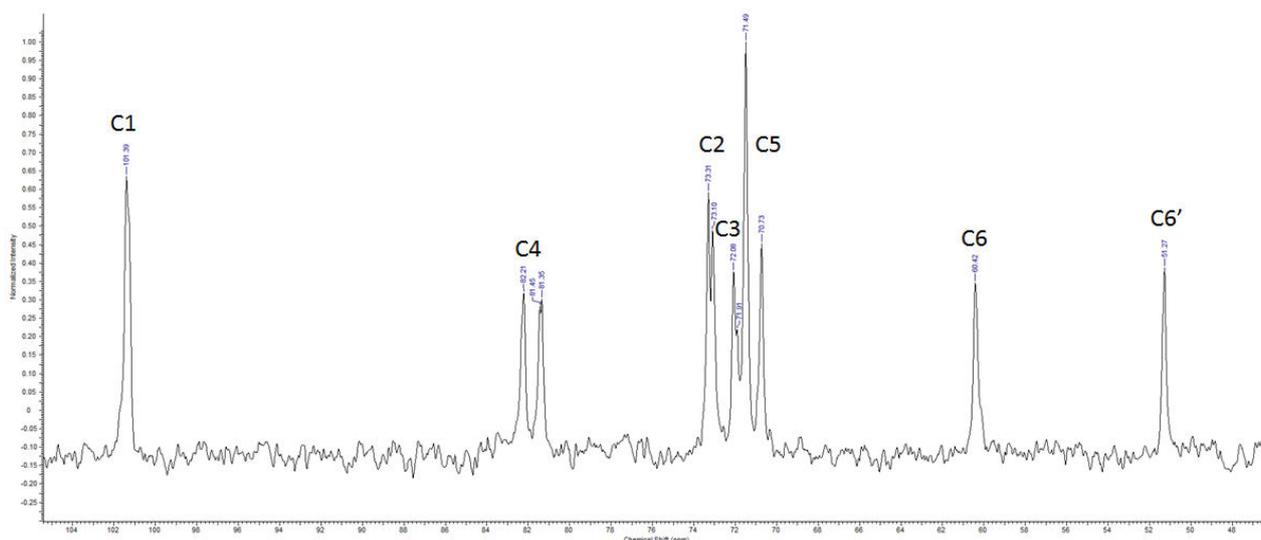
Le dédoublement des carbones 2 à 6 des sucres traduit la structure de la molécule, à savoir deux substituants sur le carbone 6 des glucopyranoses (noté 6 lorsqu'il est substitué par un OH et 6' pour un groupement N_3) répartis de tels sorte que la molécule possède une symétrie par rotation d'angle $2\pi/3$.

La RMN ^1H , fournie Figure 43, correspond également à celle observée dans le cas d'une CyD hydroxylée. L'attribution des protons est faites en accord avec les résultats de Manuel [166] :

- H1 : 5,05-4,95 ppm, intégrale : 6 H
- OH : 4,70 ppm (confondu avec le pic du solvant : eau)
- H3, H5, H6 : 3,95-3,7 ppm, intégrale : 20,7 H

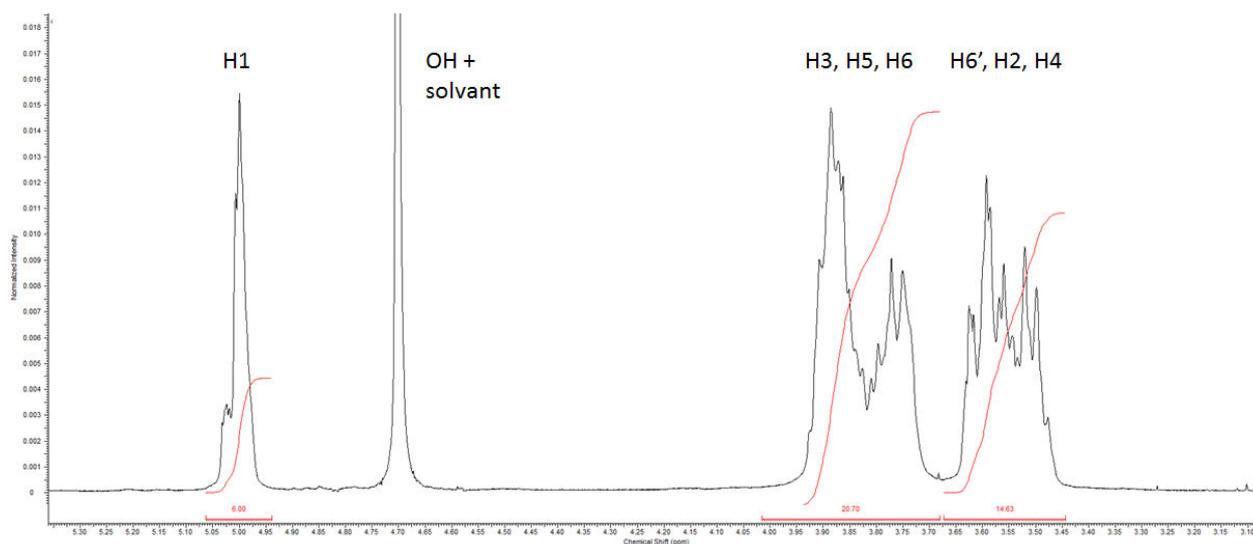
- H6', H2, H4 : 3,65-3,45 ppm, intégrale : 14,63 H

Il est à noter que la valeur des intégrales des deux massifs entre 3,95 et 3,45 ppm n'est pas en accord avec la répartition attendue du point de vue de la structure (18 H et 18 H). Cela peut être dû aux paramètres de routine utilisés lors de l'analyse non adaptés à ce cas précis.



C1 : 101,39 ppm ; C4 : 82,21 et 81,36 ppm ; C2 : 73,31 et 73,10 ppm ; C3 : 72,08 et 71,91 ppm ; C5 : 71,49 et 70,73 ppm ; C6 (OH) : 60,42 ppm ; C6' (N₃) : 51,27 ppm

Figure 42. Spectre RMN ^{13}C de la triazido- α -CyD (**4**) (D₂O, 100 MHz, 25°C)



5,05-4,95 : 6H, s, H1 ; 4,70 : s, OH ; 3,95-3,7 : 20,7H, m, H3+H5+H6 ; 3,65-3,45 : 14,63H, m, H6'+H2+H4

Figure 43. Spectre RMN ^1H de la triazido- α -CyD (**4**) (D₂O, 400 MHz, 25°C)

I.3. Résultats et interprétation

La purification du composé triazido- α -CyD (**4**) sur colonne en phase normale fonctionnalisée propylamine en gradient d'éluant ACN/eau permet de l'isoler avec une très bonne pureté. En effet, le spectre de masse du produit isolé ne présente aucun pic dû à la présence d'isomères avec un taux de substitution différent (ou en très faible proportion). La méthode permet également d'isoler le composé tétrafonctionnalisé (**5**). Cette purification possède l'avantage d'éliminer également les sels issus de

l'étape d'azidation. Bien que neutres vis-à-vis de l'étape d'acétylation et éliminés pendant la phase de traitement dans la phase aqueuse, il augmente la masse initiale de matière engagée lors de cette étape et donc les quantités de pyridine et d'anhydride acétique utilisées. Cela permet également de mesurer le rendement de l'étape d'acétylation. Malgré l'acétylation totale du réactif, le rendement n'est que d'environ 65 %. Ces pertes peuvent s'expliquer par le traitement du produit de réaction, le protocole par lavage/extraction entraînant la manipulation de volume important de phases aqueuse et organique, contrairement au protocole utilisé par Manuel [166].

Le composé peracétyl triazido- α -CyD (**6**) constitue la molécule de base pour l'obtention du monomère original de polymérisation peracétyl triisocyanato- α -CyD (**7**) ou la synthèse du dérivé guanidino- α -CyD (**11**). Sa dérivatisation à l'aide de la réaction de SAW est décrite ci-après.

II. Dérivatisation du composé peracétyl triazido- α -cyclodextrine (**6**)

L'intérêt du composé peracétyl triazido- α -CyD (**6**) réside dans les fonctions azides qu'il porte et les fonctions auxquelles elles peuvent conduire par dérivatisation, notamment selon la réaction de Staudinger-aza-Wittig (SAW). Cette partie s'attachera à détailler la dérivatisation de (**6**) selon le protocole SAW afin d'obtenir dans un premier temps un composé fonctionnalisé par des isocyanates pouvant faire office de monomère pour la synthèse de polyuréthanes/polyurées (décrit en Chapitre 4III). Dans un deuxième temps, il sera décrit la formation d'un dérivé guanidino- α -cyclodextrine ponté, résultat des conditions opératoires du protocole SAW sur le composé (**6**), montrant la compétition entre réaction intermoléculaire et intramoléculaire ainsi que de l'influence la nature du réactif phosphine sur ces réactions.

II.1. La réaction de Staudinger-aza-Wittig (SAW)

En 1919, Staudinger et Meyer [174]–[176] décrivent la première réaction entre un azide et une phosphine, formant un iminophosphorane. L'hydrolyse de cet intermédiaire conduit à l'obtention de l'amine correspondante. C'est la réaction de Staudinger (Figure 44).

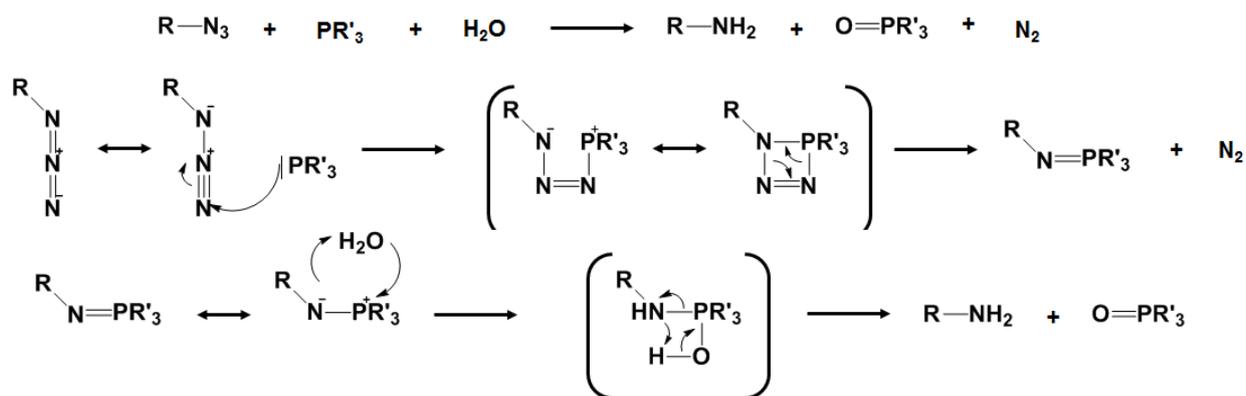
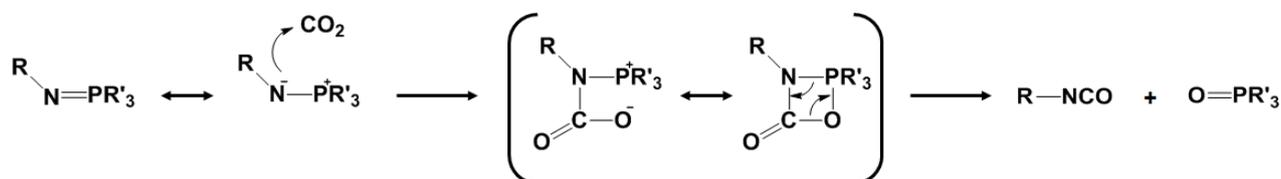


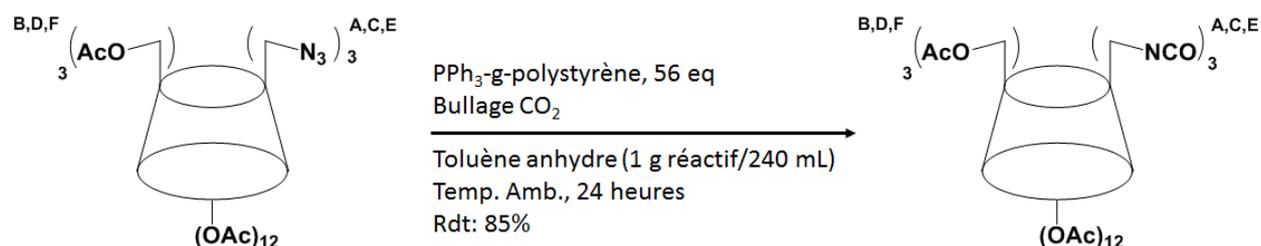
Figure 44. Equation bilan et mécanisme de la réaction de Staudinger

Entre 1993 et 1998, les travaux de Pinter [177], [178], complétés par ceux de Marsura et Charbonnier [179]–[181], montrent la réactivité des iminophosphoranes avec des électrophiles tels que CO_2 , CS_2 ou encore un isocyanate donnant accès aux dérivés isocyanates, isothiocyanates et carbodiimides respectivement. C'est la réaction de Staudinger-aza-Wittig (SAW), (Figure 45).


 Figure 45. Mécanisme de la réaction SAW dans le cas du CO_2

II.2. Synthèse de la peracétyle triisocyanato- α -cyclodextrine (7)

La réaction SAW permet d'obtenir des isocyanates à partir d'un azoture, d'une phosphine et de dioxyde de carbone. Il s'agit d'une voie d'obtention d'isocyanate comportant moins de risques et employant des produits moins toxiques, contrairement aux voies classiques d'obtention décrites Figure 16 et faisant intervenir par exemple du phosgène. La réaction se déroule telle que décrite par Manuel [169], dont les conditions sont résumées ci-après :


 Figure 46. Conditions opératoires de la réaction SAW pour l'obtention de la peracétyle triisocyanato- α -CyD (7)

Les étapes de la synthèse sont détaillées Figure 47. La triphénylphosphine est introduite ici sous forme d'un polymère greffé à base de polystyrène, réticulé par 2 %pds de divinylbenzène, et dont 70 % environ des cycles styrènes sont fonctionnalisés en position para par un groupement diphénylphosphine, soit un taux de greffage de 3 mmol/g. Le support solide du réactif permet une séparation simple de celui-ci par

filtration et lavage, évitant une séparation chromatographique sur silice risquant de dégrader les fonctions isocyanates.

La triisocyanato- α -CyD peracétylée (**7**) constituera le monomère à la base de la synthèse de nouveaux polymères à forte teneur en CyD par polyaddition. Le choix de ce dérivé comme monomère repose sur sa structure (fonctions réactives uniquement présentes sur la face primaire et réparties symétriquement) et une fonctionnalité bien définie ($\bar{f} = 3$), contrairement à une polymérisation directe de la molécule native qui verrait des hydroxyles secondaires réagir au fur et à mesure que l'encombrement stérique de la face primaire augmente. Ce monomère a également l'avantage d'être soluble dans les solvants organiques usuels (toluène, dichlorométhane, chloroforme, acétate d'éthyle, acétone, diméthylformamide). L' α -CyD peracétylée dont la structure est très proche du monomère, possède une solubilité de l'ordre de 0,08 %mol (environ 3 %pds) dans le CO₂, aux conditions de (T = 25°C, P = 225 bar) et (T = 40°C, P = 275 bar) selon les travaux de Potluri [151] en raison de la substitution des groupements hydroxyles de la CyD par des acétates. Il est supposé que cette même substitution de l'ensemble des groupements hydroxyles de l' α -CyD par des acétates pour la majeure partie d'entre-eux sur notre monomère original (**7**), lui confère une certaine solubilité dans ce solvant moins usuel qu'est le scCO₂. Des mesures de solubilité et de points de trouble, non réalisées à ce jour, seraient nécessaires pour valider cette hypothèse.

II.3. Synthèse d'un nouveau cryptant guanidino- α -cyclodextrine

II.3.1. Synthèse

La réaction SAW est basée sur la réactivité d'un iminophosphorane vis-à-vis d'un électrophile (dans le cas présent le CO₂) pour obtenir un isocyanate. Les travaux de Manuel [166] ont montré qu'un intermédiaire phosphinimine peut aussi réagir sur une fonction isocyanate (autre électrophile) donnant un accès direct aux carbodiimides. Notamment, cette réaction permet de synthétiser des carbodiimides symétriques et dissymétriques selon l'isocyanate et l'azoture utilisé. Manuel avait réalisé la réaction entre de la peracétyle- β -CyD monoazide et de la peracétyle- β -CyD monoisocyanate en présence de triphénylphosphine donnant le carbodiimide de di-peracétyle- β -CyD.

L'application de la réaction SAW sur la peracétyle triazido- α -CyD (**6**) peut dans certaines conditions entraîner l'apparition d'un intermédiaire de réaction où les deux fonctions peuvent être présentes à proximité l'une de l'autre simultanément, pouvant ainsi conduire à la réaction intramoléculaire entre une fonction isocyanate et une fonction phosphinimine.

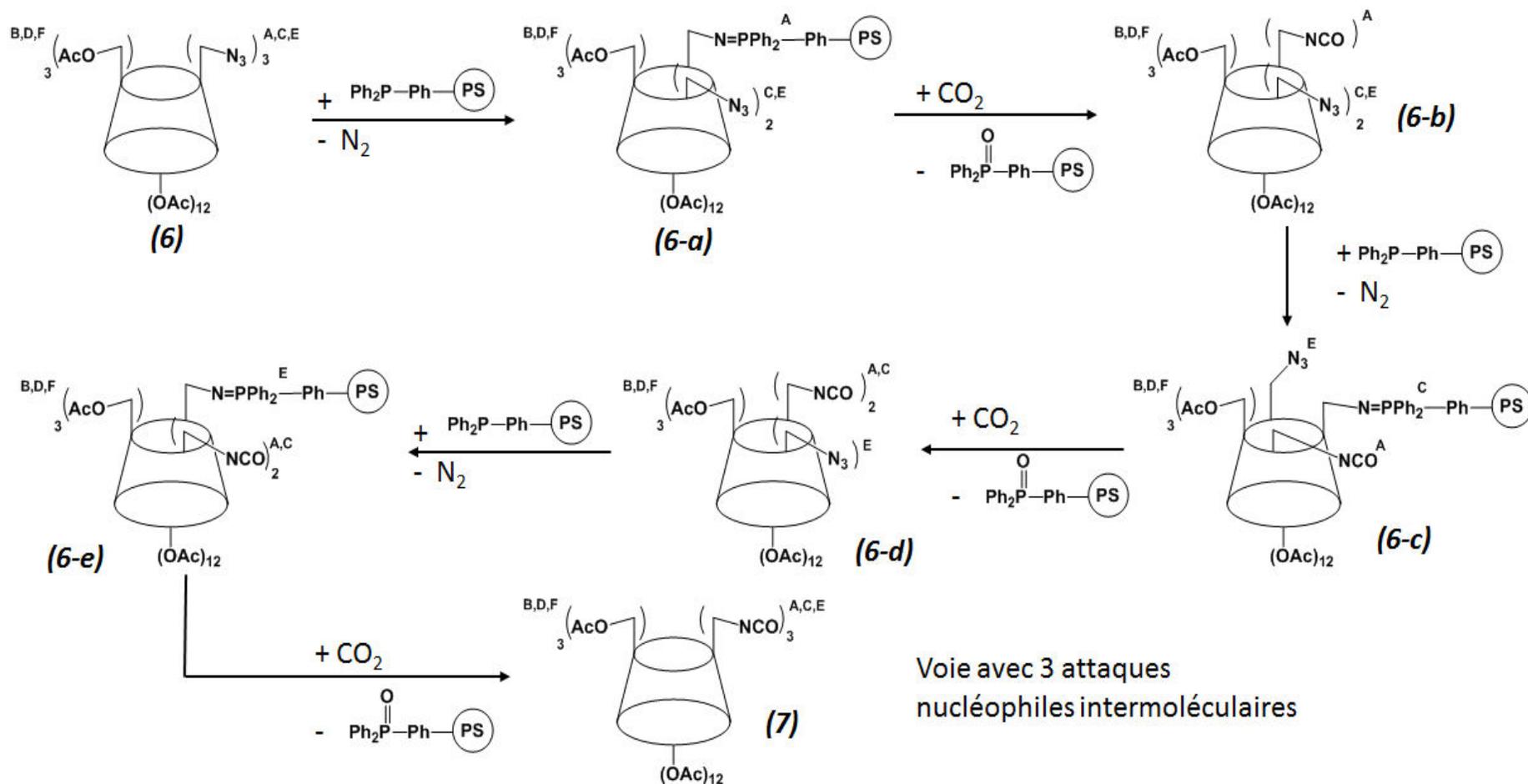
Ce sont les conditions opératoires qui conditionnent le résultat. En effet, l'utilisation d'une phosphine greffée sur support polymérique limite l'accès au groupement phosphinimine en provoquant un éloignement des centres réactifs et ainsi empêche l'attaque intramoléculaire sur la fonction isocyanate

voisine. Cet effet de gêne stérique a été décrit par Pflueger [182] sur une perméthyle- β -CyD heptazide. L'auteur argumente cet effet par l'immobilisation de la cyclodextrine sur le support solide et la distance séparant les fonctions phosphines trop importante par rapport à la distance entre les fonctions azides portées par la couronne primaire de la CyD. Le schéma réactionnel de la procédure SAW sur **(6)** est alors celui décrit Figure 47.

Dans le cas de la réaction en milieu homogène (phosphine en solution), il n'existe aucune gêne stérique. Le schéma réactionnel est alors celui Figure 48. Lors de la réaction de la seconde fonction phosphinimine de la molécule **(6-g)**, il y a donc concurrence entre une réaction intramoléculaire sur la première fonction isocyanate formée donnant **(6-h)** et une réaction intermoléculaire avec une molécule de CO₂ donnant **(6-i)**. Dans ce deuxième cas, la même concurrence existe lors de la réaction de la troisième fonction phosphinimine, conduisant à la formation du dérivé carbodiimide monoisocyanate **(8)** par réaction intramoléculaire ou le dérivé triisocyanate **(7)** par réaction extramoléculaire avec une molécule de CO₂.

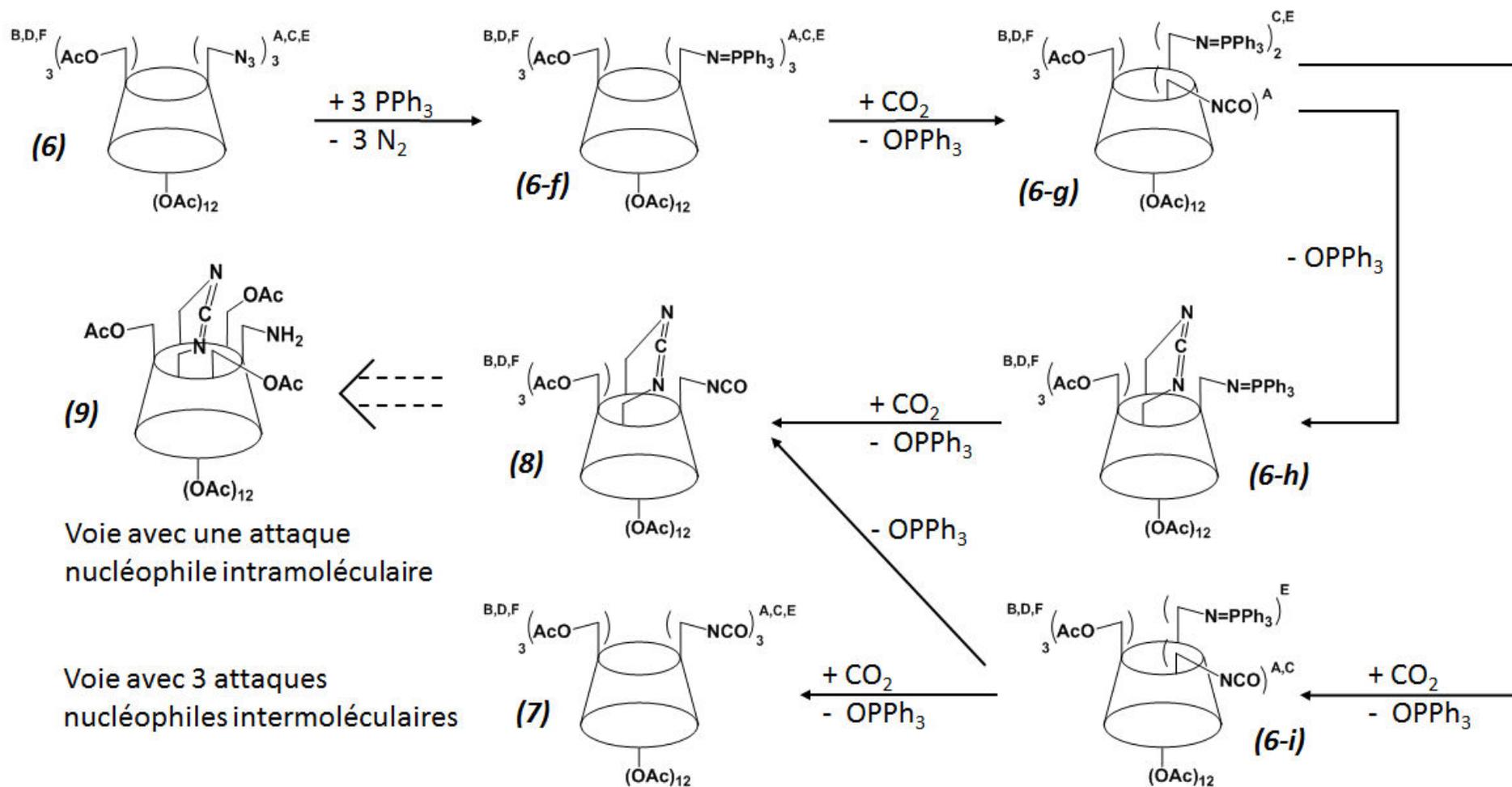
La mise en contact de **(8)** avec une molécule d'eau entraîne la dégradation de l'isocyanate en amine et l'obtention d'un composé portant à la fois un groupement nucléophile (amine) et un groupement électrophile (carbodiimide). La cyclisation se produit à chaud, dans le toluène. La nécessité d'apporter de l'énergie pour procéder à la réaction traduit la tension que génère le pont guanidine sur l'anneau d'unités glucopyranoses que constitue la CyD. La fonctionnalisation des hydroxyles par des acétates permet une plus grande flexibilité du tore par la suppression des liaisons hydrogènes, rendant possible la réaction intramoléculaire. La présence de triéthylamine comme base au sein du milieu est une précaution afin de déplacer l'amine vers sa forme non protonée et permettre l'attaque nucléophile (Figure 49).

Les essais réalisés ont permis d'obtenir, après élimination des co-produits, un rendement de 4 % et 44 % en composé monocarbodiimide monoisocyanate **(8)** et monocarbodiimide monoamine **(9)** respectivement. Le faible rendement en isocyanate, précurseur de l'amine, pourrait s'expliquer par son hydrolyse spontanée due aux conditions opératoires (présence d'eau) pendant le traitement de l'expérience.



$\text{P}(\text{Ph})_3$ supportée sur polymère, 56 éq., $[\alpha\text{-CD}(\text{OAc})_{15}(\text{N}_3)_3] = 4 \text{ mg/mL}$, Rdt en **(7)**: 85%

Figure 47. Schéma réactionnel d'obtention de l' α -CyD triisocyanate (**7**) à partir de la triazido peracétyle- α -CyD (**6**) et de triphénylphosphine sur support polymérique



P(Ph)₃, 40 éq. (homogène), [α -CyD(OAc)₁₅(N₃)₃] = 25 mg/mL, Rdt : mélange de stéréoisomères **(8)** : 4%, mélange de stéréoisomères **(9)** : 44%

Figure 48. Schéma réactionnel d'action de la triphénylphosphine en solution sur la triazido peracétyle- α -CyD **(6)**

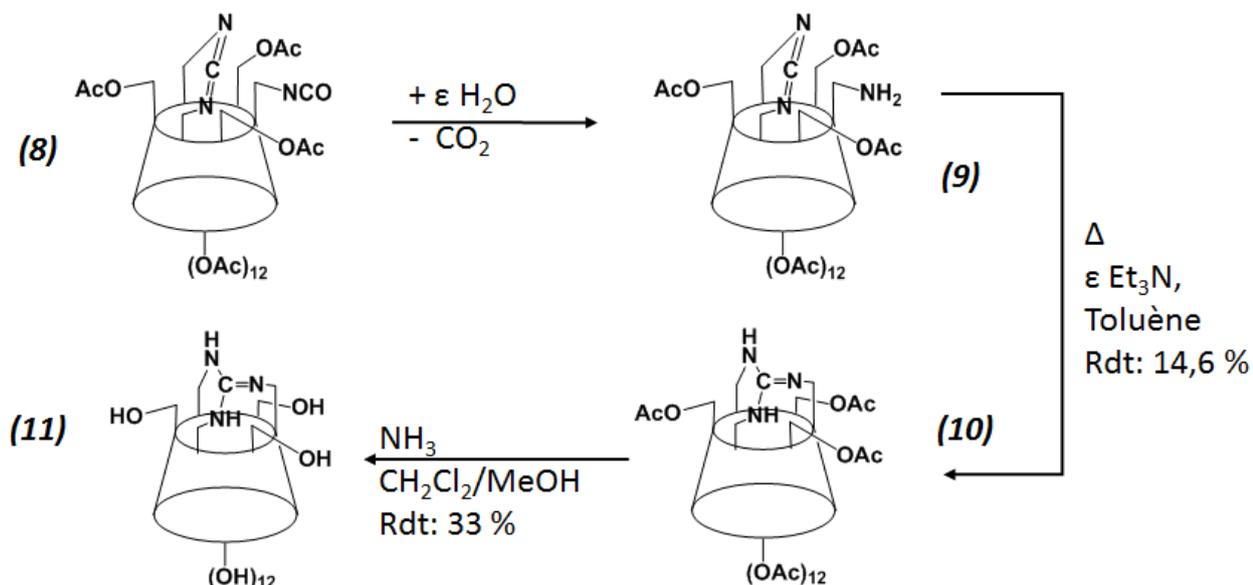
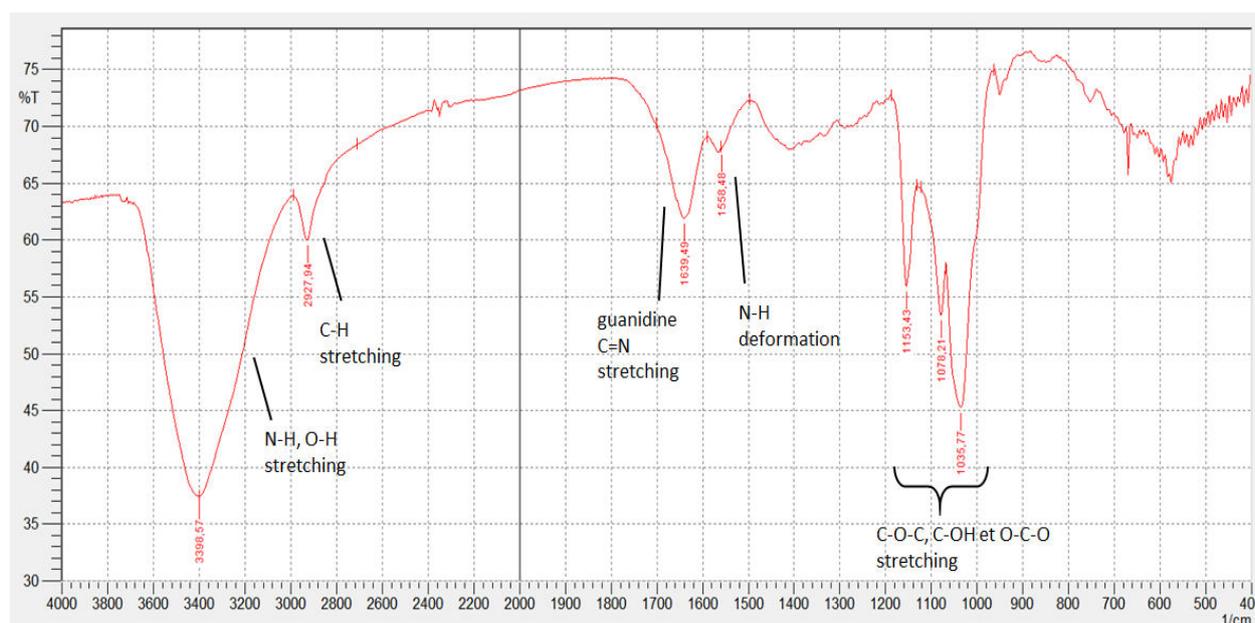


Figure 49. Schéma réactionnel d'obtention des cryptants guanidino- α -CyD peracétylé (10) et hydroxylé (11)

L'attaque de l'amine sur le carbodiimide pour former la guanidine pontée se déroule à chaud (100°C), dans le toluène. A température ambiante, aucune conversion n'a pu être observée. Cela traduit la tension de cycle induite par la réaction de cyclisation, nécessitant plus d'énergie pour créer la liaison entre le carbodiimide et la fonction amine. Les spectres IR et RMN les plus pertinents des différents intermédiaires (8), (9), (10) figurent en annexe (Annexe 3.4, Annexe 3.5, Annexe 3.6, Annexe 3.7, Annexe 3.8). Ainsi le spectre infrarouge de (8) (Annexe 3.5) présente clairement les bandes caractéristiques de la CyD peracétylée ($\text{C}=\text{O}$ des acétates à 1751 cm^{-1} , $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ et $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ à 1047 cm^{-1} et 1240 cm^{-1}). La présence des deux électrophiles sur la molécule est également confirmée avec le carbodiimide ($\text{N}=\text{C}=\text{N}$ à 2137 cm^{-1}) et l'isocyanate ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$ à 2266 cm^{-1}). Le spectre infrarouge de (9) (Annexe 3.6) traduit clairement la dégradation de la fonction isocyanate en amine avec la disparition de la bande $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ et l'apparition de la bande $\text{C}-\text{NH}$ à 1548 cm^{-1} . Enfin, le spectre IR de (10) (Annexe 3.8) montre la conversion du carbodiimide et de l'amine en guanidine par la disparition de la bande $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ et la présence des bandes liées à la fonction guanidine ($\text{C}=\text{N}$ à 1643 cm^{-1} et $\text{C}-\text{NH}$ à 1535 cm^{-1}). Le spectre RMN ^1H de (10) (Annexe 3.7) ne présente pas une structure bien résolue. Cela peut être analysé par une forte déformation de la molécule due au pont guanidine, différents protons n'étant alors plus équivalents, et/ou à la présence de différents stéréoisomères liés à la formation du carbodiimide puis de la guanidine (détails donnés ci-après) non séparés les uns des autres.

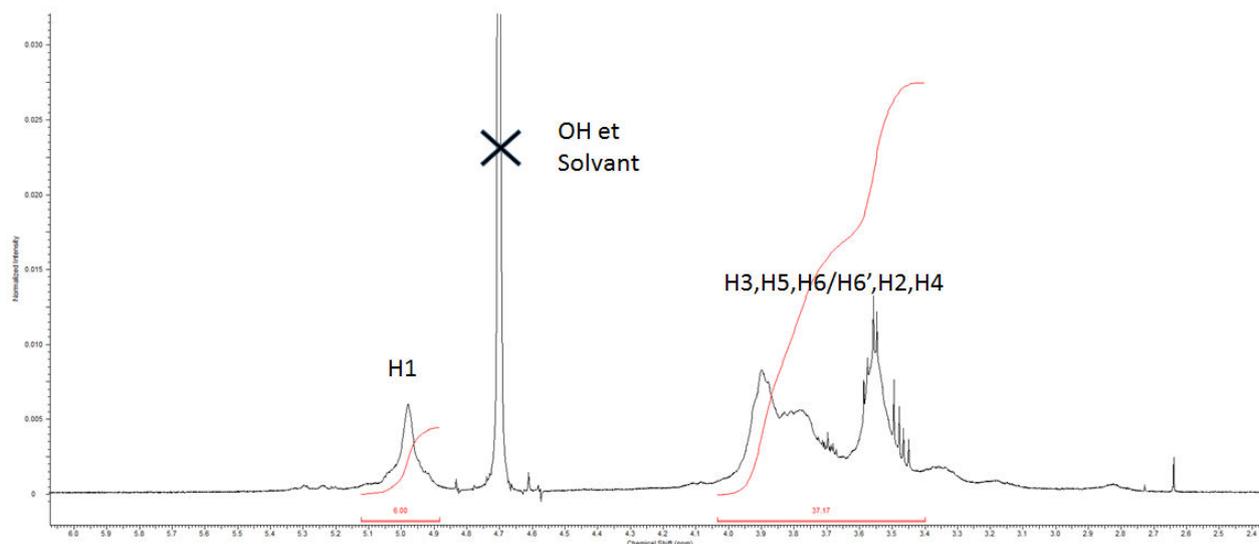
Le produit final, la guanidino- α -CyD (11), est obtenu après désacétylation à l'ammoniac dans le méthanol du composé (10). Le spectre infrarouge (Figure 50) de (11) révèle clairement la structure du produit avec un massif de pics entre 1200 et 1000 cm^{-1} caractéristique des sucres composant la CyD, les fonctions hydroxyles avec le pic large entre 3650 et 3050 cm^{-1} et l'absence de pic à 1750 cm^{-1} traduisant la désacétylation totale. La présence de la guanidine est quant à elle confirmée par les bandes

à 1639 cm^{-1} et 1558 cm^{-1} correspondant respectivement à la bande d'élongation du groupement C=N et à celle de déformation de la fonction N-H. Le spectre RMN ^1H (Figure 51) rend aussi clairement compte de la structure d'une CyD hydroxylée avec un pic correspondant au H1 à 5,03 ppm et un massif entre 4,05 et 3,45 ppm correspondant au H3, H5, H6, H6', H2 et H4 respectivement dans l'ordre des plus déblindés vers les moins déblindés. Il est cependant à noter que, comme pour la guanidine acétylée, le spectre de la molécule ne présente pas une bonne résolution. Plusieurs hypothèses en sont les causes telles que la formation d'agrégats, la tension générée par la liaison guanidine sur le cycle qui tend à déformer la CyD, rendant différents protons non équivalents ou encore la présence de plusieurs stéréoisomères non séparés.



O-H, N-H : 3398 cm^{-1} ; C-H : 2927 cm^{-1} ; C=N : 1639 cm^{-1} ; C-NH : 1558 cm^{-1} ; C-O-C et O-C-O des CyD : $1153/1078/1035\text{ cm}^{-1}$

Figure 50. Spectre IRFT de la guanidino- α -CyD (**11**)



5,1-4,9 : 6H, s, H1 ; 4,7 : OH ; 4,05-3,45 : 37,17H, m, H3+H5+H6+H6'+H2+H4

Figure 51. Spectre RMN ^1H de la guanidino- α -CyD (**11**) (D_2O , 400 MHz, 25°C)

II.3.2. Stéréoisomérisie de la guanidino- α -cyclodextrine

La synthèse de carbodiimides peut conduire à la formation de diastéréoisomères (Figure 52). Lorsque les substituants appartiennent à la même molécule, les isomères 2 et 4 peuvent devenir différents des isomères 1 et 3 respectivement.

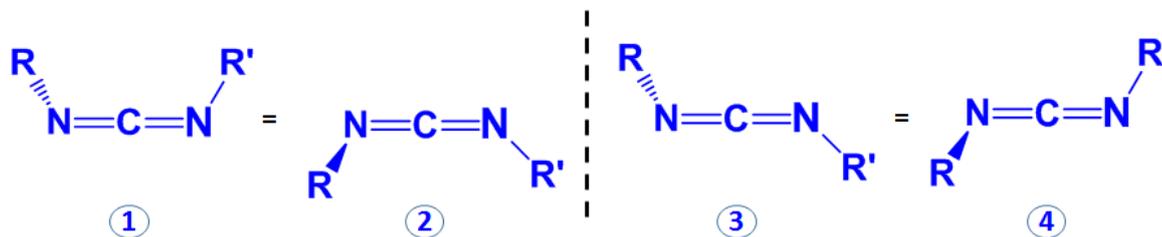


Figure 52. Isomères engendrés autour d'une fonction carbodiimide

La formation d'un carbodiimide pontant sur une α -CyD génère ainsi 4 stéréoisomères (axes de chiralité) représentés schématiquement ci-après :

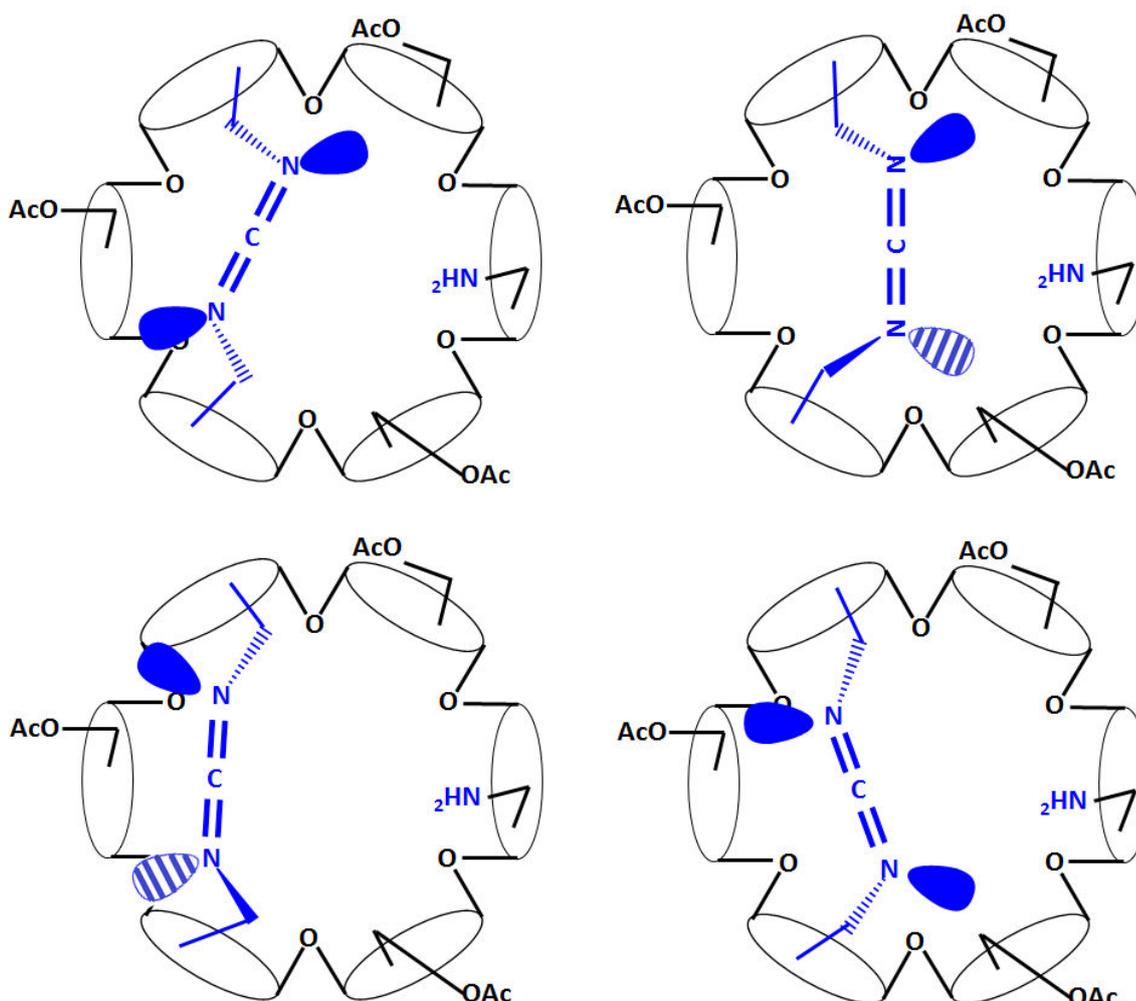


Figure 53. Représentation schématique des 4 stéréoisomères de l' α -CyD peracétylée monocarbodiimide monoamine (9) (vue par la face primaire)

Dans une seconde étape, l'addition nucléophile d'une fonction amine sur une fonction carbodiimide peut se faire selon deux directions par rapport aux plans orthogonaux définis par les orbitales p participant aux deux doubles liaisons, doublant ainsi le nombre possible de stéréoisomères. Ainsi, la

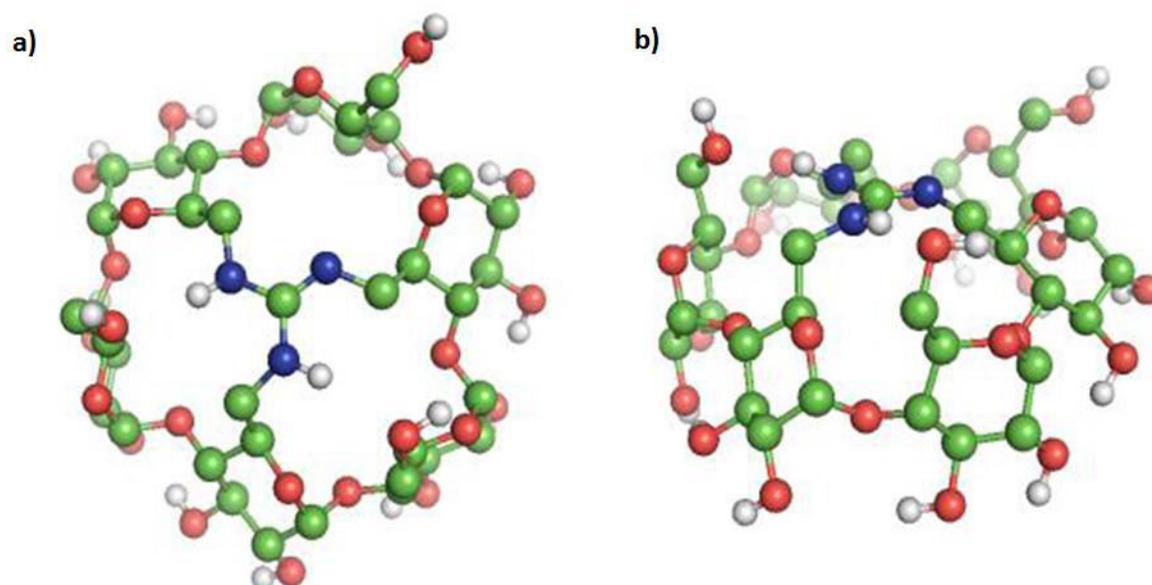
synthèse du cryptant guanidino- α -CyD (**11**) peut potentiellement conduire à la formation de 8 stéréoisomères.

Les premiers calculs de modélisation selon la méthode B3LYP/6-31G (réalisé au sein de l'UMR 7565 SRSMC: Laboratoire de Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes) [183] ont montré l'existence de 8 structures stables. Les coordonnées cartésiennes de ces structures, ainsi que l'écart de niveau d'énergie par rapport à la plus stable sont donnés Tableau 9. Une représentation tridimensionnelle de la structure la plus stable du cryptant guanidino- α -CyD (**11**) est également illustrée en Figure 54. La vue de dessus par la face primaire de la CyD montre clairement, pour la conformation calculée de l'isomère le plus stable, la tension générée par la guanidine sur le tore constitué par les unités glucopyranoses. Les trois unités présentent un basculement vers l'intérieur de la cavité, en particulier pour l'unité liée au groupement imine plus important que les deux autres, entraînant une distorsion du macrocycle la CyD. Cette distorsion, bien qu'énergétiquement défavorable, est compensée par la formation de deux liaisons hydrogènes entre les groupements amines de la guanidine (donneurs) et deux atomes d'oxygènes (accepteurs) appartenant aux hydroxyles en position 6 de deux unités glucopyranoses. Cette distorsion expliquerait la complexité des spectres RMN ^1H par perte de symétrie de la molécule. Enfin, la tension générée par la distorsion lors de la formation de la guanidine pourrait être la cause de l'absence de cyclisation du composé (**9**) en (**10**) à froid, nécessitant un apport d'énergie, ici par chauffage à 100°C, pour avoir lieu.

Tableau 9. Coordonnées cartésiennes des structures optimisées du cryptant guanidino- α -CyD (**11**)

Structure	E_{tot} (u. a.)	ΔE (kcal/mol) ¹
A	-3640,533364	0
B	-3640,524086	5,82
C	-3640,521137	7,67
D	-3640,520973	7,78
E	-3640,517544	9,93
F	-3640,512254	13,25
G	-3640,506516	16,85
H	-3640,502398	19,43

¹: énergie relative par rapport à la structure la plus stable, obtenus par la méthode de calcul B3LYP/6-31G



Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène non polaires n'ont pas été représentés.

Vue de dessus par rapport à la cavité (a), vue de côté (b)

Carbones : verts ; Oxygènes : rouges ; Azotes : bleus ; Hydrogènes : gris

Figure 54. Structure du mode de liaison le plus stable (Tableau 9, Entrée A) du cryptant guanidino- α -CyD (**11**) obtenue par calcul via la méthode B3LYP/6-31G

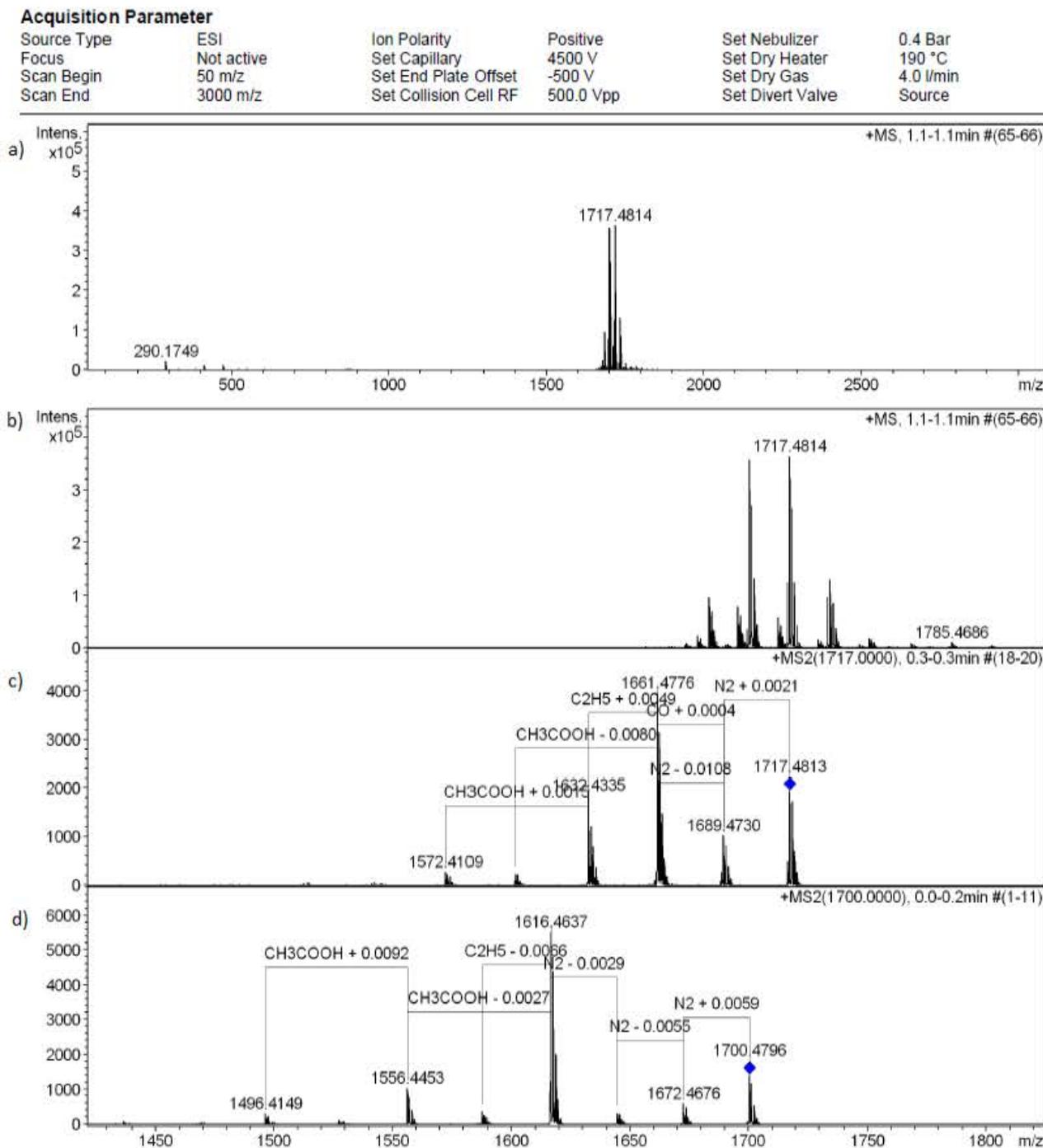
Conclusion

La modification en 4 étapes d'une α -CyD non modifiée permet d'obtenir un monomère possédant des fonctions pouvant servir de base à une polymérisation, la peracétyle 6^A,6^C,6^E-triisocyanato- α -CyD (**7**), possédant une structure et une fonctionnalité bien définie, ainsi qu'une grande solubilité dans les solvants organiques usuels. Ce monomère pourrait se différencier d'une CyD native dans un solvant non-conventionnel comme le scCO₂_solvant envisagé comme alternatif à certains solvants organiques afin de limiter les émissions de composés organiques volatils (COVs)_en présentant une certaine solubilité selon la base des résultats obtenus par Potluri [151] sur les peracétyles CyD. La réaction de Staudinger-aza-Wittig (SAW) permet d'obtenir des isocyanates comme groupements polymérisables. Cela a, entre autres, les avantages de réagir sur des amines ou des alcools par addition et d'être une fonction facilement identifiable en spectroscopie IR pour évaluer la conversion du monomère par disparition de la bande d'absorption IR de la fonction isocyanate.

La réaction SAW appliquée sous certaines conditions à la peracétyle 6^A,6^C,6^E-triazido- α -CyD (**6**), conduit en une étape à la formation d'un pont guanidine triplement lié sur la face primaire. Des expériences supplémentaires seront cependant nécessaires pour identifier, quantifier et caractériser les différents stéréoisomères produits lors de l'étape de formation du carbodiimide et également à partir des différents stéréoisomères carbodiimides monoamine obtenus quant à la formation des stéréoisomères des cryptants guanidines. Enfin, il restera à explorer les propriétés physicochimiques des guanidines, notamment d'un point de vue catalyse et complexation.

Annexes

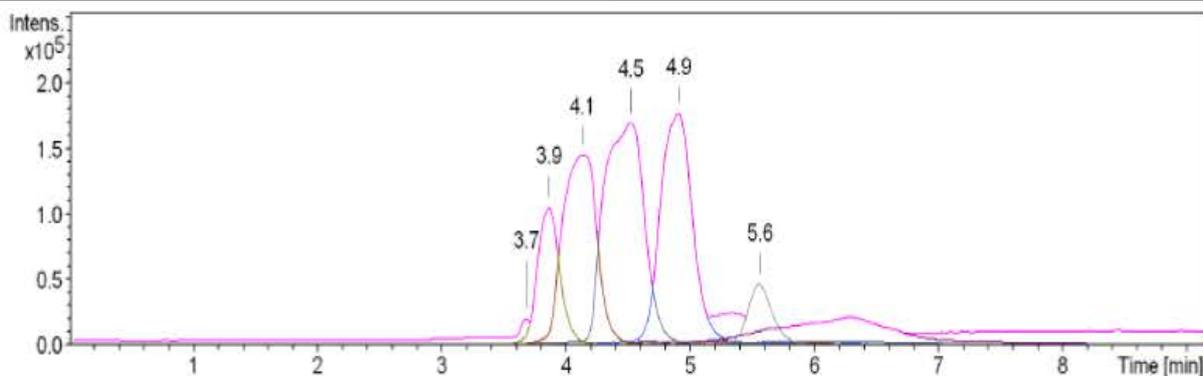
Annexe 3.1. Spectroscopie de masse MSMS à 50 eV du mélange chromatographié par la méthode classique d' α -CyD peracétylée triazide (6), a) Spectre complet, b) Zoom, c) MSMS à 50 eV sur le massif centré sur le pic majoritaire à 1717 Da, d) MSMS à 50 eV sur le massif centré sur le majoritaire à 1700 Da)



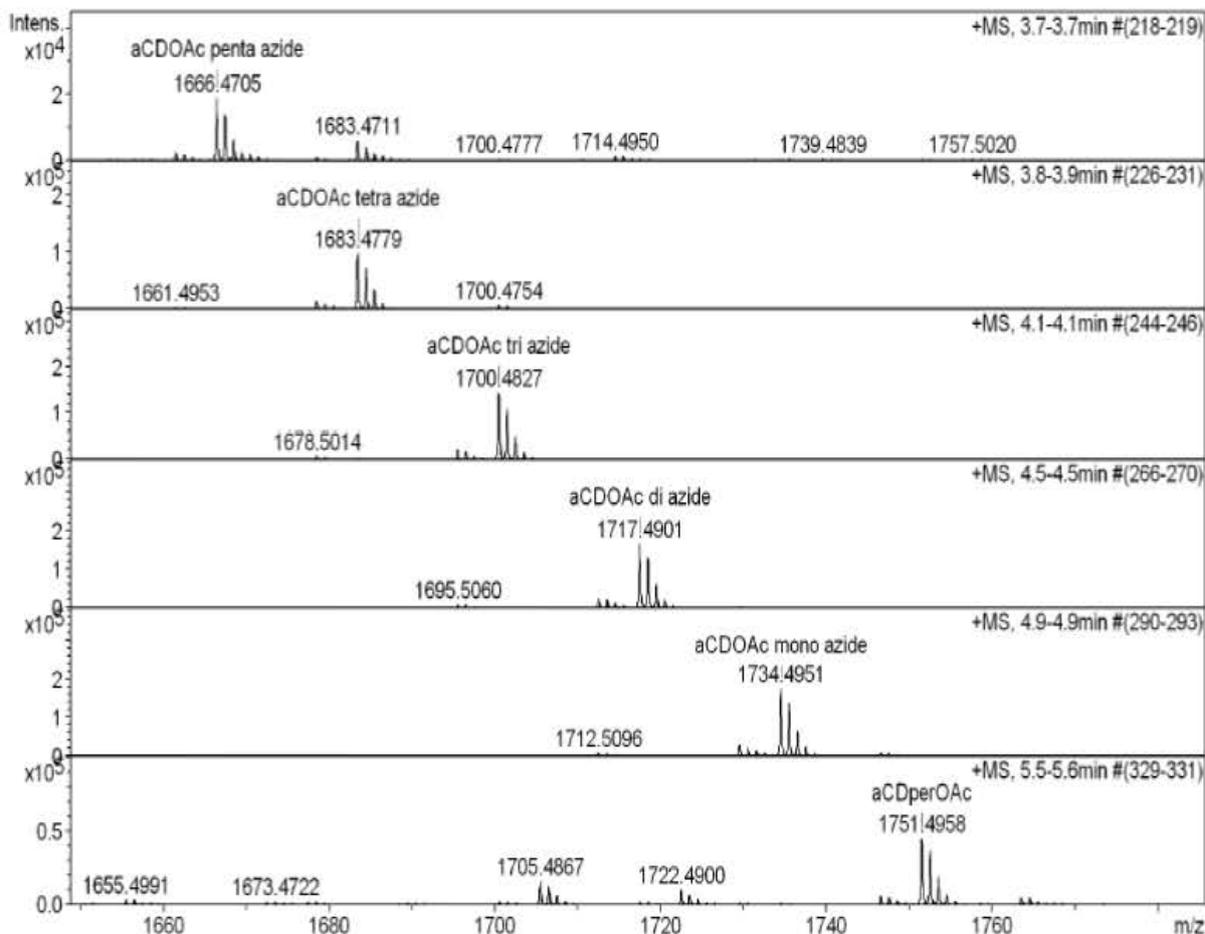
Annexe 3.2. Rapport d'analyse LCMS du mélange de triazido- α -CyD peracétylées (6) isolées sur colonne de silice : éluant dichlorométhane 98% /méthanol 2 %

Acquisition Parameter

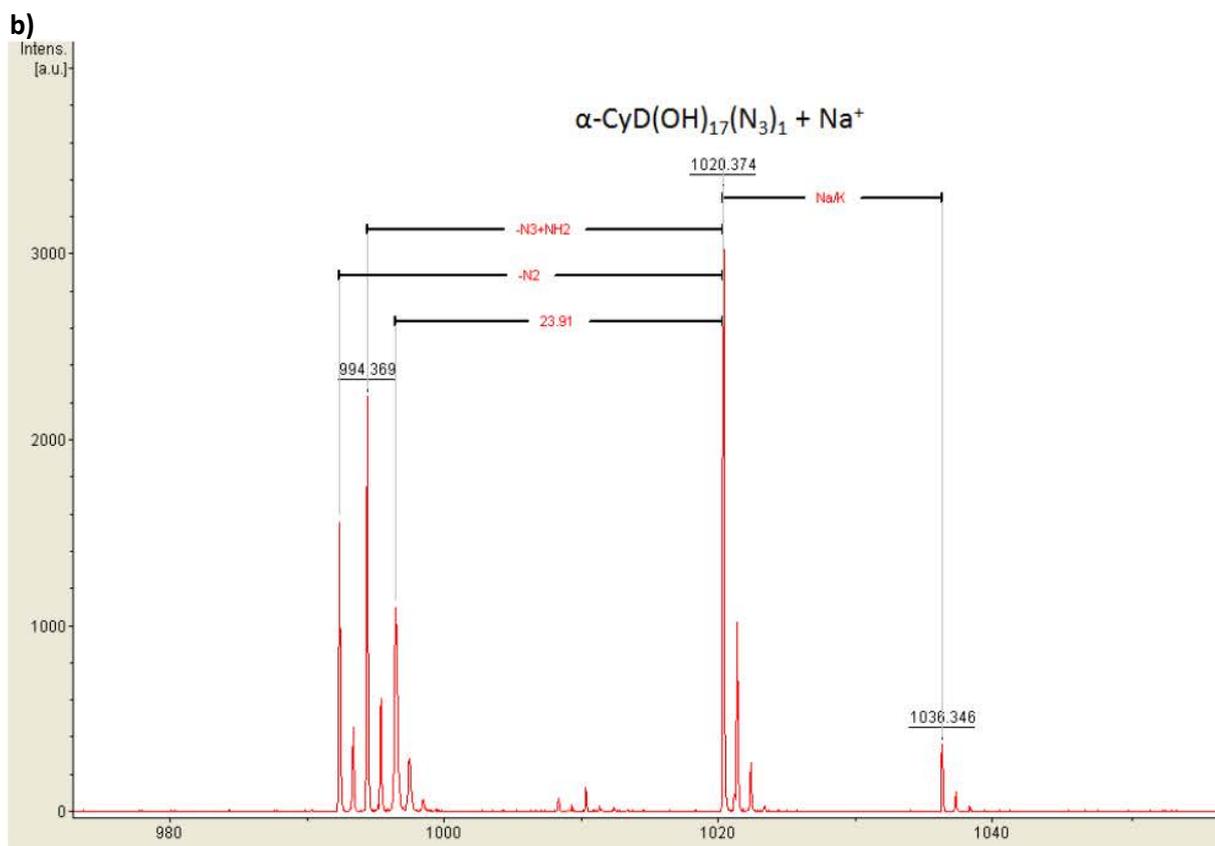
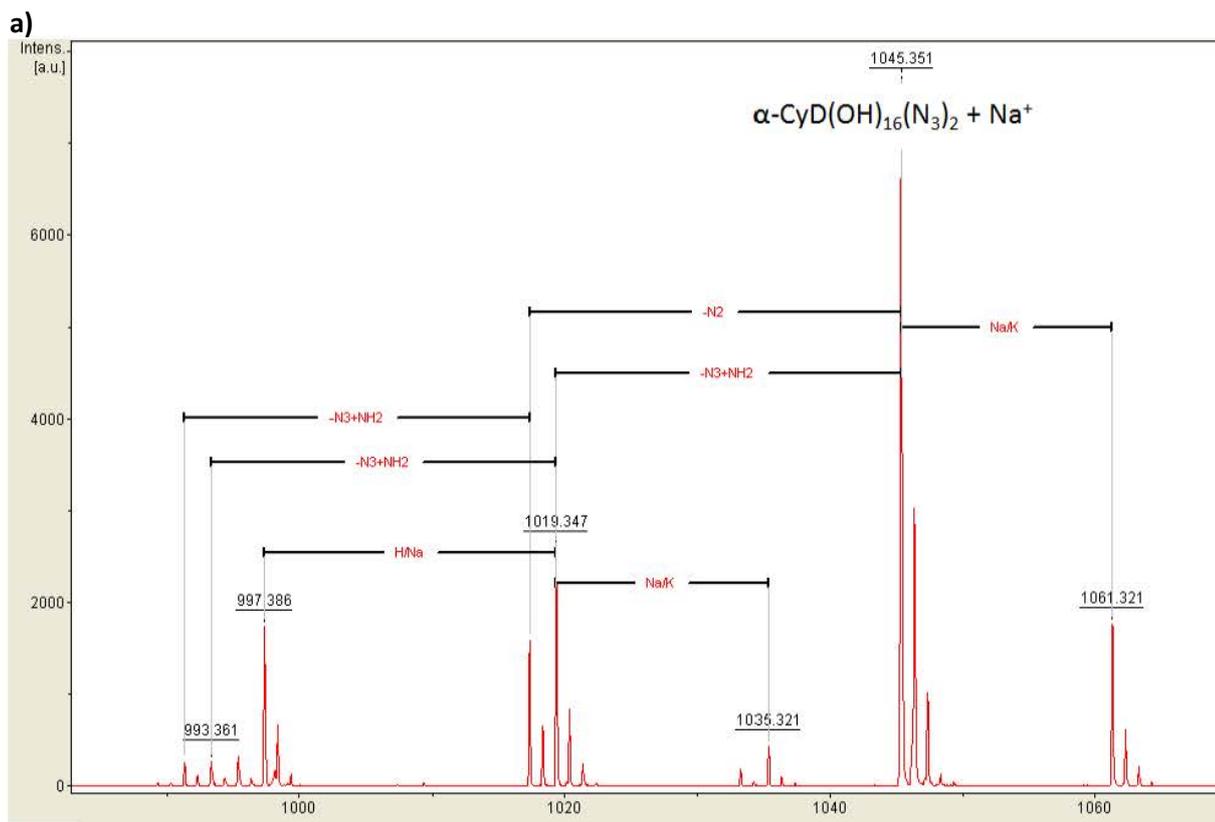
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	190 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set Collision Cell RF	500.0 Vpp	Set Divert Valve	Source

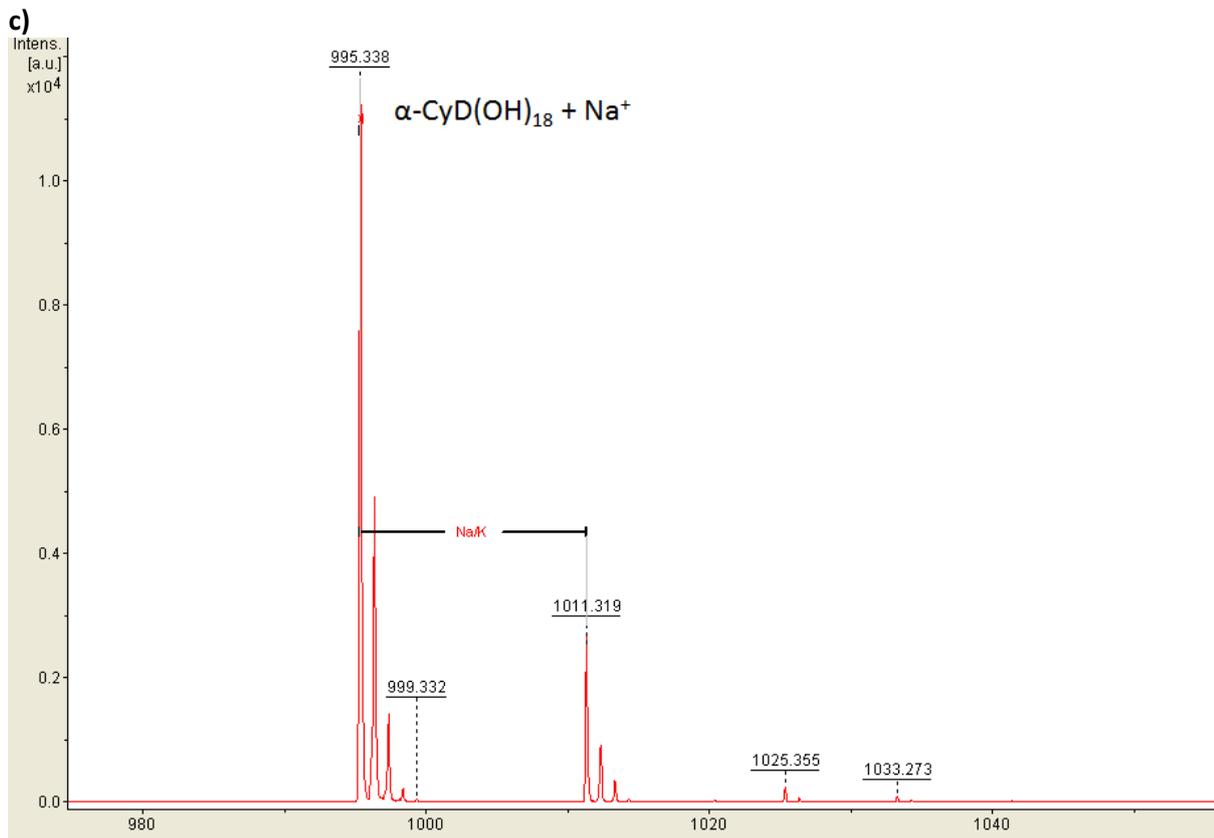


BPC 1734.4783±0.05 +All MS	BPC 1700.4736±0.05 +All MS
BPC 1717.4868±0.05 +All MS	BPC 1683.4390±0.05 +All MS
BPC 1722.4445±0.05 +All MS	BPC 48.9923-3001.0373 +All MS FullScan
BPC 1751.4923±0.05 +All MS	



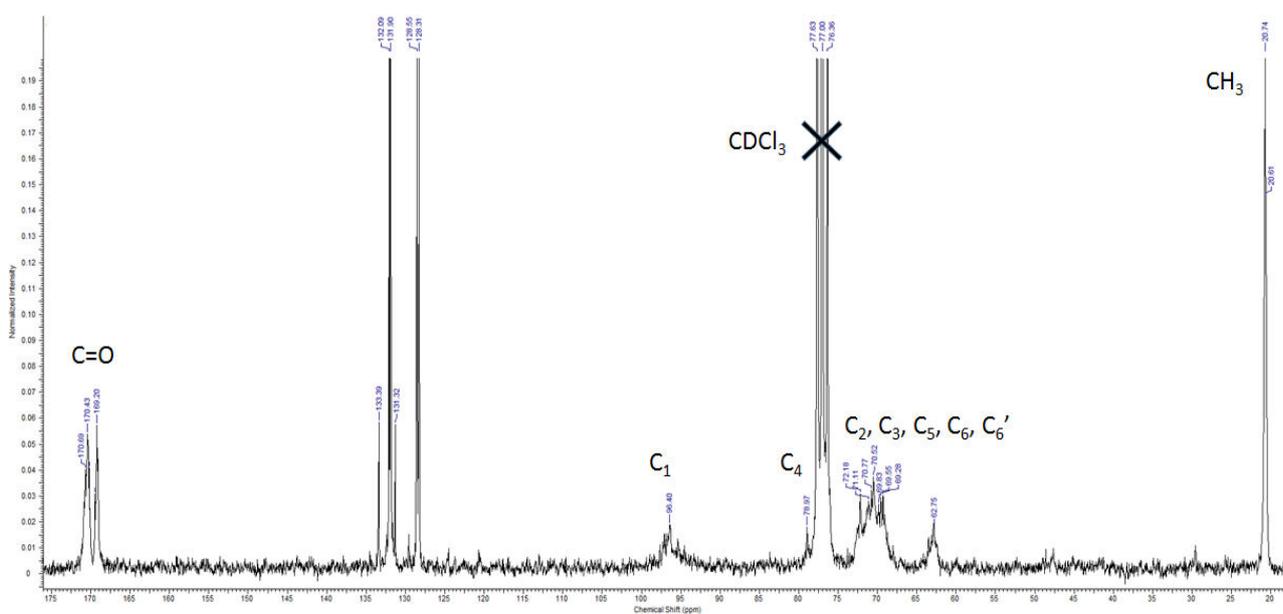
Annexe 3.3. Spectre MALDI-TOF dans la matrice DHB des pics a) n°4, b) n°5, c) n°6

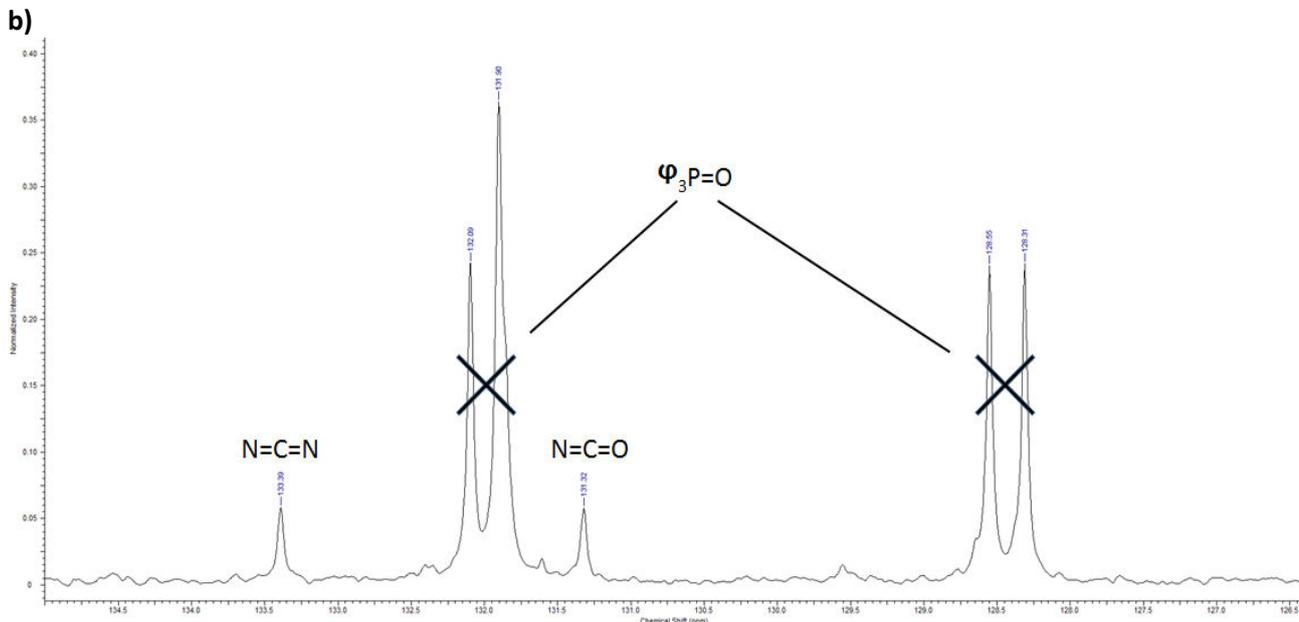




Annexe 3.4. Spectre RMN ¹³C de l'intermédiaire peracétyle- α -CyD monocarodiimide monoisocyanate (8**): a) Total, b) Zoom (CDCl₃, 100 MHz, 25°C)**

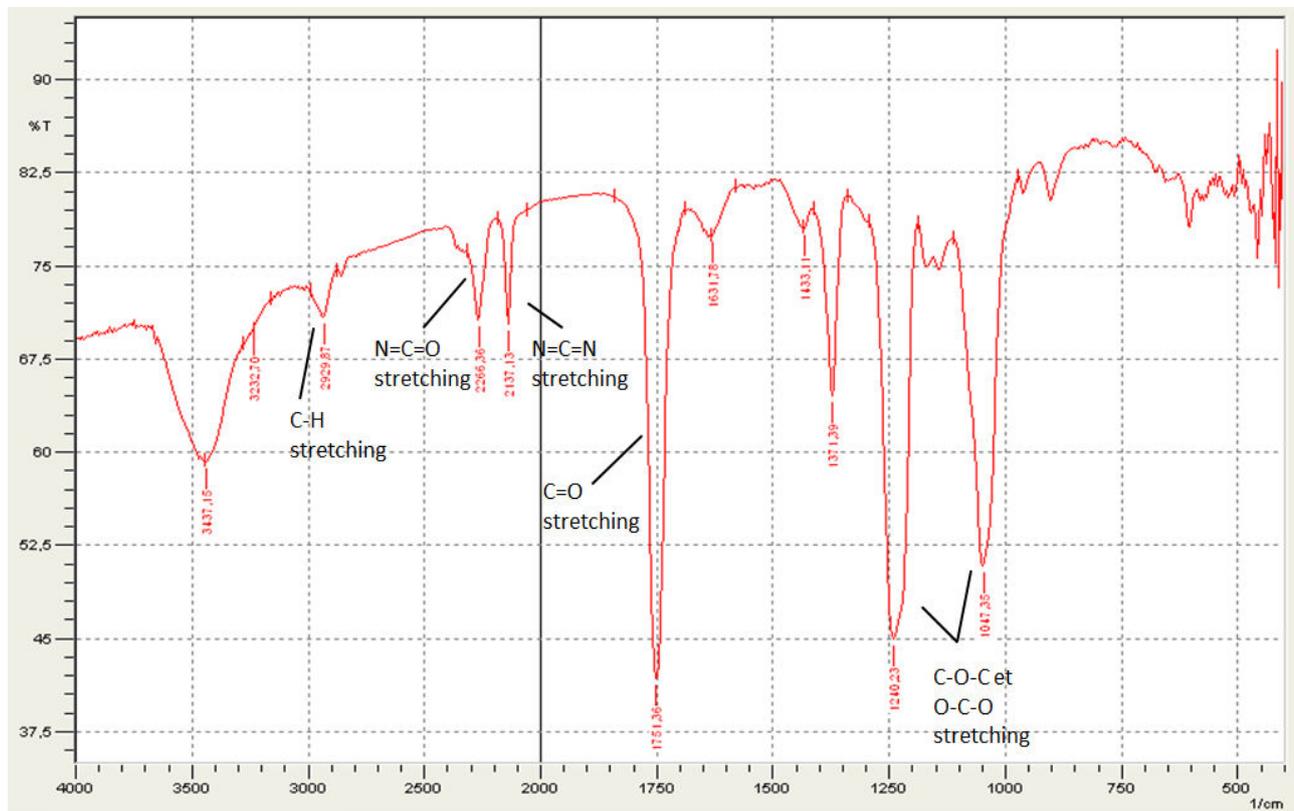
a)





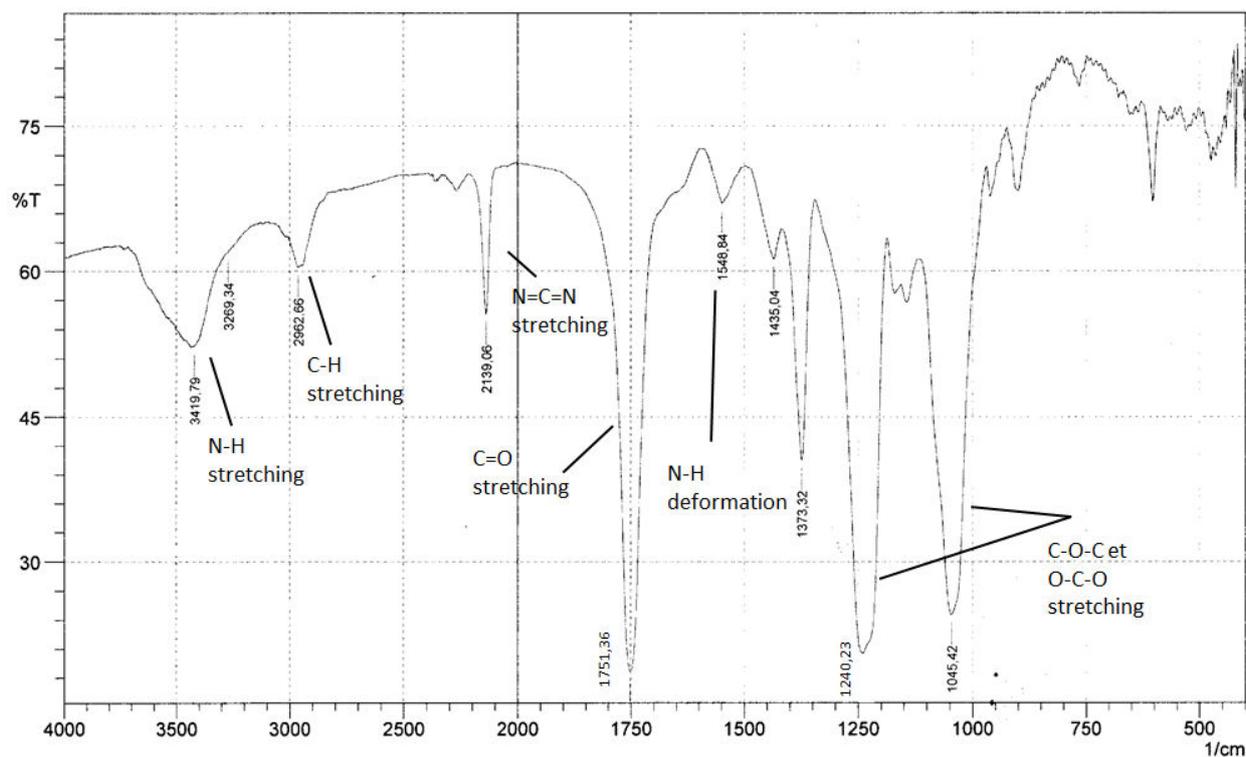
C=O acétate : 170,4 et 169,2 ; N=C=N : 132,3 ppm ; N=C=O : 131,3 ppm ; C1 : 98,4 ppm ; C4 : 78,97 ppm ; C2, C3, C5 : 73,31-68 ppm ; C6, C6' : 62,7 ppm ; CH₃ : 20,74 ppm

Annexe 3.5. Spectre IR de l'intermédiaire α -CyD peracétylé monocarbodiimide monoisocyanate (8)



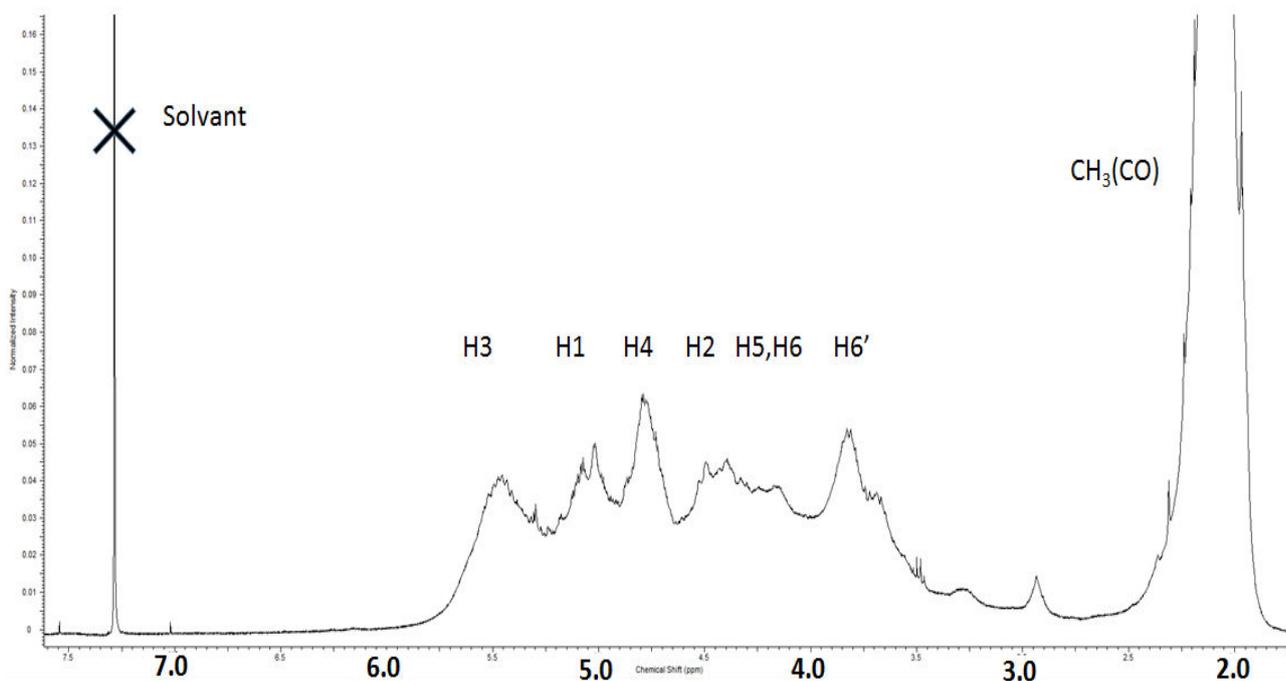
N-H : 3437 cm⁻¹ ; C-H : 2929 cm⁻¹ ; N=C=O : 2266 cm⁻¹ ; N=C=N : 2137 cm⁻¹ ; C=O des acétates : 1751 cm⁻¹ ; C-O-C et O-C-O des CyD acétylées : 1240 et 1047 cm⁻¹

Annexe 3.6. Spectre IRFT de l'intermédiaire peracétyle α -CyD monocarbodiimide monoamine (9)

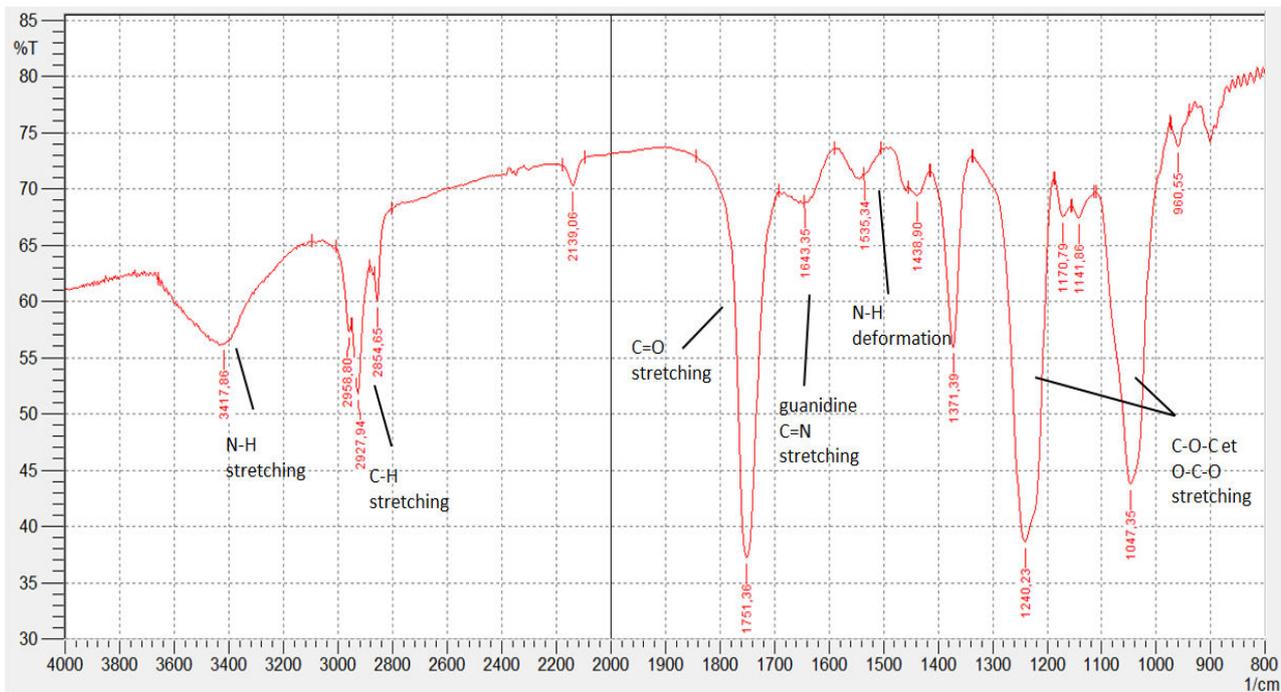


N-H : 3419 cm^{-1} ; C-H : 2962 cm^{-1} ; N=C=N : 2139 cm^{-1} ; C=O des acétates : 1751 cm^{-1} ; C-NH : 1548 cm^{-1} ; C-O-C et O-C-O des CyD acétylées : 1240 et 1045 cm^{-1}

Annexe 3.7. Spectre RMN ^1H du cryptant peracétyle-^{ACE}-guanidino- α -CyD (10) (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C)



Annexe 3.8. Spectre IR du cryptant peracétyle-^{ACE}-guanidino- α -CyD (10)



N-H : 3417 cm^{-1} ; C-H : $2958/2927/2854\text{ cm}^{-1}$; C=O des acétates : 1751 cm^{-1} ; C=N : 1643 cm^{-1} ; C-NH : 1535 cm^{-1} ; C-O-C et O-C-O des CyD acétylées : 1240 et 1047 cm^{-1}

Chapitre 4

Synthèse de polymères à base de cyclodextrines

Sommaire

I.	Base des essais de polymérisations.....	167
II.	Synthèse de polyuréthanes à base de cyclodextrine par polyaddition directe	168
II.1.	Synthèse en milieu solvant	168
II.2.	Synthèse en milieu dioxyde de carbone supercritique	174
II.2.1.	Choix des conditions.....	174
II.2.2.	Etude de l'influence des différents paramètres opératoires	175
II.2.2.1.	Agitation	175
II.2.2.2.	Test des conditions de base	175
II.2.2.3.	Stœchiométrie des monomères.....	176
II.2.2.4.	Catalyseur amine tertiaire.....	177
II.2.2.5.	Effet de la température.....	178
II.3.	Comparaison entre le milieu solvant et le milieu dioxyde de carbone supercritique.....	180
III.	Polyaddition à partir d'un monomère original.....	183
III.1.	Pourquoi un monomère original ?	183
III.2.	Choix des conditions de réaction	183
III.2.1.	Choix du solvant de réaction	184
III.2.2.	Choix de la température de réaction.....	184
III.2.3.	Choix du type d'extenseur de chaîne	186
III.3.	Polymérisation en milieu liquide	188
III.3.1.	Essais préliminaires	188
III.3.2.	Influence de la concentration en monomère totale	190
III.3.3.	Effet de la taille de l'extenseur de chaîne	194
III.4.	Polymérisation en milieu dioxyde de carbone supercritique.....	197
III.4.1.	Test préliminaire.....	197
III.4.2.	Influence de la concentration.....	198
III.5.	Comparaison entre le milieu solvant et le milieu $scCO_2$	200
III.6.	Analyse thermogravimétrique.....	202
III.7.	Voie d'accès à un polymère hydrophile	204

Table des figures

Figure 55. Spectre IR de l'essai PU-110, précipité en pastille KBr	170
Figure 56. Spectre de masse MALDI-TOF de l'essai PU-110, matrice DHB selon la méthode RPPepmix.....	170
Figure 57. Spectre de masse MALDI-TOF de l'essai PU-110, matrice DHB selon la méthode LP12kDa.....	173
Figure 58. Spectre MALDI-TOF de l'essai PU-103 dans la matrice SA selon la méthode LP12kDa.....	176
Figure 59. Spectres infrarouges de l'essai PU-106 après lavage au cyclohexane (en rouge) par rapport au monomère cyclodextrine de départ (en bleu) en pastille KBr	178
Figure 60. Spectre infrarouge de l'essai PU-108 après lavage au cyclohexane (en rouge) par rapport au monomère CyD de départ (en bleu) en pastille KBr.....	179
Figure 61. Spectre de masse MALDI-TOF de l'essai PU-108 dans la matrice DHB selon la méthode LP12kDa et attribution du nombre de cyclodextrines liées pour chaque groupe de massifs isotopiques	179
Figure 62. Comparaison des spectres infrarouges des polyuréthanes obtenus en milieu solvant (PU-110 en rouge) et en milieu CO ₂ supercritique (PU-108 en bleu).....	182
Figure 63. Comparaison des spectres infrarouges du monomère original (7) (en bleu) et du résultat de la polyaddition avec la 1,4-butandiol pour former renvoi PUO (Essai PUO-12) dans le DMF à 65°C (en rouge) .	185
Figure 64. RMN ¹ H de l'extenseur de chaîne 1,4-BDO et du résultat de sa polyaddition avec le monomère original (7) pour former (13) (essai PUO-14) dans le DMSO-d ₆	187
Figure 65. RMN ¹³ C de l'extenseur de chaîne 1,4-BDO et du résultat de sa polyaddition avec le monomère original (7) pour former (13) (essai PUO-14) dans le DMSO-d ₆	187
Figure 66. Spectre IR de la polyurée PUrO-43 à base du monomère original (7) et de 1,4-BDA.....	188
Figure 67. Spectre de masse MALDI-TOF de l'essai PUO-32 dans la matrice DHB selon la méthode LP12kDa.	189
Figure 68. Chromatogramme d'exclusion stérique de l'essai PUO-32	189
Figure 69. Evolution de la masse molaire en nombre, de la masse molaire en poids et de la masse molaire en nombre maximale observée lors de la polymérisation entre le monomère original (7) et la 1,4-butanediamine dans le DMF à 65°C en fonction de la concentration molaire en monomère CyD (a) et du pourcentage massique de monomères par rapport à la masse de monomères et de solvant	191
Figure 70. Comparaison des spectres de masse MALDI-TOF des essais PUrO-43 (C = 0,01 g/mL) et PUrO-46 (C = 0,1 g/mL).....	192
Figure 71. Chromatogramme d'exclusion stérique des essais PUrO-48 (a) et PUrO-50 (b).....	196
Figure 72. Spectre infrarouge du produit après lavage du réacteur en fin de réaction lors de l'essai PUrO-45	198
Figure 73. Spectre de masse MALDI-TOF du produit après lavage du réacteur en fin de réaction lors de l'essai PUrO-45 dans la DHB selon la méthode LP12kDa	198
Figure 74. Evolution des masses molaires lors de la polyaddition entre le monomère (7) et la 1,4-BDA en fonction de la concentration en masse de monomère par unité de volume de réaction C _{totale} (a) et du pourcentage massique en monomère (b)	199
Figure 75. Comparaison des masses molaires obtenues entre les milieux solvant et scCO ₂ pour différents pourcentages massiques en monomères lors de la polyaddition entre le monomère (7) et la 1,4-BDA.....	201
Figure 76. Thermogramme de l'essai PUrO-59	203
Figure 77. Spectre de masse MALDI-TOF comparatif du polymère PUrO-59 avant (a) et après (b) désacétylation	204

Table des tableaux

Tableau 10. Conditions de l'essai PU-110	169
Tableau 11. Attribution des masses détectées par analyse MALDI-TOF selon la méthode RPPepmix de l'essai PU-110	171
Tableau 12. Conditions des essais de polymérisations par polyaddition directe entre l' α -CyD (1) et l'HDI en milieu scCO ₂ (pression P = 180 bar).....	174
Tableau 13. Principales différences sur les résultats observations et données de la littérature lors de la synthèse de PU (12) à base d' α -CyD (1) et d'HDI entre les milieux liquide et scCO ₂	180
Tableau 14. O Observations et résultats lors de la synthèse de PUr à partir du monomère original (7) et de 1,4-BDA entre les milieux liquide et scCO ₂	200

Liste des annexes

Annexe 4.1. Spectre infrarouge de l'hexaméthylène diisocyanate selon la méthode ATR.....	207
Annexe 4.2. Représentation schématique d'exemples d'oligomères de (12) comportant entre 1 et 4 CyD et différentes quantités de bras extenseur de chaîne HDI reliés	207
Annexe 4.3. Spectre IR de l'essai PU-89 lavé au cyclohexane et du monomère α -CyD (1) de départ.....	208
Annexe 4.4. Spectre IR de l'essai PU-103 lavé au cyclohexane et du monomère α -CyD (1) de départ.....	209
Annexe 4.5. Spectre de masse MALDI-TOF de l'essai PU-106 après lavage au cyclohexane dans la matrice SA selon la méthode LP12kDa	209
Annexe 4.6. Spectre de masse MALDI-TOF de l'essai PU-110, filtrat de lavage au méthanol dans la matrice DHB selon la méthode RPPepmix	210
Annexe 4.7. Conditions opératoires des essais de polyadditions à partir du monomère (7) en milieu liquide	211
Annexe 4.8. Résultats des essais de polyadditions à partir du monomère (7) en milieu liquide	212
Annexe 4.9. Conditions opératoires des essais de polyadditions à partir du monomère (7) en milieu scCO ₂	213
Annexe 4.10. Résultats des essais de polyadditions à partir du monomère (7) en scCO ₂	214
Annexe 4.11. Spectre infrarouge du produit de réaction récupéré solide en fin de réaction lors de l'essai PUrO-45	215
Annexe 4.12. Spectre de masse MALDI-TOF de l'essai PUrO-63 dans la matrice DHB selon la méthode LP12kDa (a) et LP66kDa (b)	215
Annexe 4.13. Evolution des masses molaires lors de la polyaddition entre le monomère (7) et la 1,4-BDA en scCO ₂ en fonction du pourcentage massique en monomère, calculé pour l'essai PUrO-107 selon la concentration initiale avec P =150 bar (a) et selon la concentration finale avec P = 112 bar (b).....	216

I. Base des essais de polymérisations

Compte-tenu de l'état de l'art (Chapitre 1IV.2), il existe deux voies de synthèse principales pour l'obtention de polymère à forte charge en CyD :

- la polyaddition directe
- la fonctionnalisation par des groupements polymérisables

Dans le premier cas, une polyaddition entre un diisocyanate (tel que l'hexaméthylène-diisocyanate) et de la CyD native constitue la voie la plus aisée puisque l'ensemble des composés sont disponibles commercialement et présente une bonne solubilité en milieu solvant classique, le DMF (solvant utilisé par Manuel [166] pour fonctionnaliser les CyD). Cependant, la présence des hydroxyles sur les CyD les rendent très peu solubles dans le scCO₂ (Potluri [151], [184]) envisagé comme autre solvant pour la polymérisation en lieu et place du DMF toxique. La présence du diisocyanate liquide pourrait avoir une influence sur la réaction et les résultats obtenus dans le scCO₂.

Dans la seconde approche, la dérivatisation de CyD en un monomère original peut palier à ce manque de solubilité permettant une comparaison entre les deux solvants. Ce monomère original est celui décrit en Chapitre 3II.2, la peracétyl 6^A,6^C,6^E-triisocyanato- α -CyD (**7**), formant un polyuréthane (respectivement polyurée) par réaction avec un extenseur de chaîne dialcool (respectivement diamine). Ce monomère dispose des avantages suivants :

- posséder une certaine solubilité dans le scCO₂, liée à la substitution des groupements hydroxyles par des acétates selon les travaux de Potluri [151]
- avoir une fonctionnalité fixe de trois
- posséder une répartition symétrique de sa fonctionnalisation (tous les 120° d'angle) et uniquement sur la face primaire

Cela permet d'éviter un encombrement potentiel de la cavité par la réaction des hydroxyles de la face secondaire comme évoquée par Mohamed [140] et Renard [149]. La possibilité de déprotéger les hydroxyles de la CyD ou de laisser les acétates permet également de donner au matériau un caractère hydrophile (forme OH) ou hydrophobe (forme OAc).

Dans l'ensemble des synthèses décrites ci-après, différentes concentrations seront employées :

- Concentration massique totale en monomères C_{total} (masse totale de tous les monomères par volume de solvant ou volume du réacteur). En milieu liquide, toute éventuelle variation de volume due à la solubilisation des monomères a été négligée. En milieu scCO₂, elle est calculée

par rapport au volume accessible du réacteur et est donc indépendant des conditions de température et de pression.

- Concentration molaire en monomère cyclodextrinique [CyD] (quantité initiale de monomère CyD par volume de solvant ou volume du réacteur). En milieu liquide, toute éventuelle variation de volume due à la solubilisation des monomères a été négligée. En milieu scCO₂, elle est calculée par rapport au volume accessible du réacteur et est donc indépendant des conditions de température et de pression. Cette concentration est de plus indépendante du nombre d'équivalents entre les monomères puisqu'elles ne concernent que le monomère à base de CyD.
- Le pourcentage massique en monomères, $\%pdstotal$, pourcentage de la masse totale en monomères par rapport aux masses de monomères et de solvant engagées ; le pourcentage molaire en monomères, $\%moltotal$, pourcentage de la quantité totale en monomères par rapport aux quantités de monomères et de solvant engagées.

$$\%pdstotal = \frac{m_{monomères}}{m_{monomères} + V_{réaction} * \rho} \quad (\text{Eq.24})$$

$$\%moltotal = \frac{n_{monomères}}{n_{monomères} + \frac{V_{réaction}}{V_m}} \quad (\text{Eq.25})$$

En milieu liquide, elles sont indépendantes de toutes conditions de température ou de variation de volume due à la solvation. En milieu scCO₂, la masse volumique ou le volume molaire étant dépendant de la température et de la pression, ces pourcentages le sont également. De plus, le CO₂ ne remplit pas totalement le volume du réacteur puisque les monomères mis en jeu initialement en occupent une partie, non mesurable. Le volume de CO₂ introduit a été cependant considéré comme celui du réacteur étant donné les concentrations massiques testées. Ainsi ces pourcentages sous estiment légèrement les pourcentages réels en milieu scCO₂.

II. Synthèse de polyuréthanes à base de cyclodextrine par polyaddition directe

II.1. Synthèse en milieu solvant

Comme évoqué précédemment, il est possible de réaliser la synthèse de polyuréthane par polyaddition directe à partir de diisocyanate et de CyD native tel que décrit par Ozmen [135]. Le choix s'est porté sur l' α -CyD (**1**) et l'hexaméthylène diisocyanate (HDI).

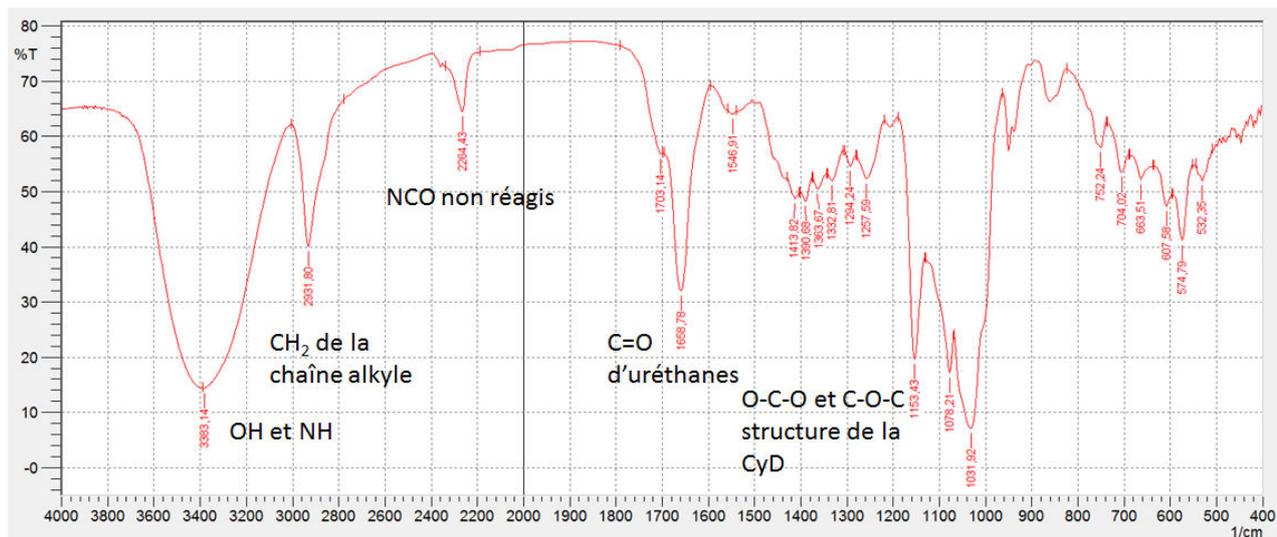
Les conditions de synthèse de (**12**) adoptées lors de l'essai PU-110 ont été prises proches de celles utilisées par Ozmen [135] :

Tableau 10. Conditions de l'essai PU-110

Réactifs	α -CyD	HDI
Masse (g)	2,11	1,09
Volume (mL)		1,04
Quantité (mmol)	2,17	6,47
Equivalents	1	3
Solvant	DMF anhydre	
Volume Solvant (mL)	10	
C_{total} (g/mL)	0,32	
%pdstotal (%pds)	25,3	
T (°C)	70	

Le changement de CyD (α -CyD au lieu de la β -CyD) entraîne une modification du ratio entre les monomères, CyD/HDI : 1/3 au lieu de 1/3,7 pour le plus proche d'Ozmen. Ce ratio entre les monomères permet de maintenir assez proche le ratio entre la quantité de fonctions isocyanates et les hydroxyles de l' α -CyD (NCO/OH I^{aires} 1/1 contre 1,02/1, si l'on considère une plus grande réactivité des hydroxyles primaires par rapport aux secondaires de la CyD et NCO/OH de 1/3 contre 1/2,83 si l'on considère toutes les fonctions hydroxyles polymérisables de la CyD) afin d'être dans des conditions où un précipité se forme au cours de la polymérisation. L'ensemble de ces changements modifie légèrement les conditions de concentration par rapport à la masse/quantité totale mise en jeu (monomères+solvant) : %pdstotal = 25,3 %pds, %moltotal = 6,3 %mol contre %pdstotal = 24,7 %pds, %moltotal = 6,02 %mol pour un ratio β -CyD/HDI de 1/3,7 dans la synthèse menée par Ozmen. Cette faible variation n'est pas significative compte-tenu des variations de concentrations chez d'autres auteurs (Mohamed [138] : ratio β -CyD/PDI : 1/3, %pdstotal = 8,1 %pds, %moltotal = 1,8 %moltotal).

Après filtration et lavage au méthanol, une masse de polymère insoluble a pu être isolée, 1,64 g, soit un pourcentage massique de récupération en polymère de 51 %pds par rapport à la masse de monomères engagée. Cependant le spectre IR (Figure 55) présente une bande caractéristique à 2264 cm^{-1} , traduisant la présence de fonctions isocyanates non réagies au sein du solide. Le spectre présente cependant deux bandes à 1703 cm^{-1} et 1658 cm^{-1} correspondant à la formation d'uréthanes. Il est à noter que la seconde bande se situe à une fréquence inférieure de 20 cm^{-1} par rapport à la gamme de fréquences données par Socrates [173] pour les carbonyles d'uréthane. Cela peut se traduire par une interaction forte avec les hydroxyles de la CyD, modifiant la fréquence, ou même une réaction de l'uréthane avec un hydroxyle formant un carbonimidate ($\text{RO}-(\text{C}=\text{NR}')-\text{OR}$) et de l'eau. Le spectre IR en mode ATR du monomère HDI est également fourni en Annexe 4.1.



O-H, N-H : 3383 cm^{-1} ; C-H : 2931 cm^{-1} ; C=O d'uréthanes : 1703 et 1658 cm^{-1} ; C-NH : 1546 cm^{-1} ; C-O-C, C-OH et O-C-O des CyD : $1153/1078/1031\text{ cm}^{-1}$

Figure 55. Spectre IR de l'essai PU-110, précipité en pastille KBr

La MS montre également la formation d'oligomères. Il est ainsi possible d'identifier certains produits sur le spectre réalisé avec la méthode RPPepmix (Figure 56) correspondant aux produits les moins substitués, jusqu'à 4 bras extenseurs fixés sur une CyD par liaison uréthane (Tableau 11). La matrice étant aqueuse, il n'est cependant pas possible de déterminer pour les pics des produits dont la masse implique une hydrolyse des fonctions isocyanates à l'extrémité libre de bras monosubstitué (+H₂O-CO₂ dans le tableau, correspondant à l'écart de masse par fonction isocyanate détruite), si celle-ci est déjà dégradée dans l'échantillon initial. La spectrométrie de masse ne permet également pas de différencier les produits possédant de bras HDI disubstitués de façon intramoléculaire et ceux comportant des bras HDI monosubstitués avec leur extrémité libre fonctionnalisée par un isocyanate. La masse calculée est alors la même étant donné que la réaction entre un isocyanate et un alcool est une réaction d'addition.

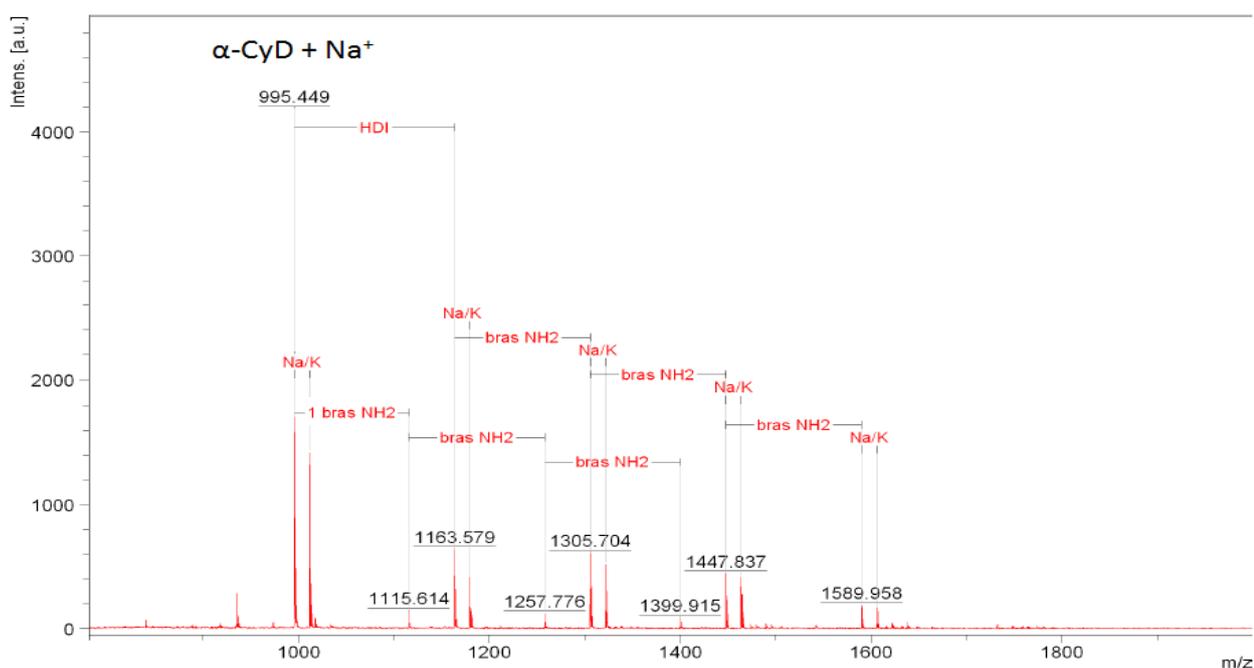


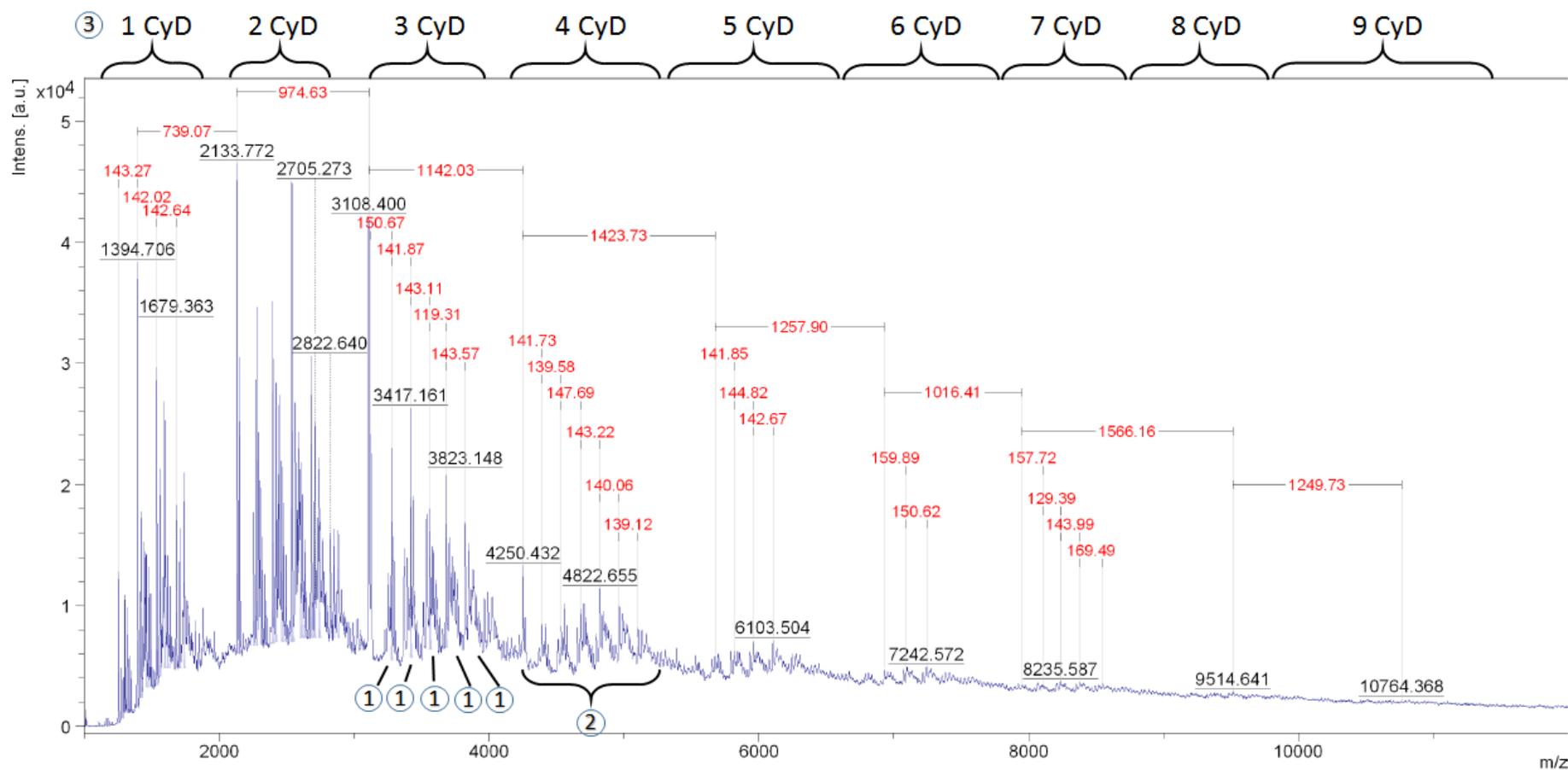
Figure 56. Spectre de masse MALDI-TOF de l'essai PU-110, matrice DHB selon la méthode RPPepmix

Tableau 11. Attribution des masses détectées par analyse MALDI-TOF selon la méthode RPPepmix de l'essai PU-110

m/z	Composé attribué	Adduit
995,449	α -CyD	Na ⁺
1011,439	α -CyD	K ⁺
1115,614	α -CyD + HDI + (+H ₂ O-CO ₂)	H ⁺
1163,579	α -CyD + HDI	Na ⁺
1179,558	α -CyD + HDI	K ⁺
1257,776	α -CyD + 2 HDI + 2(+H ₂ O-CO ₂)	H ⁺
1305,704	α -CyD + 2 HDI + 1(+H ₂ O-CO ₂)	Na ⁺
1321,693	α -CyD + 2 HDI + 1(+H ₂ O-CO ₂)	K ⁺
1399,915	α -CyD + 3 HDI + 3(+H ₂ O-CO ₂)	H ⁺
1447,837	α -CyD + 3 HDI + 2(+H ₂ O-CO ₂)	Na ⁺
1463,821	α -CyD + 3 HDI + 2(+H ₂ O-CO ₂)	K ⁺
1589,958	α -CyD + 4 HDI + 3(+H ₂ O-CO ₂)	Na ⁺
1605,965	α -CyD + 4 HDI + 3(+H ₂ O-CO ₂)	K ⁺

Le spectre de masse obtenu avec la méthode LP12kDa (Figure 57) révèle des oligomères comportant jusqu'à 9 CyD. Une représentation schématique de certains de ces oligomères comportant entre 1 et 4 CyD est donnée en Annexe 4.2. Il est cependant difficile d'estimer avec certitude ce nombre maximal de 9. En effet, pour un ensemble de paramètres donnés correspondant à une méthode, la sensibilité a tendance à diminuer avec l'augmentation des valeurs de m/z comme le rapporte Montaudo [185], et Przybylski [186] sur des poly-rotaxanes à base de CyD. De plus, avec l'augmentation du nombre de CyD, la quantité d'extenseurs de chaîne potentiellement reliés augmente. C'est cette structure que l'on repère sur le spectre, des groupes (repère 2 sur la Figure 57) de massifs isotopiques (repères 1 sur la Figure 57) espacés d'un m/z de l'ordre de 140-160 Da, ce qui correspond au poids de l'extenseur (selon la fonction terminale isocyanate ou amine qu'il porte s'il est monosubstitué). Chacun de ses massifs isotopiques possède le même nombre de CyD reliées mais un nombre différent de bras extenseurs de chaîne. Ces groupes de massifs isotopiques sont espacés d'environ 1000 Da, correspondant à l'ajout d'une CyD reliée par un extenseur de chaîne et s'organisent environ selon la répartition décrite (repère 3 sur la Figure 57). Cette valeur présente des disparités. Celles-ci sont dues au fait que les massifs pris comme référence d'un groupe de massif sont les premiers visibles mais ne correspondent pas forcément au poids de l'enchaînement minimal nécessaire pour un nombre donné de CyD, d'autres extenseurs sont présents. L'ajout successif de CyD et le nombre d'extenseurs potentiellement liés (couvrant une gamme de valeurs de plus en plus large) entraînent des superpositions de massifs d'oligomères ayant un nombre différent de CyD puisque la masse molaire d'une CyD supplémentaire peut être compensée par la masse de 6-7 bras extenseurs de chaîne diisocyanate. Les ensembles de massifs isotopiques disparaissent donc rapidement avec l'augmentation des masses molaires (à partir d'environ 6000 Da) pour former une succession continue de massifs isotopiques, engendrant cette apparence de « bosse » et constituant une perte de sensibilité supplémentaire de la méthode (superposition d'un grand nombre de petits pics de masse très proche). La valeur maximale de 9 CyD reliées attribuée à la « bosse » à 10 000 Da peut donc regrouper des oligomères comportant entre 8 et 11 CyD. Aucune comparaison avec la littérature n'a pu être établie dans ce cas de synthèse CyD/diisocyanate « court » en ce qui concerne la masse molaire par

MS ou la chromatographie par perméation de gel. En effet ces techniques nécessitent un produit soluble pour être appliquées, même si dans le cas de l'essai **PU-110**, le produit était en suspension dans le solvant de dépôt pour la MS. De plus la MS ne donne que des renseignements qualitatifs sur le polymère. Il n'est donc pas possible à partir des spectres de remonter aux caractéristiques du polymère synthétisé (M_n , M_w).



- ① : Massifs isotopiques d'oligomères ayant le même nombre de CyD et d'extenseurs
- ② : Groupes d'oligomères ayant le même nombre de CyD, mais un nombre d'extenseur différents
- ③ : Nombre de CyD reliées composant les groupes d'oligomères

Figure 57. Spectre de masse MALDI-TOF de l'essai PU-110, matrice DHB selon la méthode LP12kDa

II.2. Synthèse en milieu dioxyde de carbone supercritique

II.2.1. Choix des conditions

Le choix des conditions des essais en milieu scCO₂ (selon le protocole de synthèse en Annexe générale 2 (9)) et résumées Tableau 12, a été conditionné par les conditions en milieu solvant pour les premiers essais afin de pouvoir réaliser un comparatif. La température a donc été paramétrée à 65°C, le nombre d'équivalents d'HDI par rapport à la CyD fixé à 3 et le temps de réaction limité à 7 heures, permettant de réaliser l'essai, la récupération des produits et le nettoyage du réacteur dans la même journée pour des raisons de sécurité. Le choix de la pression de travail s'est porté sur une valeur de 180 bar. Ce compromis permet d'avoir la masse volumique, à température donnée, la plus élevée possible tout en gardant une marge de sécurité par rapport à la pression maximale de travail de 200 bar (disque de rupture à 250 bar ± 10 %). La vitesse d'agitation a été réduite à N = 400 tr/min, inférieure aux essais de Scondo [152] réalisés sur la même installation, en raison de la possible formation d'un matériau polymère aux propriétés rhéologiques non connues. Les concentrations en pourcentages massiques de monomères par rapport à la masse totale (monomère+solvant) (Tableau 12) ont été prise inférieures à celle en milieu liquide afin de ne pas engager une trop grande quantité de monomères (en particulier d'HDI toxique). Cependant, elle demeure dans des proportions similaires à celles adoptées en conditions liquides par Mohamed (ratio β-CyD/HDI : 1/3, C_{totale} = 5,75 g/100 mL, %pdstotal = 8,1 %pds, %moltotal = 1,8 %mol) [138]. Ces conditions, adoptées lors des essais **PU-89** et **PU-103**, constituent les conditions de base pour les essais de polymérisation directe en milieu scCO₂. Les conditions des tests réalisés par la suite seront variées en fonctions des résultats à partir de ces conditions.

Tableau 12. Conditions des essais de polymérisations par polyaddition directe entre l'α-CyD (1) et l'HDI en milieu scCO₂ (pression P = 180 bar)

Références	T (°C)	P ⁽¹⁾ (kg/m ³)	m _{CyD} (g)	V _{HDI} (mL)	Eq. HDI/CyD	Cat. DABCO ⁽²⁾ (%pds/pds CyD)	%pdstotal (%pds) ⁽³⁾	%moltotal (%mol) ⁽³⁾
PU-89	65	667	5	2,48	3	0	10,2	1,34
PU-103	65	667	5	2,48	3	0	10,2	1,34
PU-104	65	667	5	7,42	9	0	16,0	3,27
PU-106	65	667	5	2,5	3	2	10,3	1,35
PU-108	80	512	5	2,5	3	2	13,0	1,75

(1) : Estimée graphiquement selon les données d'Angus [13]

(2) : Cat. DABCO : quantité de catalyseur amine III^{aire} [2,2,2]-Diazabicyclooctane

(3) : Basé sur un volume de CO₂ égal à celui du réacteur, soit 100 mL

Après chaque réaction, le produit obtenu est analysé en spectroscopie IR en mode ATR pour vérifier la présence d'une bande d'absorption de la fonction isocyanate, synonyme de reste de diisocyanate libre. Afin de l'éliminer, le produit est ensuite agité dans le cyclohexane puis filtré sur verre fritté. Le taux de récupération est alors calculé (masse récupérée/masse totale engagée en monomères).

II.2.2. Etude de l'influence des différents paramètres opératoires

II.2.2.1. Agitation

Le premier essai **PU-89** s'est déroulé avec l'arbre d'agitation classique du réacteur, à savoir une turbine 4 pales, à pale inclinée, positionnée à 10 mm du fond (hauteur totale du réacteur de 80 mm) et d'un diamètre de 15 mm (diamètre interne du réacteur de 40 mm). Cette configuration a montré son incapacité à agiter le milieu dans les conditions adoptées, révélant une poudre humide agglomérée dans le fond du réacteur, ne présentant aucune trace d'agitation. L'analyse du produit de réaction après lavage montre en IR trois pics d'intensité très faible traduisant une éventuelle réaction entre la CyD et l'HDI, à savoir deux pics à 1622 cm^{-1} et 1574 cm^{-1} pouvant correspondre à une fonction uréthane et un pic à 2334 cm^{-1} pouvant correspondre à une fonction isocyanate appartenant à un monomère HDI monosubstitué (Annexe 4.3). Il est à noter que les fréquences du C=O d'uréthane à 1622 cm^{-1} et de la fonction N=C=O à 2334 cm^{-1} sont éloignées de leur gamme de nombres d'onde habituelle, ou des valeurs observées lors de la polymérisation en milieu solvant. De plus, l'eau présente une bande d'absorption IR de déformation dans cette zone [187], bande présente dans la CyD de départ vers 1637 cm^{-1} . Il n'est donc pas possible de conclure uniquement d'après le spectre IR si le pic observé à 1622 cm^{-1} est effectivement dû à la formation de fonctions uréthanes ou simplement de l'eau résiduelle piégée par la CyD. Aucun pic en spectrométrie de masse correspondant à des produits résultant de la formation d'uréthanes n'a pu être observé. Seul l' α -CyD de départ a été détectée. De cet essai, il paraît nécessaire d'agiter le milieu efficacement dans le but de déterminer l'intérêt de mener la synthèse en milieu scCO_2 . Une nouvelle turbine (deux pales verticales située à 2 mm du fond et d'un diamètre de 38 mm) a été mise en place pour les essais suivants.

II.2.2.2. Test des conditions de base

L'essai **PU-103** constitue l'essai de base pour la transposition des conditions de polymérisation du milieu solvant au milieu scCO_2 (65°C , 180 bar, 5 g de CyD, 3 éq. d'HDI). Le taux de récupération après lavage au cyclohexane représente 64 % de la masse engagée de monomères, soit une masse inférieure à la masse de CyD engagée, traduisant des pertes lors de la détente du réacteur, du lavage de celui-ci et du lavage/filtration au cyclohexane du produit de synthèse. Comme pour l'essai précédent, **PU-89**, le spectre infrarouge comporte les mêmes bandes d'absorption (Annexe 4.4). Mais elles ne permettent pas de conclure quant à la formation de fonctions uréthanes. Une différence est cependant observée en MS MALDI-TOF. Même si le spectre dans la matrice DHB selon la méthode RPPepmix ne montre que les adduits sodium et potassium de la CyD (**1**) de départ, le spectre dans la matrice SA selon la méthode LP12kDa (Figure 58) révèle une forme similaire à celui obtenu pour l'essai **PU-110** en milieu solvant, à savoir des ensembles espacés tous les 900-1100 m/z de massifs espacés de 140-160 m/z. Le degré de polymérisation atteint est toutefois inférieur à celui atteint en milieu liquide, puisque des oligomères comprenant jusqu'à 4 CyD sont observables, contre de l'ordre de 9-10 pour la synthèse en milieu solvant.

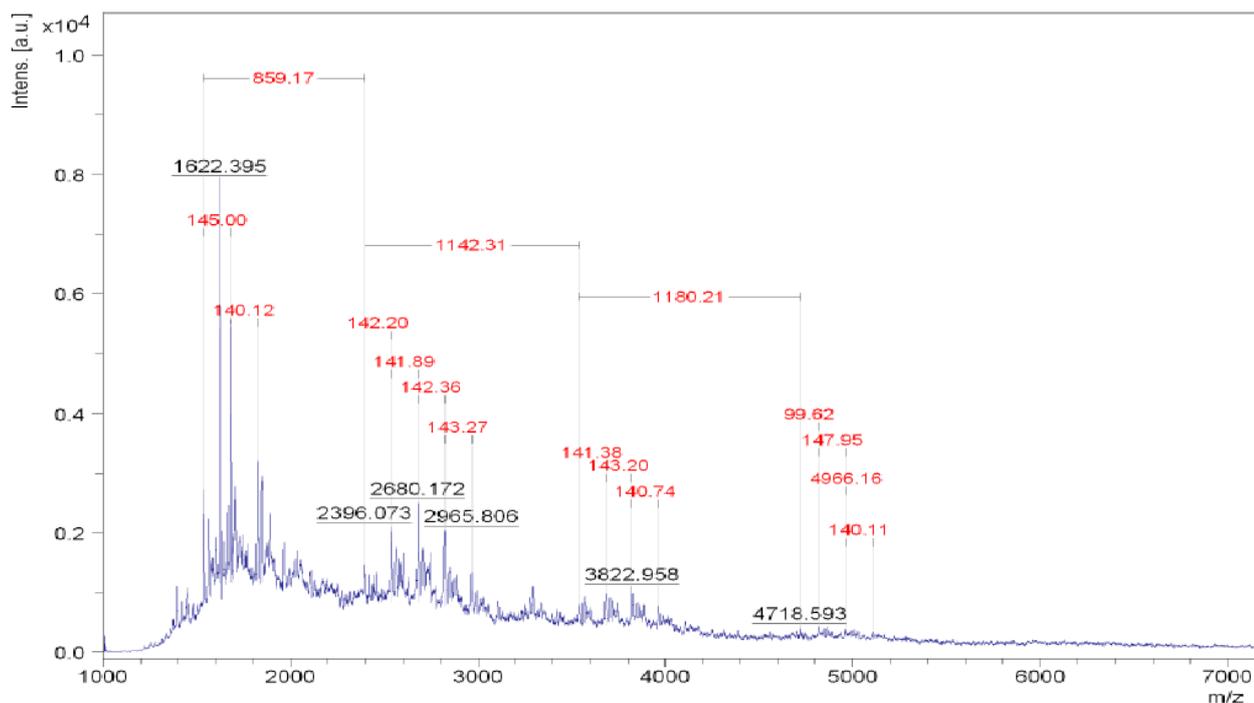


Figure 58. Spectre MALDI-TOF de l'essai PU-103 dans la matrice SA selon la méthode LP12kDa

Les résultats de spectrométrie de masse montrent que des réactions entre les monomères ont eu lieu. Cependant au vu des spectres IR et de masse (malgré l'impossibilité de réaliser des analyses quantitatives en MS MALDI-TOF selon la méthode employée), il est possible de conjecturer que les oligomères formés ne représentent qu'un très faible pourcentage de la masse de produit récupéré, traduisant une faible conversion des monomères en polymère.

II.2.2.3. Stœchiométrie des monomères

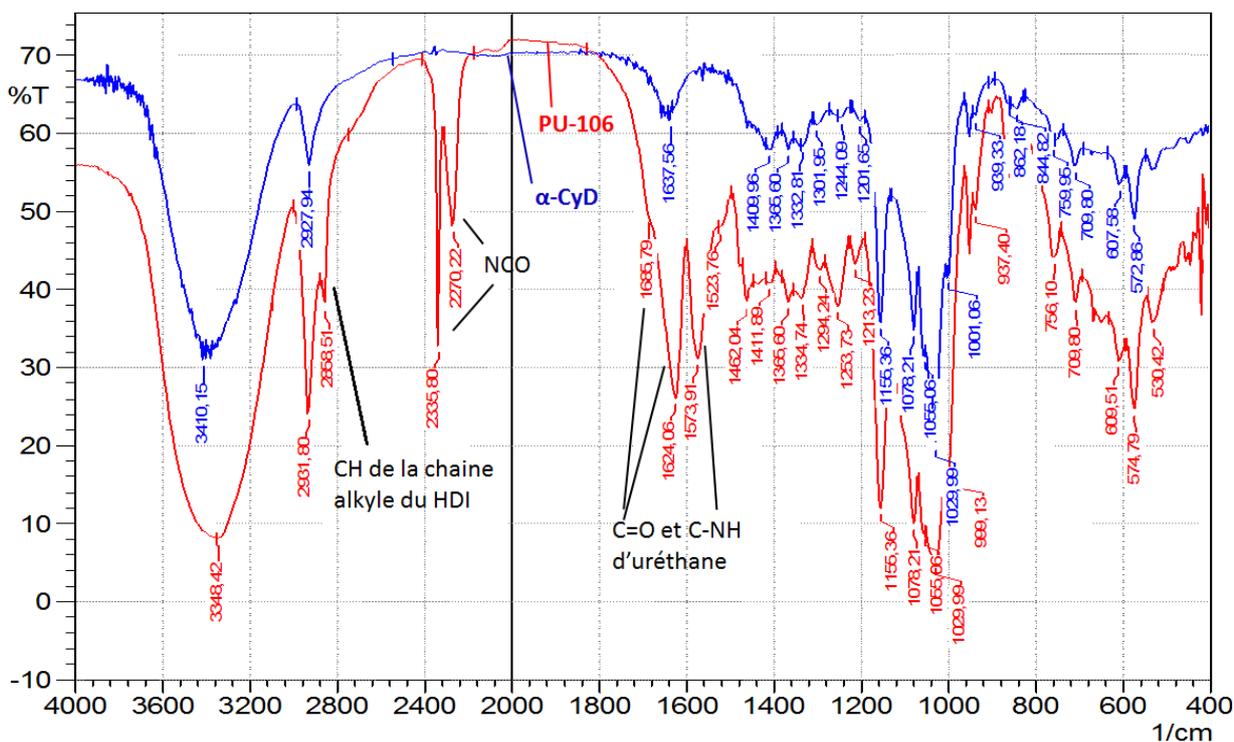
L'essai **PU-104** a été réalisé avec un ratio plus important de diisocyanate dans le but de déterminer l'influence de celui. Un ratio plus important en diisocyanate peut présenter plusieurs intérêts. Le premier effet est une accélération des vitesses de réaction liée à une augmentation de la concentration en réactif. Le deuxième effet de l'augmentation de la proportion en HDI est une augmentation du nombre d'interconnexions qui peut s'établir entre les CyD, renforçant le degré de réticulation et facilitant l'obtention d'un polymère réticulé. L'augmentation du rapport stœchiométrique permet enfin de contrer la possible complexation du monomère diisocyanate au sein de la cavité en permettant d'avoir une plus grande quantité de diisocyanates libres ayant la possibilité de réagir. Cette hypothèse sera évoquée dans le comparatif entre le milieu liquide et $scCO_2$. Le nombre d'équivalent adopté est de 9, ce qui correspond à un ratio de fonctions NCO/OH de 1. Les résultats obtenus pour cet essai sont très similaires à ceux de l'essai **PU-103**, que ce soit sur l'allure du spectre IR ou de ceux en MS, menant aux mêmes conclusions malgré l'augmentation du nombre d'équivalent d'HDI. Le taux de récupération après lavage au cyclohexane est cependant en nette baisse par rapport à l'essai de **PU-103**, puisqu'il n'est que de 36 %. Toutefois, lorsque l'on compare la masse de produit isolé par rapport à celle de produit solide engagée, c'est-à-dire la CyD, on trouve un rapport similaire dans les deux essais (97 % pour **PU-103** et 93 % pour

PU-104). Cela tend à confirmer les conclusions émises lors de l'essai de base, à savoir que très peu de diisocyanates ont été fixés sur des CyD (MS montrant uniquement la CyD selon la méthode RPPepmix et quelques oligomères selon la méthode LP12kDa) et que les pertes de masse sont liées principalement à l'élimination du diisocyanate libre lors du lavage et quelque peu à des pertes de produits solides lors de la récupération du solide dans le réacteur en fin de réaction ou par entraînement lors de la décompression du réacteur.

II.2.2.4. Catalyseur amine tertiaire

Afin d'améliorer la conversion des monomères, l'essai **PU-106** a été réalisé dans les mêmes conditions que l'essai **PU-103**, mais en présence d'un catalyseur couramment employé lors de la synthèse de polyuréthane, le DABCO. Il s'agit d'un catalyseur à base d'amines tertiaires. Ce type de catalyseur a été préféré au catalyseur métallique tel que le dibutyldilaurate d'étain (DBTDL) en raison de la faible solubilité des catalyseurs à base d'ion métallique en $scCO_2$, et de la possible réaction entre les chaînes alkylures du catalyseur et le CO_2 , formant deux carboxylates et pouvant ainsi rendre le catalyseur inactif. La carbonatation réversible des amines du DABCO pourrait cependant diminuer son activité comme catalyseur. Une complexation du DABCO par la CyD est également un éventuel inconvénient supplémentaire à l'utilisation de ce catalyseur. La quantité de catalyseur a été choisie à 2 %pds par rapport à la masse initiale de CyD (Chapitre III.2.2).

Après lavage, le taux de récupération s'élève à près de 82 %, bien supérieur au taux sans addition de catalyseur. La masse récupérée représente près de 1,24 fois celle de CyD introduite. Ce surplus de masse non éliminé par le lavage par rapport à l'essai **PU-103** correspond à une quantité plus importante d'HDI fixée sur des CyD par liaison uréthane, tendant à confirmer une activité catalytique du DABCO sur la formation d'uréthanes en milieu $scCO_2$. L'analyse IR du produit lavé montre cette fois-ci des différences par rapport aux essais précédents (Figure 59). Premièrement, le spectre présente deux bandes d'absorption liées à la présence de fonction $N=C=O$, à 2335 cm^{-1} (déjà présente sur les essais précédents) et à 2270 cm^{-1} . La présence de deux bandes peut amener à conclure qu'il existe deux situations très différentes pour ces fonctions isocyanates correspondant à un bras HDI monosubstitué « pendant » à l'extérieur d'une CyD et dont la fréquence de vibration de l'isocyanate correspond à celle généralement observée (2270 cm^{-1}). La seconde appartiendrait également à un bras HDI monosubstitué mais complexé dans la cavité d'une CyD dont la forte densité électronique et la présence de nombreux groupements hydroxyles proches expliqueraient la fréquence d'absorption plus élevée. Au niveau de la vibration de C-H aliphatique, une bande d'absorption est visible à 2858 cm^{-1} . Cette bande est également présente dans le spectre infrarouge du diisocyanate, confirmant une plus grande quantité de diisocyanates liés restante. Enfin, les bandes d'absorption liées à la fonction uréthane sont plus marquées (C=O à 1685 et 1624 cm^{-1} et C-NH à 1573 cm^{-1}) en plus de l'apparition d'une nouvelle bande par rapport aux essais précédent à 1685 cm^{-1} (C=O d'uréthane).



O-H, N-H : 3348 cm^{-1} ; C-H : 2931 et 2858 cm^{-1} ; N=C=O : 2335 et 2270 cm^{-1} ; C=O d'uréthanes : 1685 et 1634 cm^{-1} ; C-NH : 1573 cm^{-1} ; C-O-C, C-OH et O-C-O des CyD : 1155/1078/1055/1029 cm^{-1}

Figure 59. Spectres infrarouges de l'essai PU-106 après lavage au cyclohexane (en rouge) par rapport au monomère cyclodextrine de départ (en bleu) en pastille KBr

En ce qui concerne la spectrométrie de masse, l'allure des spectres demeure identique, à savoir le spectre de la CyD de départ selon la méthode RPPepmix et des oligomères selon la méthode LP12kDa (Annexe 4.5).

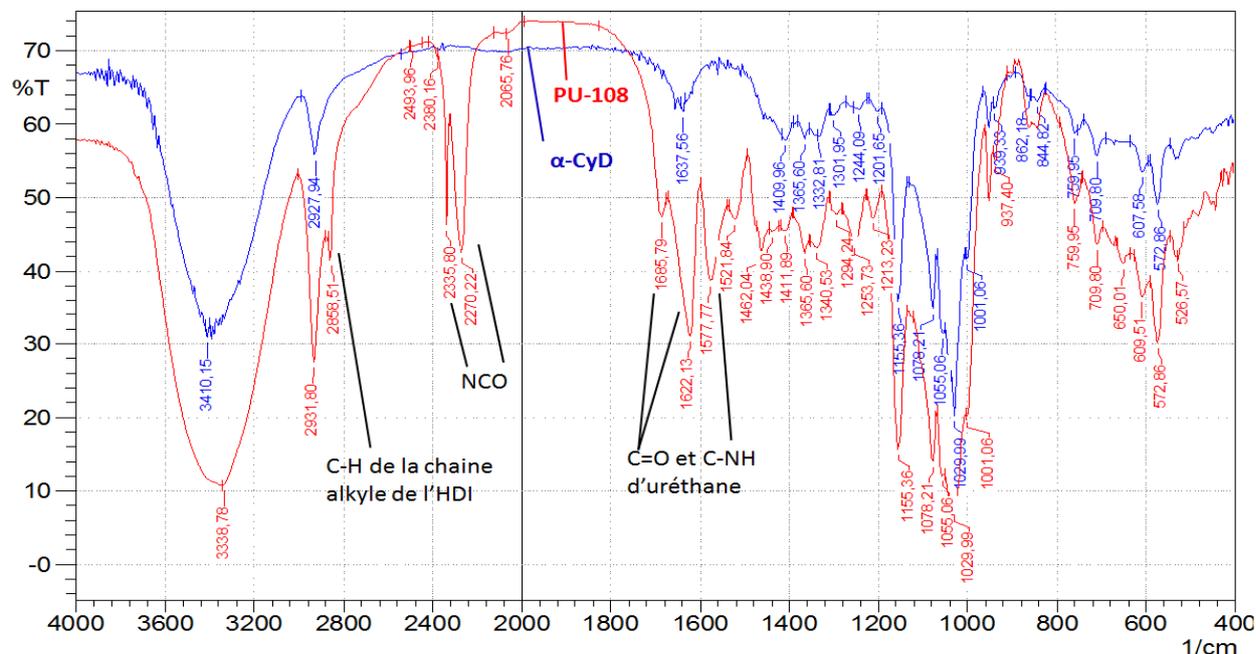
II.2.2.5. Effet de la température

L'essai **PU-108** a été réalisé à plus haute température, 80°C, afin d'accélérer les vitesses de réaction grâce à la plus haute température. La présence du catalyseur ayant amélioré les résultats, cet essai se déroule également en présence de catalyseur.

Les résultats sont similaires à ceux obtenus lors de l'essai **PU-106** à 65°C, avec un taux de récupération après lavage de près de 82 % correspondant à une masse récupérée de 1,24 fois celle de la CyD de départ, valeurs très proches de l'essai à 65°C. La comparaison des spectres IR donne les mêmes pics que dans l'essai **PU-106** avec un pic à 1685 cm^{-1} plus marqué (Figure 60). Le spectre présente également la bande à 2858 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation de certains des C-H de la chaîne alkyle composant le monomère HDI. Le spectre de masse MALDI-TOF n'est que peu modifié, puisque selon la méthode RPPepmix, l'échantillon n'est constitué principalement que de CyD de départ. Selon la méthode LP12kDa dans la matrice DHB, le spectre présente la même structure d'ensembles de massifs tels que décrit précédemment (Figure 61). La taille maximale observée contient jusqu'à 5 CyD reliées contre 9-10 en milieu liquide.

Chapitre 4: Synthèse de polymères à base de cyclodextrines

Une augmentation de la température semble donc avoir entraîné la formation d'un plus grand nombre de liaisons uréthanes. La principale cause est une modification des constantes cinétiques. Cependant une modification de l'équilibre de complexation du monomère HDI par la CyD, si elle existe, pourrait aussi expliquer cela, en le déplaçant vers la forme non complexée au sein de la phase continue plutôt que complexé dans la cavité, lui permettant de réagir plus facilement sur les groupements hydroxyles des CyD.



O-H, N-H : 3338 cm^{-1} ; C-H : 2931 et 2858 cm^{-1} ; N=C=O : 2335 et 2270 cm^{-1} ; C=O d'uréthanes : 1685 et 1622 cm^{-1} ; C-NH : 1577 cm^{-1} ; C-O-C, C-OH et O-C-O des CyD : $1155/1078/1055/1029\text{ cm}^{-1}$

Figure 60. Spectre infrarouge de l'essai PU-108 après lavage au cyclohexane (en rouge) par rapport au monomère CyD de départ (en bleu) en pastille KBr

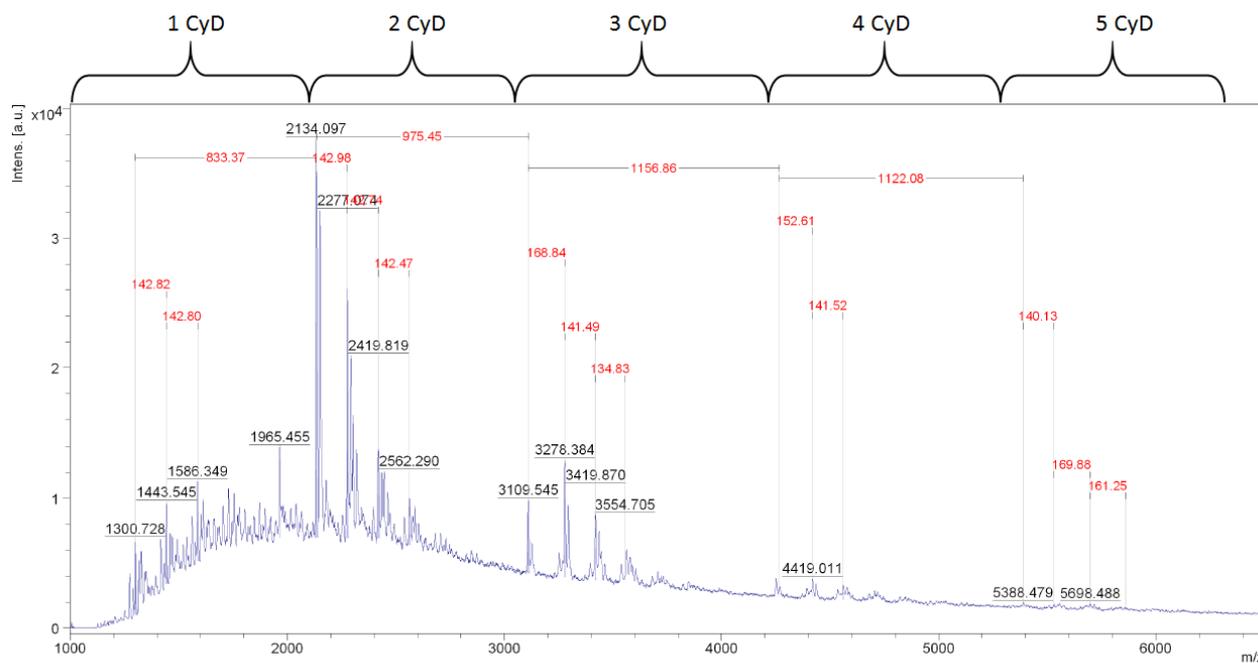


Figure 61. Spectre de masse MALDI-TOF de l'essai PU-108 dans la matrice DHB selon la méthode LP12kDa et attribution du nombre de cyclodextrines liées pour chaque groupe de massifs isotopiques

II.3. Comparaison entre le milieu solvant et le milieu dioxyde de carbone supercritique

Les principaux résultats et observations sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 13. Principales différences sur les résultats observations et données de la littérature lors de la synthèse de PU (12) à base d'α-CyD (1) et d'HDI entre les milieux liquide et scCO₂

Milieu liquide	Milieu scCO ₂
Forte conversion du monomère HDI (quasi-disparition de la bande NCO en IR) traduisant son addition sur des CyD en 3 heures	Faible conversion du monomère HDI (forte bande infrarouge de fonction NCO sur le produit brut récupéré directement après décompression du réacteur) au bout de 7 heures de réaction
Taux de récupération en polymère après lavage au méthanol de 50 %pds, traduisant une forte quantité de CyD peu voire pas substituée par des monomères HDI, indiquant une réactivité plus élevée des oligomères que du monomère α-CyD (1)	Taux de récupération en solide, après élimination du HDI en excès par lavage au cyclohexane, par rapport à la masse de CyD engagée de l'ordre de 93 %pds, traduisant quelques pertes lors de la décompression du réacteur, de la récupération du solide et du lavage, mais surtout une faible quantité d'HDI fixée
Oligomères comprenant entre 2 et 10 CyD et diverses quantités des bras HDI fixés identifiés en MS	Oligomères comprenant entre 1 et 5 CyD et diverses quantités des bras HDI fixés identifiés en MS
Milieu homogène initialement et précipitation de produit dès un temps de réaction de 30 min	Mélange HDI/α-CyD avant fermeture du réacteur non homogène, CyD connue dans la littérature comme insoluble dans le scCO ₂ (Potluri [151])
Faible propension des CyD à complexer des chaînes alkyles dans le DMF lorsqu'elles ne possèdent pas de groupement pouvant former des liaisons hydrogènes selon la littérature (Spencer [188])	Possible complexation du monomère HDI dans la cavité de la CyD pouvant limiter la réactivité des fonctions
Fréquences IR dans la zone des bandes liées à la fonction uréthane (1500-1800 cm ⁻¹) non identiques pour les deux milieux	

En milieu solvant, le taux de récupération du produit insoluble constituant le polymère est faible, de l'ordre de 50 %. Cela signifie que la filtration sur verre fritté et le lavage au méthanol ont éliminé une

quantité importante de CyD non substituées ou faiblement substituées. Les analyses réalisées en MS sur le filtrat évaporé ont montré principalement des CyD natives, puis des CyD mono- et disubstituées (Annexe 4.6). En milieu supercritique, pour un temps de réaction identique dans les meilleures conditions, le produit isolé contient également une forte proportion de CyD non substituée. Le reste des produits sont constitués d'oligomères comportant plusieurs CyD (2 à 10 en milieu liquide et 1 à 5 en milieu scCO₂) et comportant un nombre plus ou moins important de monomères HDI servant de bras de liaisons entre les CyD (avec la possibilité que plusieurs bras relient entre elles les mêmes CyD) ou monosubstitués à une de ses extrémités par une CyD ou même pontant deux fonctions alcools portées par une même CyD. Cette tendance à produire des oligomères de faibles degrés de polymérisation semble être le résultat dans les deux milieux de synthèse, des conditions adoptées (faible nombre d'équivalent en HDI par rapport à la CyD notamment), d'une plus grande réactivité des CyD déjà substituées par des bras HDI que la CyD native et d'une forte cyclisation lors de la formation du réseau tridimensionnel comme décrit par les théories sur la formation de gel présenté Chapitre 1III.2. La propension à étendre le réseau et former un gel ou au contraire cycliser et former un grand nombre d'oligomères de petite taille est liée à l'éloignement des groupements fonctionnels impliqués dans la réaction de polymérisation (longueur de la chaîne reliant deux fonctions pouvant cycliser, interaction avec le solvant, ... pour une réaction intramoléculaire et concentration en monomère, ... pour les réactions intermoléculaires). Dans le cas de la CyD et du HDI, la première possède une fonctionnalisation élevée et une forte proximité entre les fonctions polymérisables. Le second possède une longueur de chaîne assez faible, n'éloignant que peu sa seconde fonction réactive des autres fonctions de la CyD auquel il est rattaché par une extrémité. Ainsi ces deux monomères, dans les conditions adoptées, auront une forte tendance à cycliser plutôt que de former un réseau étendu de masse molaire de l'ordre de plusieurs dizaines de kilogrammes par mole. De plus la nature très différente des deux monomères tend à faire précipiter rapidement (de l'ordre de 30 min) en milieu liquide les oligomères, même de masse molaire faible, limitant ainsi leur réactivité par rapport à ceux en phase homogène.

La solubilité des produits dans les différents solvants explique également les écarts observés quant à la conversion des monomères et la masse molaires des produits obtenus. En effet, les monomères sont totalement solubles dans le DMF, le milieu étant homogène initialement et Frömring et Szejtli [127] donnent une solubilité de 540 g/L dans le DMF à 25°C pour l' α -CyD, ce qui maintient un contact intime entre les deux monomères dont les affinités sont sensiblement différentes (molécule plutôt hydrophile pour la CyD et chaîne alkyle grasse lipophile pour le diisocyanate). Ce contact intime facilite la réaction aussi longtemps que le polymère formé demeure soluble. Au contraire, dans le scCO₂, la CyD native est insoluble. Le contact entre les monomères n'est donc pas aussi efficace qu'en milieu solvant.

Enfin, il est possible de constater plusieurs différences sur les spectres IR des produits selon le solvant de synthèse (Figure 62) :

- Chacun des spectres présentes deux bandes d'absorption pour le groupement C=O de la fonction uréthane (1703 cm^{-1} et 1658 cm^{-1} pour le milieu solvant et 1685 cm^{-1} et 1622 cm^{-1} pour le milieu scCO_2) et pouvant correspondre chacune aux uréthanes substituant la face primaire et secondaire. Cependant les fréquences d'absorption de ces deux bandes sont différentes d'un solvant à l'autre, indiquant que l'environnement et/ou la conformation des uréthanes est différentes selon le solvant de synthèse malgré l'utilisation des mêmes monomères.
- Les bandes d'absorption liées au groupement C-NH des fonctions uréthanes présentent également une différence selon le solvant de synthèse, un seul pic large à 1548 cm^{-1} en milieu DMF contre deux pics à 1577 cm^{-1} et 1521 cm^{-1} en milieu scCO_2
- Les bandes d'absorption liées aux fonctions NCO non converties ne présentent qu'une bande à 2264 cm^{-1} en milieu solvant contre deux bandes à 2335 cm^{-1} et 2270 cm^{-1} en milieu scCO_2 . Cela peut correspondre à l'existence sur le produit obtenu en milieu scCO_2 , de deux environnements pour les fonctions NCO non converties : libres absorbant à 2270 cm^{-1} (similaire à celle en milieu DMF) et complexées dans la cavité de CyD absorbant à 2335 cm^{-1} .

Ces observations IR ainsi que les travaux de Spencer [188] (complexation par des CyD de chaînes alkyles substituées en milieu aqueux et DMF), de Del Valle [129] et de Van Hees [189] tendent à émettre l'hypothèse d'une possible complexation de l'HDI par la CyD en milieu scCO_2 , limitant ainsi sa vitesse de conversion et l'extension du réseau, au contraire du milieu DMF. Cependant d'autres preuves sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

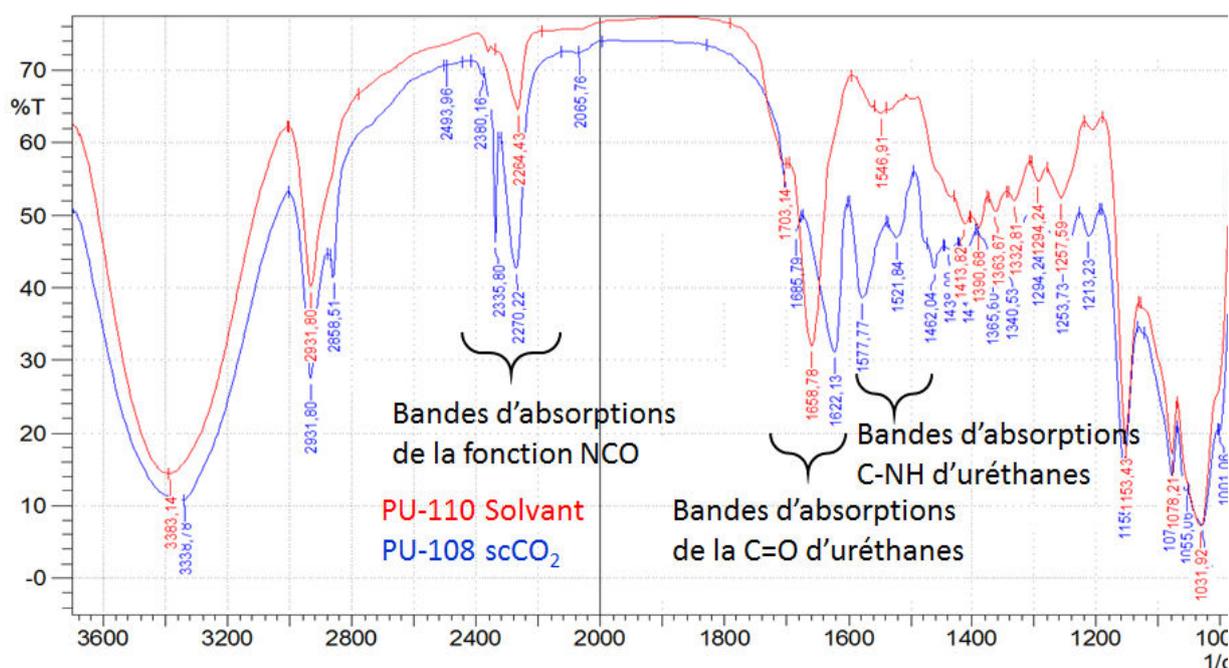


Figure 62. Comparaison des spectres infrarouges des polyuréthanes obtenus en milieu solvant (PU-110 en rouge) et en milieu CO_2 supercritique (PU-108 en bleu)

III. Polyaddition à partir d'un monomère original

III.1. Pourquoi un monomère original ?

Bien que la disponibilité des monomères utilisés pour la polyaddition directe (CyD et HDI) soit un avantage, l'utilisation de la CyD native comme monomère pose plusieurs problèmes. La CyD ne possède pas une fonctionnalité précise et dépend des quantités initiales introduites pour chaque monomère (ainsi que de la fonctionnalité des monomères autres que la CyD). Cette fonctionnalité non fixe provient des différences de réactivité entre les différentes positions des hydroxyles sur la CyD (pour l' α -CyD : 6 hydroxyles secondaires sur le carbone 2, 6 hydroxyles secondaires sur le carbone 3, 6 hydroxyles primaires sur le carbone 6) et de l'encombrement de certains hydroxyles au fur et à mesure des substitutions. De plus, ce faible ratio n'est pas indiqué pour produire des gels, puisqu'il n'y a que peu de liaisons entre les nœuds de réticulation que constituent les CyD. La formation de cycles, reliant entre eux des monomères déjà liés, pose également des problèmes. A un ratio plus important, l'encombrement stérique limite la réactivité des hydroxyles mais l'excès de diisocyanate contrebalance cet effet, donnant une fonctionnalité potentielle de 18. L'encombrement des orifices de la cavité est également plus important à fort taux de substitution, diminuant la capacité complexante du matériau comme évoqué dans l'état de l'art (Chapitre 1IV.2). Enfin la CyD possède une faible solubilité dans le scCO₂, pouvant être à l'origine de limitation quant à sa réactivité et la masse molaire des produits obtenus.

L'utilisation du monomère original peracétyl 6^A,6^C,6^E-triiisocyanato α -CyD (**7**) dont la synthèse est décrite dans ce manuscrit (Chapitre 3I, Chapitre 3II.2, Annexe générale 2 : (1), (2), (3), (4)) permet de contrer ces inconvénients. En effet, il possède une fonctionnalité connue (3) répartie également sur la face primaire de la CyD, laissant la face secondaire totalement accessible. Enfin il disposerait d'une certaine solubilité dans le scCO₂ comme tendraient à le montrer les travaux de Potluri [151], [184].

III.2. Choix des conditions de réaction

Dans l'ensemble des synthèses mises en jeu à partir du monomère original (**7**) pour obtenir un polyuréthane (**13**) ou une polyurée (**14**), le ratio de fonction (NCO/OH ou NH₂) a été pris à une valeur de 1. Cette condition permet d'obtenir les masses molaires les plus élevées comme le mentionnent Oertel [64] et Hepburn [66]. Le temps de réaction a été pris proche de celui de la polyaddition directe, soit entre 6 et 8 heures.

L'ensemble des conditions opératoires testées ainsi que les principaux résultats de polymérisation à partir du monomère original (**7**) sont fournis en annexes (Annexe 4.7, Annexe 4.8, Annexe 4.9, Annexe

4.10). Le taux de récupération de produits est généralement élevé. L'effectivité de la réaction est déterminée à l'aide de la disparition de la bande isocyanate du monomère en spectroscopie infrarouge.

III.2.1. Choix du solvant de réaction

Le choix du solvant de réaction s'est porté sur le DMF. Bien que le monomère **(7)** soit soluble dans un grand nombre de solvants organiques (toluène, CH₂Cl₂, acétonitrile, acétate d'éthyle, ...) comme le montre les solvants utilisés en synthèse par Manuel [166] et Poisson [190], il est nécessaire d'assurer la solubilité de l'extenseur de chaîne également, à savoir une chaîne alkyle dialcool ou diamine par exemple. Le DMF est le solvant qui permet de remplir tous les critères :

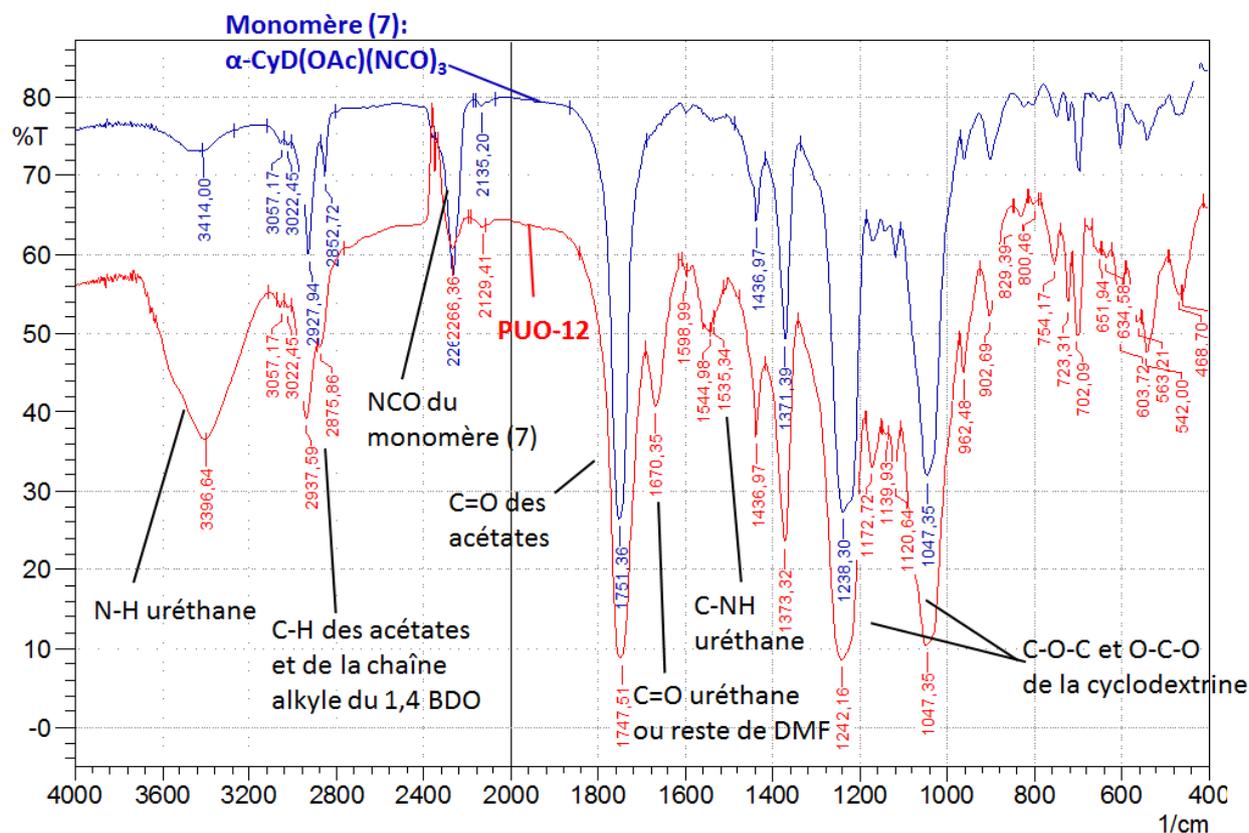
- Compatible avec la réaction de polymérisation entre un isocyanate et un composé à H labile
- Température d'ébullition élevée (153°C, 1 atm) permettant une large gamme de températures de réaction dont celles classiquement employées en synthèse de polyuréthane ($\approx 90^\circ\text{C}$)
- Anhydre (avec des pourcentages d'humidité résiduelle compris entre 10 et 100 ppm dans les essais réalisés)
- Solvant des différents monomères

La complexation d'alcool ou d'alkylamine au sein de la cavité des CyD dans le DMF [188], évoquée précédemment pour la polyaddition directe, peut à priori poser problème, puisque les extenseurs envisagés appartiennent à cette catégorie. Cependant, la complexation au sein de la CyD pourrait ne pas poser un problème en raison de la substitution des hydroxyles par des acétates sur le monomère **(7)**, rendant la CyD plus déformable, modifiant les interactions qui pourraient s'établir entre l'extenseur invité et le monomère CyD hôte. De plus, il a été démontré récemment par des calculs de dynamique moléculaire que la cavité était obturée les trois quart du temps par un groupement acétate dans des solvants tels que le scCO₂ d'après les travaux réalisés au laboratoire par Altarsha.[191]. Le choix du DMF permet également de pouvoir effectuer une comparaison des résultats entre la polyaddition directe et celle à partir du monomère original **(7)**.

III.2.2. Choix de la température de réaction

En milieu solvant, la température de synthèse d'un polyuréthane est généralement comprise entre 75 et 90°C afin d'avoir des cinétiques de réactions rapides, sans trop promouvoir les réactions secondaires (Chapitre III.2.1, Annexe 1.5). De leur côté, Manuel [166] et surtout Poisson [190] ont montré que le monomère **(7)** présent comme intermédiaire dans le milieu réagit en présence d'une amine pour former une urée. Scondo [152] a pu constater la réactivité de la CyD peracétylée monoisocyanate sur une amine en milieu scCO₂ à 20°C (CO₂ liquide) et au-delà. Compte-tenu de ces observations, une température de 65°C a été adoptée, identique à celle utilisée lors de la polyaddition directe. Un essai préliminaire, **PUO-**

12 sur le monomère (7) et le 1,4-butnediol (1,4-BDO) —les alcools étant les moins réactifs vis-à-vis de la fonction isocyanate— a été réalisé pour déterminer l'effectivité de la réaction de formation de l'uréthane dans ces conditions. Une quasi-totale disparition du pic d'isocyanate en infrarouge (Figure 63) confirme la faisabilité de la polymérisation.



PUO-12 : N-H : 3396 cm^{-1} ; C-H : 2937 et 2875 cm^{-1} ; C=O d'acétates : 1747 cm^{-1} ; C=O d'uréthanes : 1670 cm^{-1} ; C-NH : 1544 cm^{-1} ; C-O-C et O-C-O des CyD acétylées : 1242/1172/120/1047 cm^{-1}

Figure 63. Comparaison des spectres infrarouges du monomère original (7) (en bleu) et du résultat de la polyaddition avec la 1,4-butandiol pour former renvoi PUO (Essai PUO-12) dans le DMF à 65°C (en rouge)

Le spectre montre également certaines bandes correspondant à la formation de liaisons uréthanes : N-H d'élongation à 3396 cm^{-1} et C-NH vers 1544 cm^{-1} .

En ce qui concerne un extenseur de chaîne diamine, les essais **PuO-48** et **PuO-52** ont été réalisés à concentration identique en monomère, le premier à 65°C pendant 6 heures, le second à température ambiante pendant 24 heures. Les résultats de ces essais montrent une consommation totale du réactif par disparition de la bande isocyanate du monomère (Figure 63). Les caractéristiques de taille de ces polymères, déterminées par SEC, sont également très proches, avec $M_n = 9,12 \text{ kg/mol}$ et $M_w = 9,78 \text{ kg/mol}$ à température ambiante contre $M_n = 7,73 \text{ kg/mol}$ et $M_w = 9,83 \text{ kg/mol}$ à 65°C, soit la masse d'un monomère CyD d'écart. La taille maximale observée en spectrométrie de masse est également très proche, avec 35,5 kg/mol à température ambiante contre 33,7 kg/mol à 65°C. Il ne semble donc n'y avoir aucune différence quant aux résultats obtenus à ces deux niveaux de température. La seule différence pouvant exister se situe au niveau du temps de réaction pour atteindre la conversion finale. La réaction a été laissée 24 heures pour l'essai à température ambiante afin d'atteindre la

conversion maximale comme adopté par Menuel [166] et Poisson [190] pour leur synthèse. Cependant, aucune étude cinétique n'a été réalisée pour comparer les cinétiques de polymérisation à froid et à chaud. Des essais de suivi cinétique menés par Scondo [152] sur la formation d'une benzyluréido-peracétyl- β -CyD à partir de monoazido-peracétyl- β -CyD montre que la réaction SAW et l'addition de la benzylamine sur l'intermédiaire isocyanate nécessite un temps de réaction de l'ordre de 8 heures pour atteindre la conversion finale à 33°C. Un temps de réaction bien inférieur à 24 heures pourrait donc être suffisant à température ambiante pour réaliser la polyaddition du monomère **(7)** sur un extenseur de chaîne diamine dans le DMF.

III.2.3. Choix du type d'extenseur de chaîne

Afin de synthétiser un polymère à forte teneur en CyD par polyaddition sur le monomère original **(7)**, il est nécessaire d'utiliser un extenseur de chaîne court. Trois types d'extenseur sont possibles, un dialcool (le moins réactif), un sel de dialcoolate (très réactif, nécessite une hydrolyse pour obtenir le produit final) formant des polyuréthanes et une diamine (très réactive) formant une polyurée. Les deux fonctions sont reliées entre elles par une chaîne alkyle ; sa longueur a été prise à 4 carbones. En effet, le 1,4-butanediol (1,4-BDO) est un extenseur de chaîne couramment employé lors de synthèse de polyuréthanes classiques [64], [66]. Les essais préliminaires (**PUO-11**, **PUO-12**, **PUO-13**, **PUO-14**, **PUO-29**) montrent une consommation totale du monomère isocyanate pour cet extenseur de chaîne à un ratio de fonctions égal à 1, comme le montre la quasi-disparition de la bande isocyanate en IR sur l'essai **PUO-12** (Figure 63). Pour les autres extenseurs plus réactifs, la conversion est également totale (Figure 66 pour le cas d'une diamine).

L'analyse RMN (Figure 64, Figure 65) du polymère obtenu lors de l'essai **PUO-13** montre l'intégration de la chaîne alkyle de l'extenseur au sein du matériau. Dans le spectre ^1H , les pics à 1,42 et 3,36 ppm correspondent aux protons présents sur le 1,4-BDO. Un pic large à 7,5 ppm montre la création de liaison uréthane (N-H). L'analyse RMN ^{13}C du polymère synthétisé confirme ces résultats. La modification du déplacement des carbones de la chaîne alkyle montre clairement la fixation de l'extenseur par liaison uréthane. Deux pics sont observés pour chaque position du carbone au sein de la chaîne (interne ou externe lié à l'oxygène). Ces deux pics traduisent la monosubstitution du dialcool (donnant un produit non symétrique) et sa disubstitution.

Dans la suite des essais, un extenseur diamine, la 1,4-butanediamine (1,4-BDA) est choisi afin de pouvoir désacétyler les CyD du matériau. La désacétylation est réalisée par un bullage d'ammoniac. De telles conditions peuvent rompre les liaisons uréthanes pour former des urées monosubstituées.

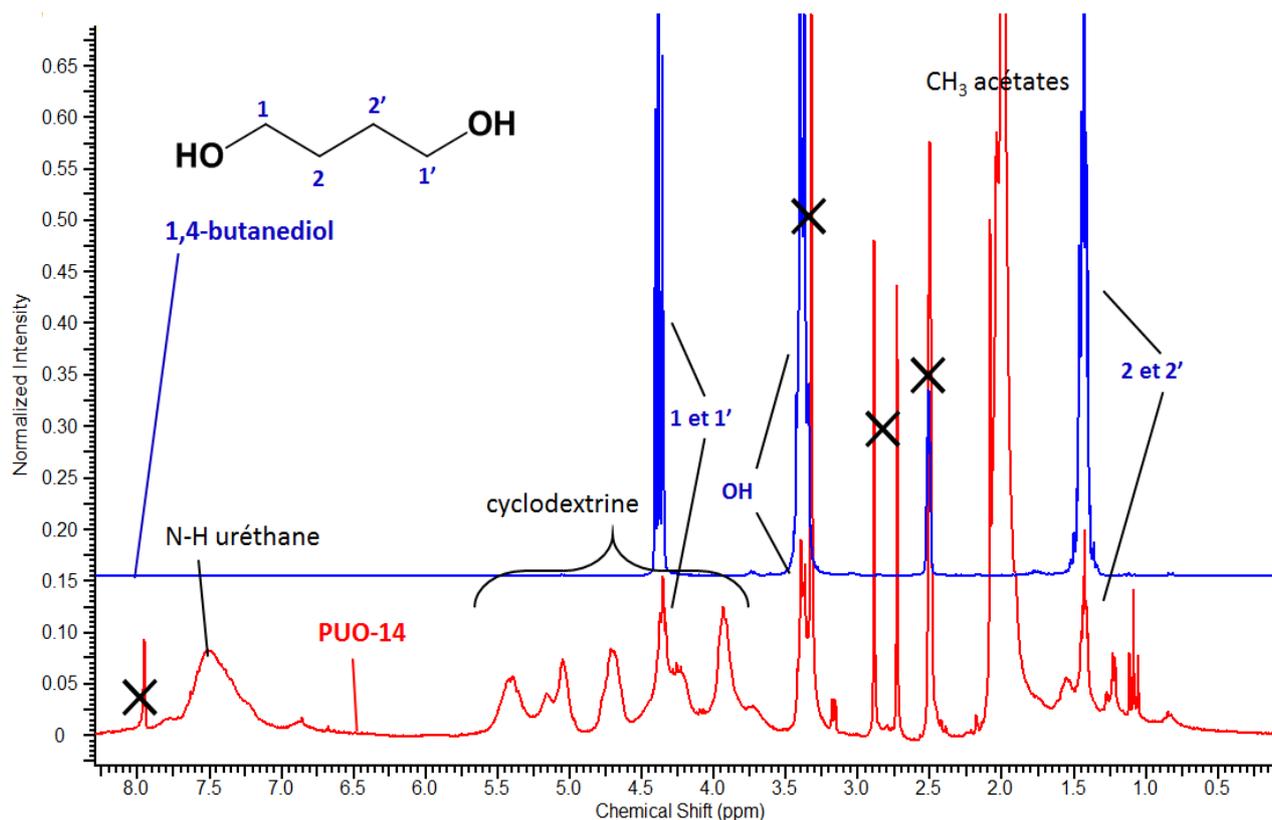
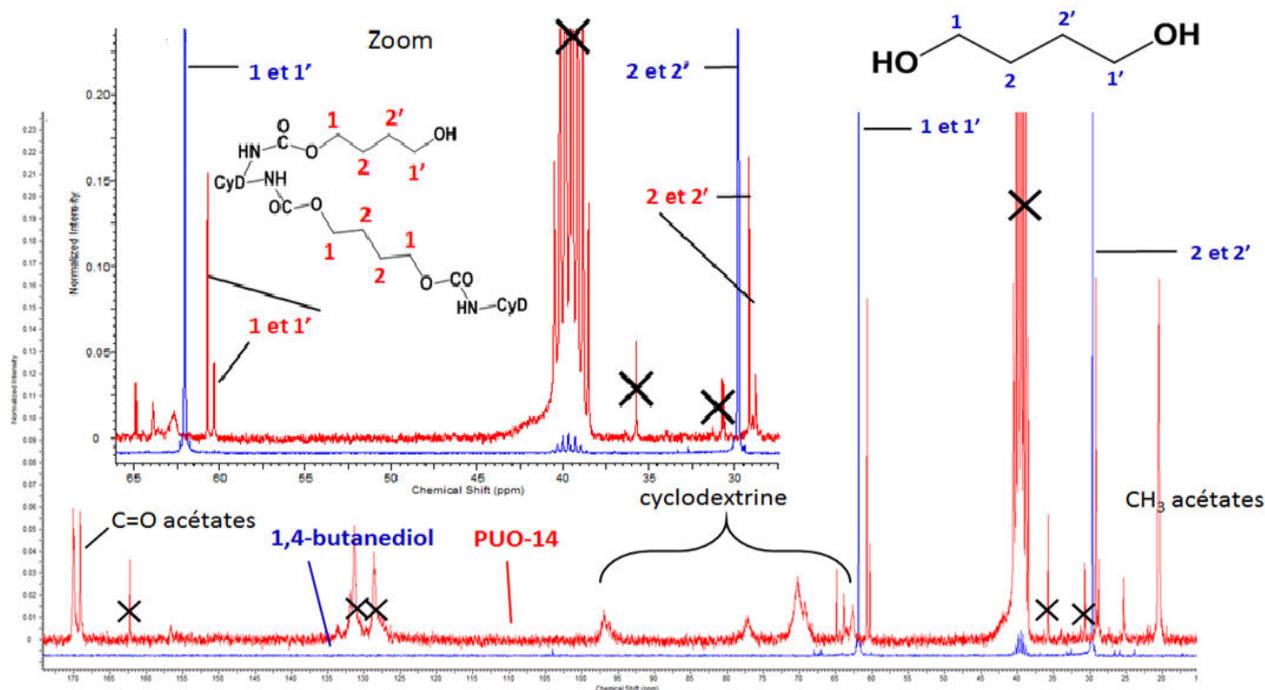


Figure 64. RMN ^1H de l'extenseur de chaîne 1,4-BDO et du résultat de sa polyaddition avec le monomère original (7) pour former (13) (essai PUO-14) dans le DMSO- d_6



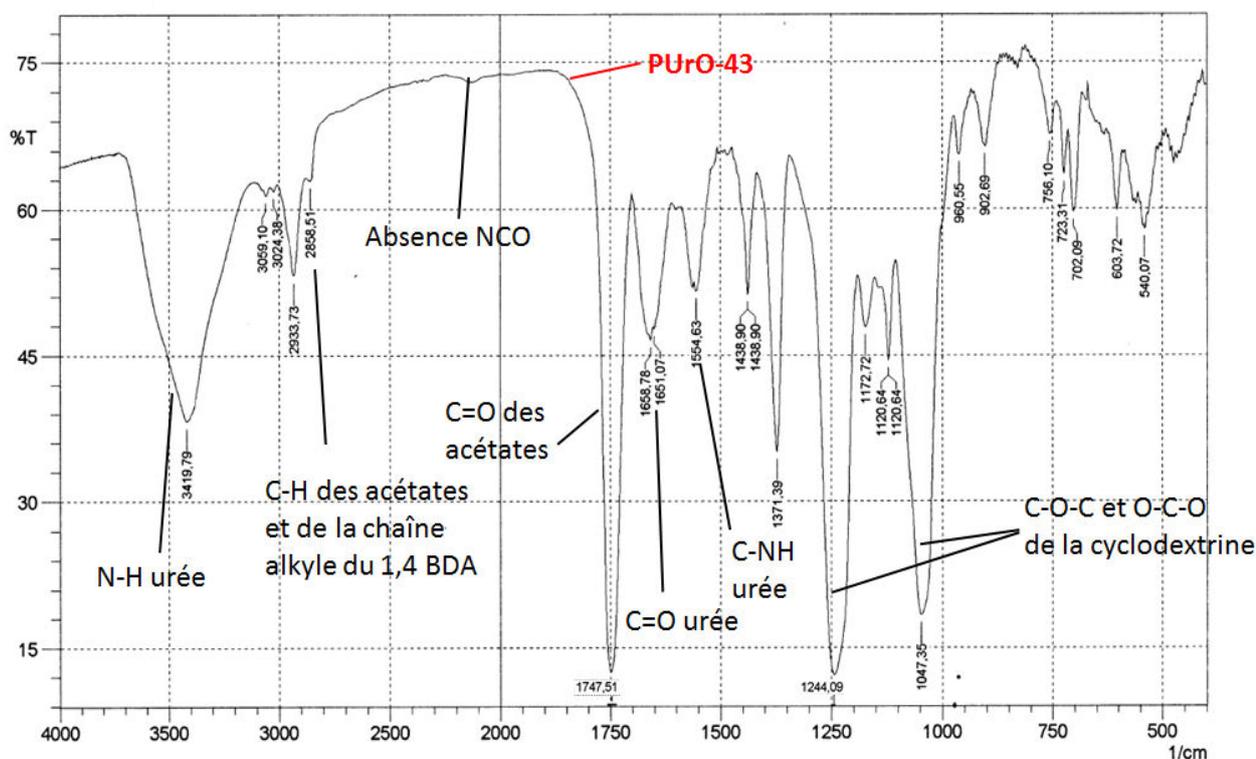
C=O acétate : 170,1 et 169,06 ; C1 : 97,0 ppm ; C4 : 77,07 ppm ; C2, C3, C5 : 71,54-68,01 ppm ; C6, C6' : 62,7 ppm ; C1 chaîne alkyle: 60,76 et 60,32 ppm ; C2 chaîne alkyle: 29,17 et 28,83 ppm ; CH₃: 20,45 ppm

Figure 65. RMN ^{13}C de l'extenseur de chaîne 1,4-BDO et du résultat de sa polyaddition avec le monomère original (7) pour former (13) (essai PUO-14) dans le DMSO- d_6

III.3. Polymérisation en milieu liquide

III.3.1. Essais préliminaires

Les essais préliminaires réalisés sur les extenseurs de chaînes 1,4-BDO (**PUO-11**, **PUO-12**, **PUO-13**, **PUO-14**) et 1,4-BDA (**PUrO-43**) dans des conditions diluées, entre 1 et 20 mg/mL environ (soit 0,56 à 10,23 mmol/L de monomère CyD **(7)**, conditions en Annexe 4.7) pour la concentration totale en monomères, similaires à celles utilisées par Manuel [166] et Poisson [190] lors de leurs synthèse de tripodes de CyD à partir de **(6)**, générant in-situ le monomère original triisocyanate **(7)** comme intermédiaire, ont montré une réaction des monomères entre eux comme le confirme la disparition de la bande caractéristique en IR de la fonction isocyanate du monomère de départ et l'apparition de bandes caractéristiques liés à la formation d'uréthanes (Figure 63) ou d'urée (Figure 66) : N-H à 3419 cm^{-1} , C=O d'urée à 1658 cm^{-1} et C-NH à 1554 cm^{-1} .



N-H : 3419 cm^{-1} ; C-H : 2933 et 2858 cm^{-1} ; C=O d'acétates : 1747 cm^{-1} ; C=O d'urées : 1658 cm^{-1} ; C-NH : 1554 cm^{-1} ; C-O-C et O-C-O des CyD acétylées : $1244/1172/1120/1047\text{ cm}^{-1}$

Figure 66. Spectre IR de la polyurée PUrO-43 à base du monomère original **(7)** et de 1,4-BDA

Le spectre de masse, similaire à celui obtenu pour l'essai **PUO-32** (Figure 67) ne présente que des oligomères de faibles masses molaires (entre 2 et 4 CyD reliées entre elles) ainsi que des molécules de monomère CyD fonctionnalisées par l'extenseur de chaîne. Chaque pic est espacé d'un m/z d'environ 1670-1700, correspondant au poids du monomère CyD **(7)**.

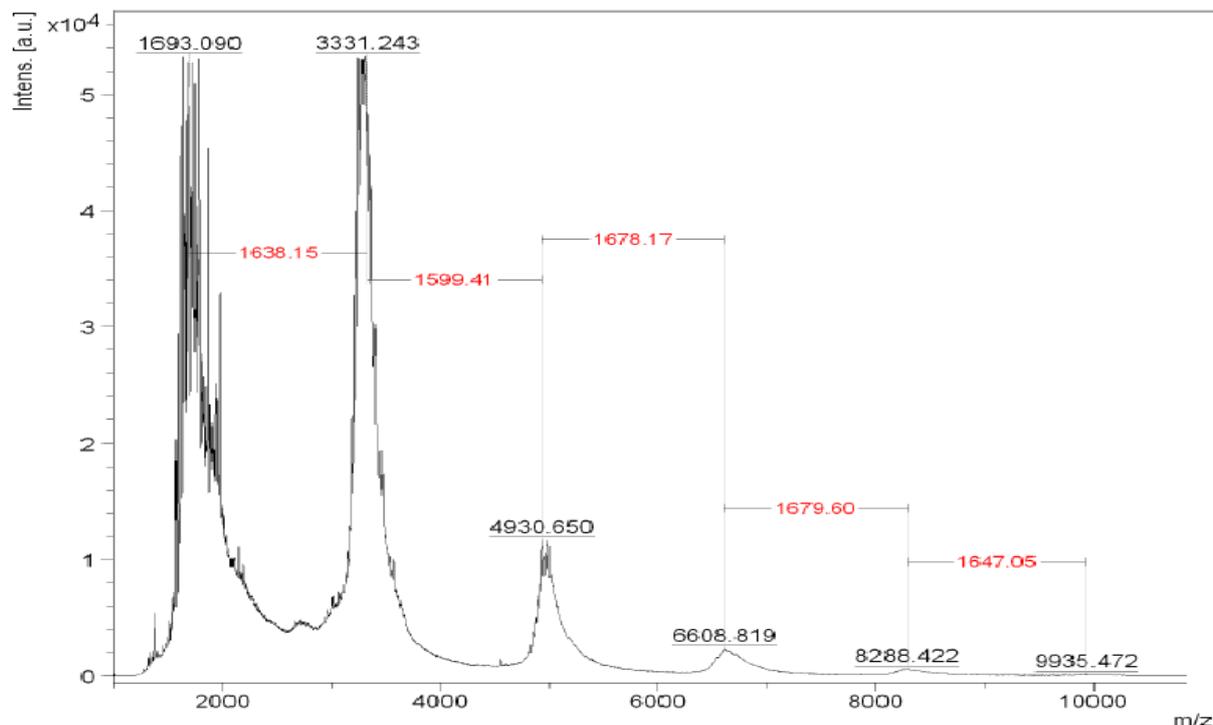


Figure 67. Spectre de masse MALDI-TOF de l'essai PUO-32 dans la matrice DHB selon la méthode LP12kDa

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique de **PUO-32** (Figure 68) confirme les faibles masses molaires, comme le montrent les résultats fournis (Annexe 4.8), dans ces conditions fortement diluées, avec des valeurs de M_n de l'ordre de 3-3,5 kg/mol, soit le poids de deux monomères CyD reliés par l'extenseur. De plus, la taille maximale observée des oligomères demeure inférieure à 10 kg/mol, soit 6 CyD incorporées.

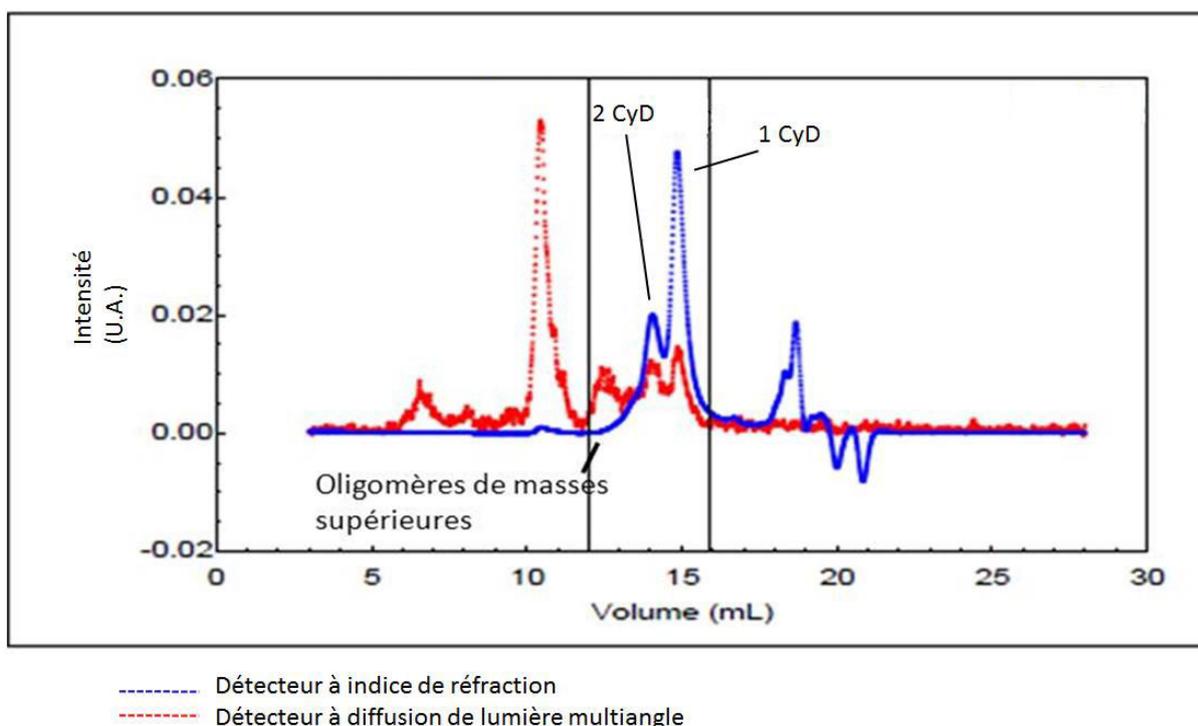


Figure 68. Chromatogramme d'exclusion stérique de l'essai PUO-32

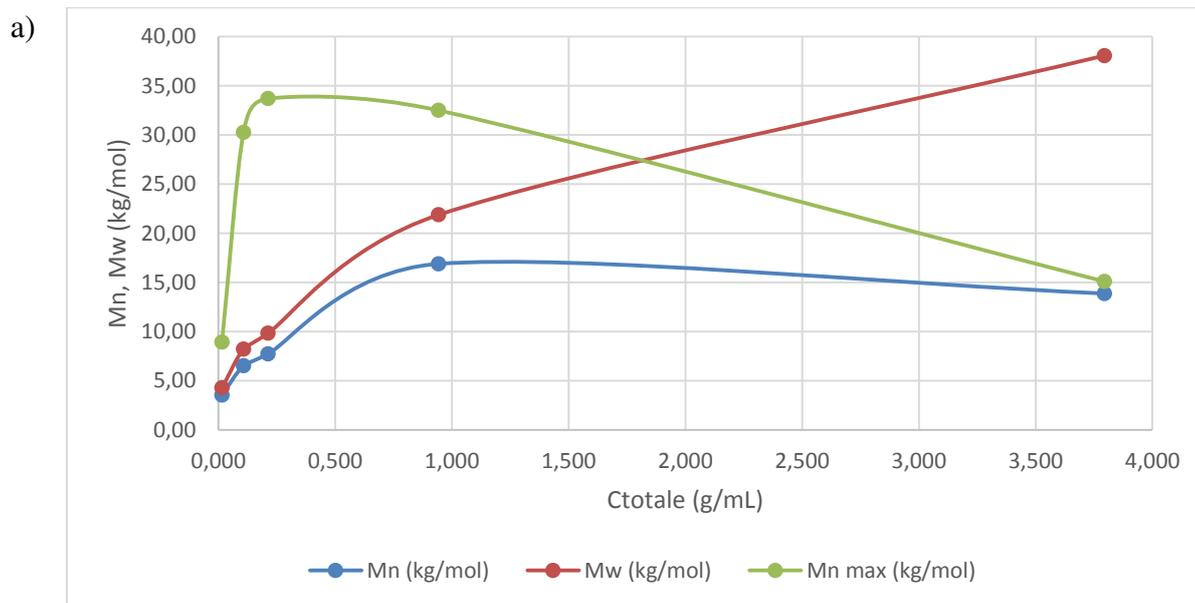
La faculté de séparer des produits de taille proche augmentant avec le volume d'élution, les oligomères de masse molaire peu élevée (plus retenus) sont séparés plus fortement. L'ajout d'un monomère CyD lié

via un extenseur de chaîne représente un ajout de masse molaire de l'ordre de 1760 g/mol. Ces deux caractéristiques font qu'il est possible de distinguer deux pics distincts pour les molécules comportant 1 CyD et 2 CyD.

III.3.2. Influence de la concentration en monomère totale

Comme évoquée au Chapitre III, la mise en œuvre de polymérisation en présence d'agents réticulants (monomères de fonctionnalité supérieure à 2) conduit à la formation de gel, c'est-à-dire de polymère à structure tridimensionnelle. Le taux de conversion final atteint n'est alors dépendant que de la fonctionnalité des monomères et leurs ratios. Cependant un phénomène met à mal cette théorie, à savoir la formation de cycle, soit la réaction d'extrémité de chaîne active de façon intramoléculaire sur une fonction portée par l'oligomère auquel elle appartient. Cette tendance à la cyclisation ne contribue pas à l'expansion du réseau et n'a pour conséquence que la consommation de fonctions réactives fixées sur les différents monomères. Ainsi il devient possible qu'il n'existe aucune conversion atteignable formant un gel. Le polymère obtenu demeure à masse molaire en poids finie malgré la conversion totale des réactifs. Les principaux facteurs jouant sur la cyclisation sont la longueur de chaîne de l'extenseur et la dilution des monomères par le solvant. Ces deux paramètres déterminent l'éloignement relatif des différentes fonctions par rapport à une unité de branchement (extrémité de chaîne du même oligomère pour réaction intramoléculaire ou fonction appartenant à une autre molécule pour extension du réseau).

La taille de l'extenseur de chaîne étant très courte, une forte cyclisation est probable et peut causer l'obtention de faibles masses molaires en milieu dilué (inférieur à une concentration minimale de gélification). Une série d'essais a donc été entreprise afin de déterminer l'effet de la concentration sur les masses molaires (essais **PUrO-43**, **PUrO-46**, **PUrO-48**, **PUrO-59**, **PUrO-101**, **PUrO-64**) (Figure 69, Annexe 4.8)



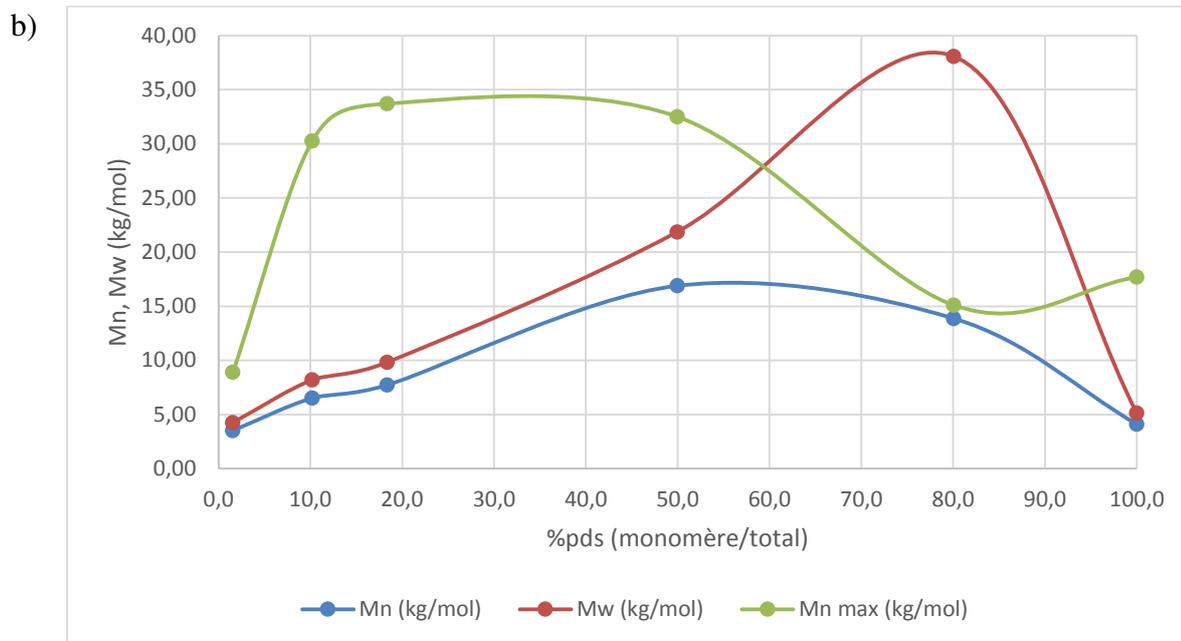


Figure 69. Evolution de la masse molaire en nombre, de la masse molaire en poids et de la masse molaire en nombre maximale observée lors de la polymérisation entre le monomère original (7) et la 1,4-butanediimine dans le DMF à 65°C en fonction de la concentration molaire en monomère CyD (a) et du pourcentage massique de monomères par rapport à la masse de monomères et de solvant

L'augmentation de la concentration en monomère (concentration calculée en négligeant tout effet de modification volumique due à la température ou la solvation des produits) montre une forte augmentation de la taille des molécules obtenues, passant d'une masse molaire en nombre de 3 kg/mol pour une concentration totale en monomères de $C_{\text{totale}} = 15 \text{ mg/mL}$ à près de 17 kg/mol pour $C_{\text{totale}} = 943 \text{ mg/mL}$.

L'indice de polymolécularité (M_w/M_n) tend progressivement à augmenter, s'éloignant de la valeur 1, à mesure que la masse molaire des produits augmentent (Figure 69 : courbe rouge qui s'écarte de la bleue). Cette tendance est conforme avec la théorie de la gélification, puisque à mesure que l'on s'approche du point de gel, la viscosité du polymère augmente fortement et diverge. Etant reliée à la masse molaire en poids, celle-ci diverge également, alors que la masse molaire en nombre demeure finie.

L'essai à 80 %pds de monomères/total montre une forte masse molaire en poids mais une masse molaire en nombre plus faible qu'à 50 %pds. Cela s'explique par le trop faible volume de solvant par rapport à la quantité de monomères solides, empêchant toute agitation. Ainsi dans certaines zones, une grande quantité de diamine et de monomère CyD ont pu être en présence avec très peu de solvant, produisant de petites quantités de polymère de masse molaire très importantes, tandis qu'à d'autres, le monomère CyD demeuré solide et non agité n'a que peu été en contact avec la diamine, produisant des oligomères de faible masse molaire.

L'essai à 100 %pds (sans solvant) a été réalisé par broyage des monomères dans un mortier. L'analyse spectroscopique IR montre une disparition totale du pic isocyanate du réactif. Cependant, la mise en œuvre de cet essai souffre d'un manque de condition anhydre (humidité de l'air) et du contact entre les

monomères pouvant créer une inhomogénéité au sein du solide. La cause en est la diamine, fortement visqueuse à température ambiante, et introduite en très faible volume par rapport à celui du monomère CyD en poudre. Ces inconvénients entraînent donc comme à 80 %pds, de faibles masses molaires.

L'évolution des spectres de masse MALDI-TOF confirme visuellement l'influence de la concentration sur les masses molaires (Figure 70). A une concentration faible de l'ordre 0,01 g/mL, seule la méthode LP12kDa a permis d'observer des oligomères dont la taille maximale comprend jusqu'à 5 monomères CyD. A une concentration 10 fois supérieure, des chaînes allant jusqu'à 30 kg/mol ont pu être observées, soit 17 monomères CyD incorporés. L'allure des spectres présente le même profil que Przybylski [186] a pu observer lors de l'analyse de polyrotaxanes à base de CyD.

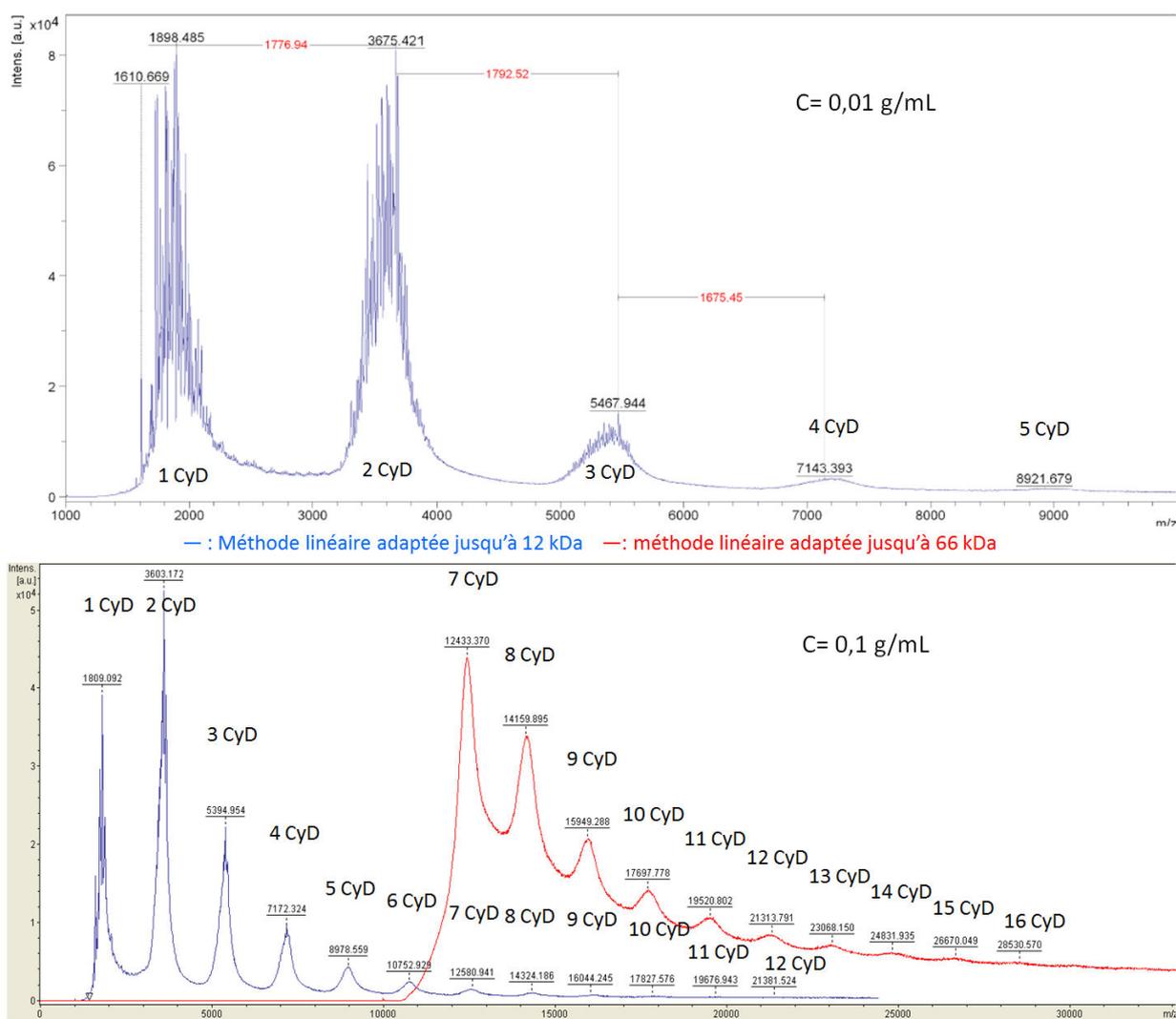


Figure 70. Comparaison des spectres de masse MALDI-TOF des essais PUrO-43 (C = 0,01 g/mL) et PUrO-46 (C = 0,1 g/mL)

D'après les observations réalisées, il semble possible qu'il existe une concentration minimale atteignable au-delà de laquelle il y aurait formation d'un gel. Une estimation de cette concentration peut être réalisée pour certaines des théories sur la gélification présentées en Chapitre III.2, dont les paramètres sont connus ou peuvent être facilement approchés.

Chapitre 4: Synthèse de polymères à base de cyclodextrines

Les conditions de l'essai **PUrO-59** ont donné les meilleurs résultats en termes de masses molaires et seront donc pris comme base. Les paramètres sont les suivants :

Monomère	α -CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃	1,4-BDA
M (g/mol)	1678,4187	88,1515
Fonctionnalité	3	2
Quantité (mmol)	0,153	0,228
$r=[\text{NCO}]/[\text{NH}_2]$	1,01	
V_{solvant} (mL)	0,292	
l^2 (m ²)	4,6276E-19	

Le terme l^2 , représentant le carré du rayon de giration de la pelote statistique décrite par la plus petite longueur de chaîne capable de cycliser. Il est obtenu en sommant les carrés des longueurs de liaison séparant le carbone de la fonction isocyanate et l'azote de l'amine terminale d'un bras butanediamine fixé par liaison urée sur le monomère CyD. Une valeur de 5 Å a été prise pour la distance séparant les deux carbones 6' de la CyD mis en jeu dans la cyclisation et correspondant au diamètre de la CyD donné par Szejtli [125]. Les longueurs de liaisons adoptées sont des valeurs types telles que celles fournies par Haynes [192] : C=N : 1,21 Å ; C-N : 1,46 Å ; C-C : 1,53 Å. On a alors :

$$l^2 = (1 * 1,21^2 + 6 * 1,46^2 + 3 * 1,53^2 + 1 * 5^2) * 10^{-20} \quad (\text{Eq.26})$$

La théorie de Carothers ne dépend que de la fonctionnalité moyenne des monomères introduits et du ratio de fonction adopté. Le taux de conversion au point de gel dans les conditions de **PUrO-59** est donc de 0,833. Les théories de Flory-Stockmayer et Macosko donne des taux de conversion en monomères au point de gel de 0,706, avec un DP_n de 6,6 ($M_n \approx 12$ kg/mol) pour la première et un DP_n de 2,66 ($M_n \approx 4,8$ kg/mol) pour la seconde. D'après ces théories, la formation de réseau tridimensionnel gélifiant est atteinte dans ces conditions avant une conversion totale des monomères. Cependant ces théories ne prennent pas en compte la formation de cycle.

Les théories de Kilb et d'Ahmad/Stepito permettent de prendre en compte la formation de cycle. Comme présentée Chapitre III.2 et Annexe générale 1 : (6), (7), (8), C_{molint} a une valeur calculée de 4,55 mol/L. La valeur de C_{molext} prise pour les calculs est sa valeur maximale, soit la moyenne initiale des concentrations en fonction valant 1,57 mol/L. Dans les cas classique de synthèse de polymère réticulé, la valeur de C_{molint} est bien inférieure à C_{molext} initiale, caractérisant une forte tendance à gélifier. La valeur des paramètres de Kilb, respectivement d'Ahmad/Stepito est de $\lambda_K = 0,744$, respectivement $\lambda' = 2,9$. Sous ces conditions, il n'existe aucune conversion atteignable pour former un gel. Pour les quantités mises en jeu, la théorie de Kilb prédit que la formation d'un gel ne sera possible (existence d'un taux de conversion au gel inférieur à 1) que pour un volume de réaction inférieur à 99,5 μL (contre 292 μL dans l'essai), soit une concentration minimale en monomère CyD de 1,5 mol/L, correspondant à une concentration massique en monomère totale de 2,75 g/mL et à un pourcentage massique en

monomère de 74,4 %pds. La théorie Ahmad/Stepito donne un résultat encore inférieur, avec un volume de réaction de 41,3 μL , soit une concentration minimale en monomère CyD de 3,7 mol/L, correspondant à une concentration massique en monomère totale de 6,7 g/mL et à un pourcentage massique en monomère de 87,6 %pds. Les concentrations nécessaires pourraient être sous estimées en raison de la valeur de C_{molext} prise maximale puisqu'il n'est possible que de l'encadrer par sa valeur initiale et celle au point de gel. La théorie Ahmad/Rolfes/Stepito s'affranchit de cette contrainte. Les résultats calculés sont les mêmes que pour la théorie Ahmad/Stepito.

Les résultats théoriques montrent qu'il est possible d'atteindre un point de gel à partir des composés employés. Cependant, ces résultats posent certains problèmes techniques quant à la mise en œuvre de ces conditions opératoires, les concentrations élevées et la très faible quantité de solvant nuisant grandement à la bonne homogénéisation et agitation du milieu. Ils traduisent également une tendance importante à la cyclisation, en raison de la faible longueur de la chaîne alkyle de l'extenseur, favorisant les réactions dans une sphère proche, voire même sur la même CyD d'un extenseur de chaîne monosubstitué, au détriment d'un réseau polymérique étendu.

III.3.3. Effet de la taille de l'extenseur de chaîne

Le choix initial d'un extenseur de chaîne court a été motivé afin de maximiser la proportion de CyD au sein du matériau, de sorte que les propriétés de complexation ou de sélectivité dans des applications potentielles soient liées à la charge CyD. Mikusek [134] avait montré lors de la synthèse de membranes polyuréthanes à base de polycaprolactonediol, d'un diisocyanate (le MDI) et de CyD comme agent réticulant, que, malgré une légère amélioration des performances dues à la présence des CyD, les propriétés du matériau étaient principalement liées aux chaînes oligomères reliant les nœuds de réticulation que constituent les CyD. L'obtention d'un matériau au caractère filmogène, présentant une gélification lors de sa synthèse montre que les conditions adoptées par Mikusek sont plus favorables à l'édification de réseaux polymères tridimensionnels. Deux facteurs interviennent, la fonctionnalité supérieure de la CyD native par rapport au monomère **(7)**, et l'espacement entre les nœuds de réticulation. A partir d'un macrodiisocyanate constitué d'un poly(ϵ -caprolactone)diol d'au moins 500 g/mol, fonctionnalisé par deux monomères MDI, le nombre de liaisons entre les CyD dépasse les 50, contre seulement 11 pour relier deux carbones en position 6 du monomère **(7)** par un lien butanediurée. Un essai avec un extenseur de longueur de chaîne plus importante a donc été réalisé. Le choix de l'extenseur s'est porté sur la 1,12-dodécanediamine (1,12 DDA) afin de conserver la nature de l'extenseur (une chaîne alkyle), une forte proportion en CyD, mais une nette différence sur le nombre de liaison en les nœuds de réticulation (19).

Le changement d'extenseur de chaîne modifie certains des résultats théoriques. Les conditions opératoires sont celles de l'essai **PUrO-50**.

Chapitre 4: Synthèse de polymères à base de cyclodextrines

Monomère	α -CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃	1,12-DDCCDA
M (g/mol)	1678,4187	200,3641
Fonctionnalité	3	2
Quantité (mmol)	0,118	0,178
$r=[\text{NCO}]/[\text{NH}_2]$		1,00
V_{solvant} (mL)		1
l^2 (m ²)		6,500E-19

Les résultats des théories du point de gel de Carothers, Flory-Stockmayer et Macosko demeurent les mêmes (malgré la différence de concentration entre les essais choisis comme référence) puisque les ratios entre les fonctions ainsi que les fonctionnalités demeurent les mêmes. Seules les valeurs de masses molaires calculées par ses théories sont modifiées en raison de la masse molaire plus importante de la 1,12-DDA, passant à 13 kg/mol pour Flory-Stockmayer et 5,2 kg/mol pour Macosko.

En revanche, pour les autres théories, la longueur de la chaîne alkyle de l'extenseur intervient via le terme l^2 . La valeur C_{molint} , indépendante des conditions de concentration de l'essai, a été divisée par un facteur 1,66, pour atteindre une valeur de 2,73 mol/L. Aux conditions de concentration de l'essai, prise proche de l'essai **PUrO-48** à environ 0,12 mol/L de monomère CyD, ces théories prédisent qu'aucune gélification ne peut avoir lieu. Le volume de réaction maximal, calculé pour qu'un point de gel apparaisse, doit être inférieur à 130 μL (contre 99,5 μL dans le cas de la 1,4-BDA), soit une concentration minimale en monomère CyD de $[\text{CyD}] = 0,916$ mol/L, correspondant à une concentration massique en monomères totale de $C_{\text{totale}} = 1,81$ g/mL et à un pourcentage massique en monomères de 65,7 %pds. La théorie Ahmad/Stepho donne, là aussi, un résultat inférieur, avec un volume de réaction de 53,9 μL , soit une concentration minimale en monomère CyD de $[\text{CyD}] = 2,2$ mol/L, correspondant à une concentration massique en monomères totale de 4,4 g/mL et à un pourcentage massique en monomères de 82,2 %pds. L'augmentation de la taille de l'extenseur de chaîne de 8 carbones entraîne donc d'un point de vue théorique une baisse significative des concentrations nécessaires à la gélification ($[\text{CyD}] = 2,2$ mol/L en monomère CyD pour la 1,12-DDA contre $[\text{CyD}] = 3,7$ mol/L pour la 1,4-BDA). Cependant ces conditions de concentration demeurent très élevées, posant les mêmes problèmes quant à la mise en œuvre de la polymérisation. La diminution de la concentration au point de gel prédit par la théorie est également visible par SEC en comparant les résultats obtenus pour une même concentration molaire en CyD. Le changement d'extenseur a ainsi grandement modifié le chromatogramme entre les essais **PUrO-48** (réalisé avec la 1,4-BDA) et **PUrO-50** (réalisé avec la 1,12-DDA) à concentration molaire en monomère CyD identique de 0,118 mol/L (Figure 71).

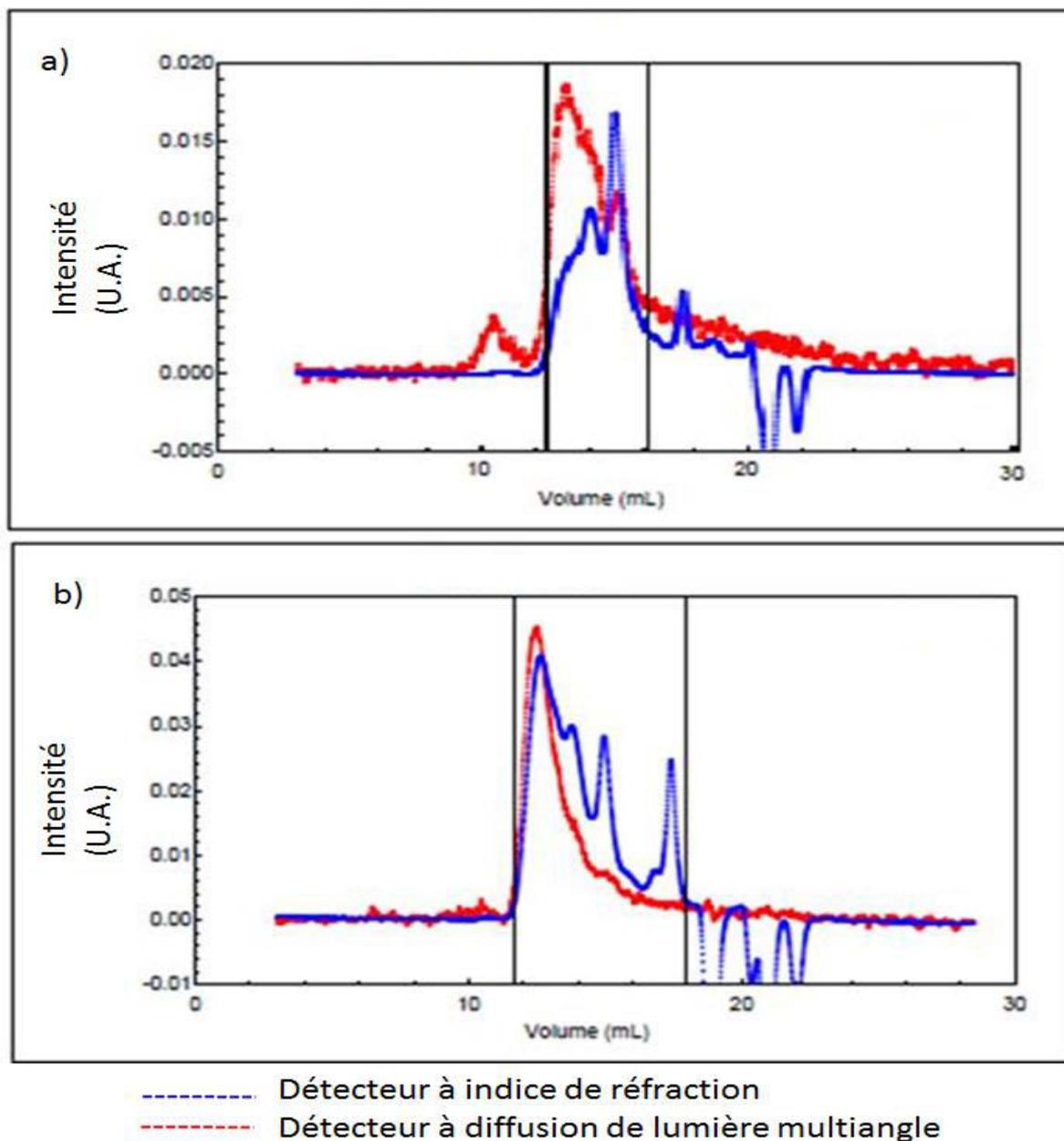


Figure 71. Chromatogramme d'exclusion stérique des essais PUrO-48 (a) et PUrO-50 (b)

Pour l'analyse SEC de **PUrO-50**, une troisième colonne PLgel avait été rajoutée afin de séparer des masses molaires plus importantes. Malgré cette modification, les profils montrent clairement des chaînes des plus grandes tailles, avec une masse molaire pour le pic maximal en détection à indice de réfraction de 19,6 kg/mol pour la 1,12-DDA contre 2,5 kg/mol pour celui avec la 1,4-BDA. Les valeurs calculées des caractéristiques de tailles des polymères sont en accord avec ces observations :

- **PUrO-48** (1,4-BDA) : $M_n = 7,73$ kg/mol, $M_w = 9,83$ kg/mol, nombre équivalent de CyD incorporée : 4-5
- **PUrO-50** (1,12-DDA) : $M_n = 12,07$ kg/mol, $M_w = 15,233$ kg/mol, nombre équivalent de CyD incorporée : 6-7

Les masses molaires calculées sont plus importantes avec l'extenseur de chaîne de plus grande taille. Cet effet n'est pas dû à une augmentation simple de la masse molaire moyenne en raison de la plus grande masse molaire de l'extenseur puisque, lorsque l'on calcule le nombre de monomères CyD incorporés au sein d'une chaîne de masse molaire moyenne, ce nombre passe de 4-5 à 6-7 CyD confirmant ainsi que l'obtention d'un réseau polymère étendu est fortement limité par une cyclisation importante en raison de la faible taille des extenseurs de chaîne.

III.4. Polymérisation en milieu dioxyde de carbone supercritique

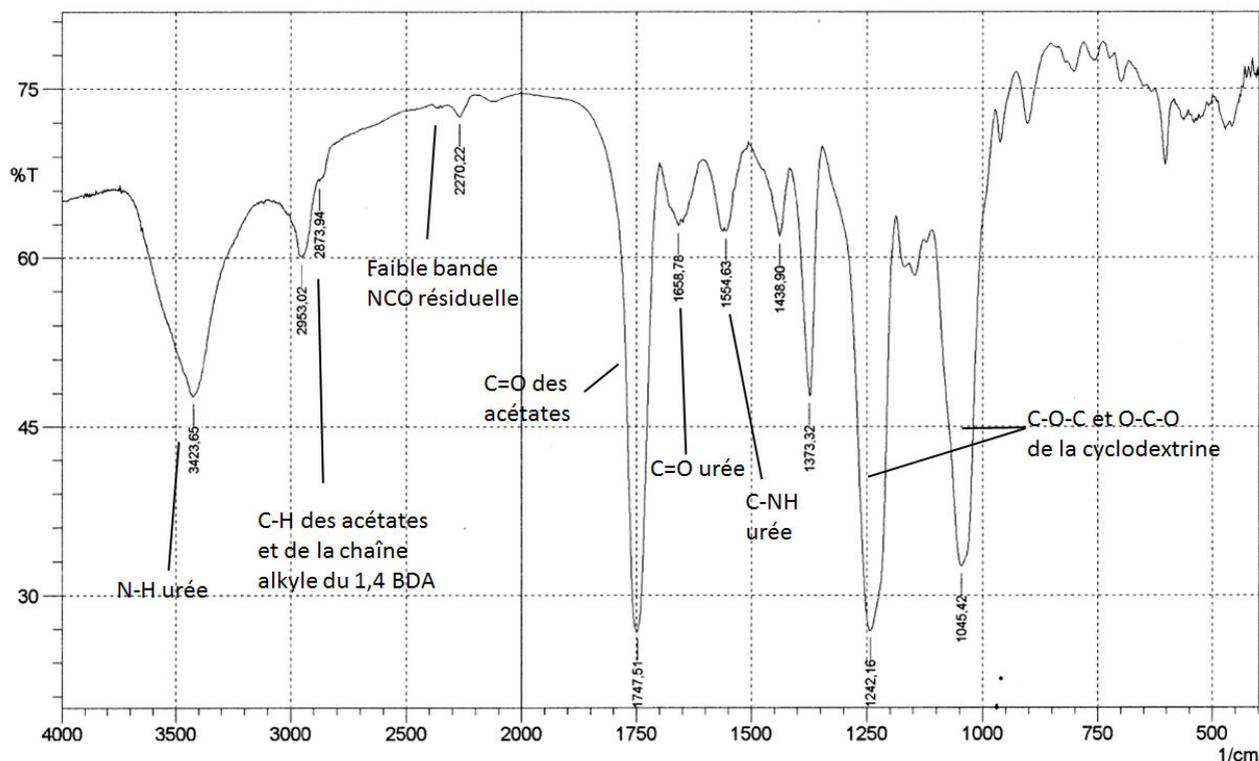
Un des intérêts envisagés à utiliser le monomère CyD original (**7**) réside dans sa solubilité dans les solvants organiques grâce à la substitution de tous les groupements hydroxyles restant sur la CyD par des groupements acétates. Potluri [151], [184] a également montré que des dérivés acétyles de CyD présentent une certaine solubilité dans un solvant moins conventionnel, le dioxyde de carbone en phase liquide et supercritique.

L'ensemble des conditions opératoires ainsi que les résultats des caractérisations des produits sont donnés en annexes (Annexe 4.9, Annexe 4.10). Les monomères choisis sont ceux employés pour les essais en milieu solvant, à savoir le monomère (**7**) et la 1,4-BDA.

III.4.1. Test préliminaire

Un test préliminaire, l'essai **PUrO-45** a été réalisé afin de déterminer la potentialité de la polymérisation du monomère (**7**) en milieu scCO₂. Dans un souci de protection de l'installation et afin d'éviter un bouchage éventuel des conduites servant à la décompression du réacteur, un béccher contenant les réactifs (et d'un diamètre légèrement inférieur à celui du réacteur) a été placé dans le réacteur pour ce test de sorte à récupérer la majeure partie des produits solides en fin de réaction à l'intérieur. Les conditions de température (45°C) et de concentration (2 g/L) ont été prises proches de celles utilisées par Scondo [152] dans ces essais. A ces conditions l'ensemble du monomère CyD est supposé soluble en extrapolant les données de Potluri [151] et en considérant que le monomère présente la même solubilité que l' α -CyD peracétylée. Le résultat de la spectroscopie IR (Annexe 4.11) montre que le produit qui a été récupéré solide directement dans le fond du béccher n'a que très peu réagi comme le confirme la forte bande isocyanate à 2268 cm⁻¹ et la faible intensité des bandes liées à la fonction urée. Cependant, un lavage du béccher et du réacteur au dichlorométhane, immédiatement suivi par une précipitation au cyclohexane et d'une évaporation à sec a permis d'isoler du produit de réaction supplémentaire. Le spectre IR de ce produit montre une consommation totale de l'isocyanate dont la bande a disparu, ainsi que les bandes caractéristiques liées à la présence de fonction urée, donnant un spectre identique à celui observé en milieu solvant (Figure 72). La spectrométrie de masse MALDI-TOF réalisée sur le lavage confirme

également la réactivité des monomères dans le milieu $scCO_2$ avec la formation d'oligomères dont la taille maximale observée atteint 14,2 kg/mol (Figure 73).



N-H : 3423 cm^{-1} ; C-H : 2953 et 2873 cm^{-1} ; C=O d'acétates : 1747 cm^{-1} ; C=O d'urées : 1658 cm^{-1} ; C-NH : 1554 cm^{-1} ; C-O-C et O-C-O des CyD acétylées : 1242 et 1045 cm^{-1}

Figure 72. Spectre infrarouge du produit après lavage du réacteur en fin de réaction lors de l'essai PUrO-45

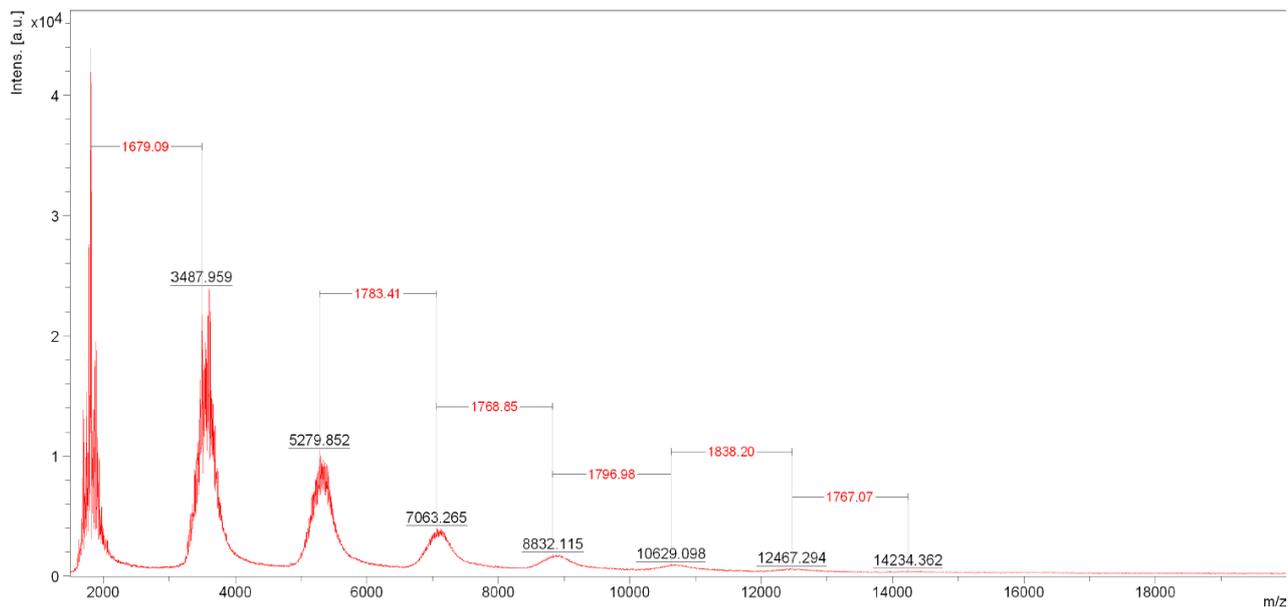


Figure 73. Spectre de masse MALDI-TOF du produit après lavage du réacteur en fin de réaction lors de l'essai PUrO-45 dans la DHB selon la méthode LP12kDa

III.4.2. Influence de la concentration

Dans la suite des essais réalisés, la température a été fixée à 65°C , identique à la température adoptée en milieu solvant. En IR, une disparition totale de la bande isocyanate du monomère a été constatée pour l'ensemble des essais, donnant un spectre identique à ceux en milieu liquide et celui présenté Figure 72.

Chapitre 4: Synthèse de polymères à base de cyclodextrines

Les spectres de masse MALDI-TOF (Annexe 4.12) présentent également le même profil que ceux établis pour les synthèses en milieu liquide.

L'effet de la concentration en monomère a été étudié en considérant deux types de concentration pour l'analyse des résultats, la masse totale de monomère par rapport au volume de réaction et le pourcentage massique en monomère par rapport à la masse de monomère et de solvant. La masse engagée par unité de volume de réaction permet d'avoir un paramètre indépendant des conditions de température et de pression. Le pourcentage massique permet de prendre en compte l'influence de la température et de la pression via la densité sur la proportion de monomère par rapport au solvant. Aucune de ces concentrations ne tient cependant compte de la répartition du monomère entre la phase continue et une phase précipitée si elle est présente. Les résultats sont les suivants :

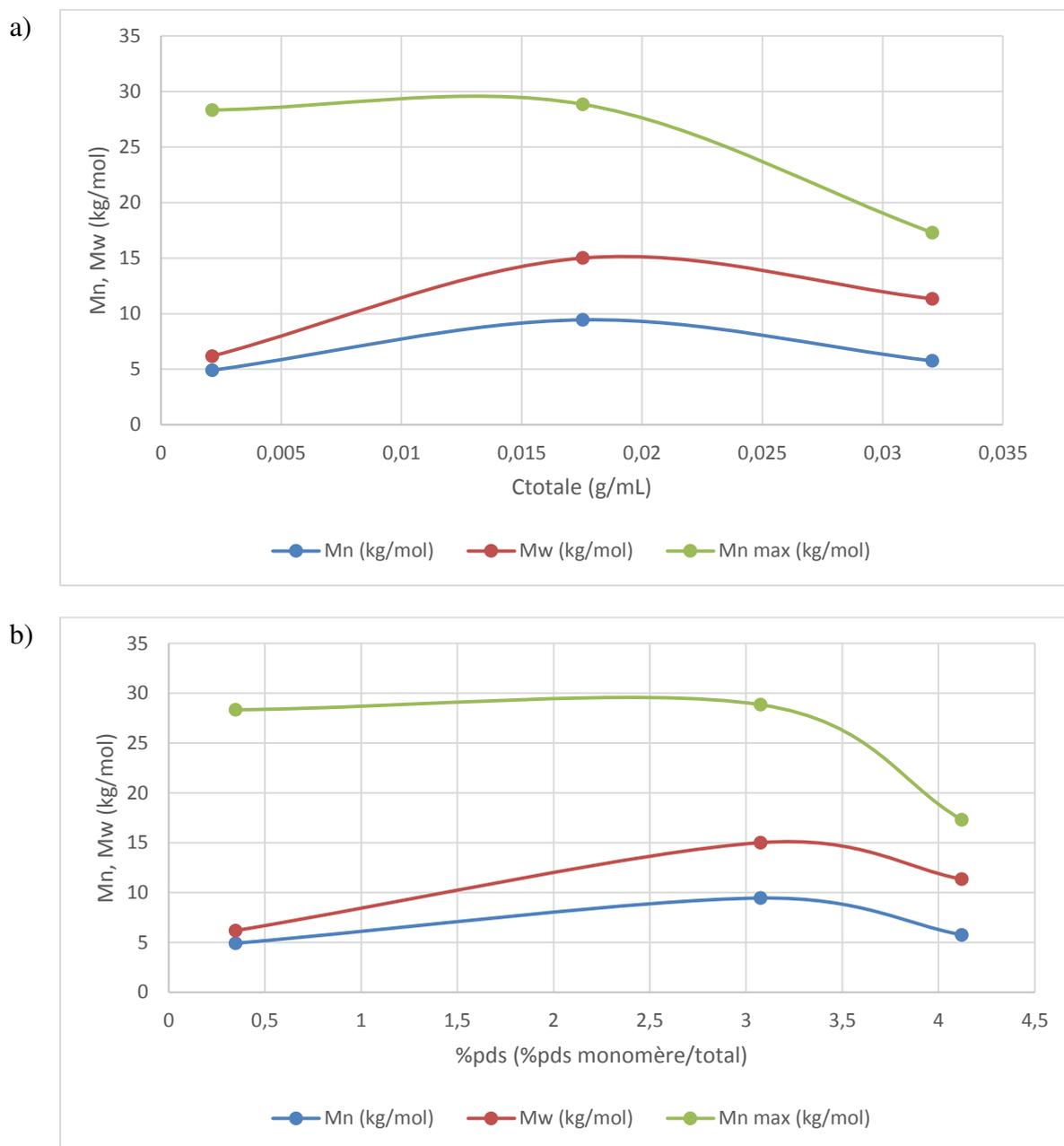


Figure 74. Evolution des masses molaires lors de la polyaddition entre le monomère (7) et la 1,4-BDA en fonction de la concentration en masse de monomère par unité de volume de réaction C_{totale} (a) et du pourcentage massique en monomère (b)

Il est à noter que lors de l'essai **PUrO-107** à $C_{\text{totale}} = 17,5$ mg/mL pds monomères/volume de réaction, une fuite sur l'installation a progressivement fait chuter la pression de 150 bar initialement à 112 bar en fin de réaction. Même si cette chute de pression n'a aucune influence sur la concentration massique totale, elle modifie cependant fortement la masse volumique du CO₂, passant de 0,553 g/mL à 0,310 g/mL par extrapolation selon les données de Angus [13]. Cette baisse entraîne une augmentation du pourcentage massique en monomères (par diminution de la masse de CO₂). Le changement de masse volumique modifie également fortement la solubilité des produits et donc les conditions dans lesquelles se passe la polymérisation. Deux graphiques comparant l'évolution des masses molaires en fonction du pourcentage massique en monomères en considérant pour l'essai **PUrO-107** dans un cas le pourcentage initial et dans le second le pourcentage final de 5,36 %pds sont donnés en annexe (Annexe 4.13). En considérant le pourcentage massique final pour **PUrO-107**, la masse molaire suit une croissance régulière au lieu de présenter un maximum.

De ces résultats, une tendance semble se dégager, à savoir une augmentation des masses molaires avec la concentration (pour les deux définitions adoptées), telle que prédite par la théorie. Les essais réalisés n'ont cependant pas permis de tester que de faibles valeurs de concentration en raison de la difficulté d'obtention de quantité importante de monomère (**7**). Des essais à concentrations plus élevées sont nécessaires pour confirmer cette tendance.

III.5. Comparaison entre le milieu solvant et le milieu scCO₂

Les principales observations sur la synthèse de PUr à partir du monomère original (**7**) et de 1,4-BDA sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 14. O Observations et résultats lors de la synthèse de PUr à partir du monomère original (7**) et de 1,4-BDA entre les milieux liquide et scCO₂**

Milieu liquide	Milieu scCO ₂
Conversion totale des monomères	
Spectres IR superposables	
Nature oligomérique de produits obtenus d'après la SEC et la MS	
Le milieu demeure homogène pour toutes les conditions adoptées lorsqu'il l'est initialement	Milieu hétérogène dans les conditions de température et de pression (restes de monomères non dissouts initialement ou polymère peu soluble par la suite) selon les observations par la fenêtre de la cellule de réaction
Masse molaires faibles (de l'ordre de 5 kg/mol) à même concentration dans la zone des faibles concentrations (entre 0 et 0,05 g/mL)	

Du point de vue de la réactivité des monomères, la réaction est totale dans les deux milieux comme le montre la spectroscopie IR avec la disparition de la bande caractéristique liée à la présence de fonctions isocyanates vers 2267 cm^{-1} , ainsi que l'apparition de bandes attribuables à la présence de fonction urée ($\text{C}=\text{O}$ à 1658 cm^{-1} et $\text{C}-\text{NH}$ à 1554 cm^{-1}). La superposabilité des spectres IR montre qu'il s'est passé exactement la même réaction dans les deux milieux, soit l'addition d'amines sur des isocyanates, conduisant à la formation de liaison urée entre les deux monomères.

La nature polymérique du produit formé est confirmée dans les deux milieux par l'analyse SEC et la MS, révélant la présence de chaînes comportant plusieurs monomères CyD reliés entre eux. Dans les deux milieux, l'augmentation de la concentration en monomère engendre une augmentation de la masse molaire des produits obtenus conformément aux prédictions théoriques.

La comparaison des masses molaires obtenues dans les deux milieux à même concentration massique totale C_{total} montre des masses molaires supérieures en milieu scCO_2 par rapport au milieu solvant (Figure 75).

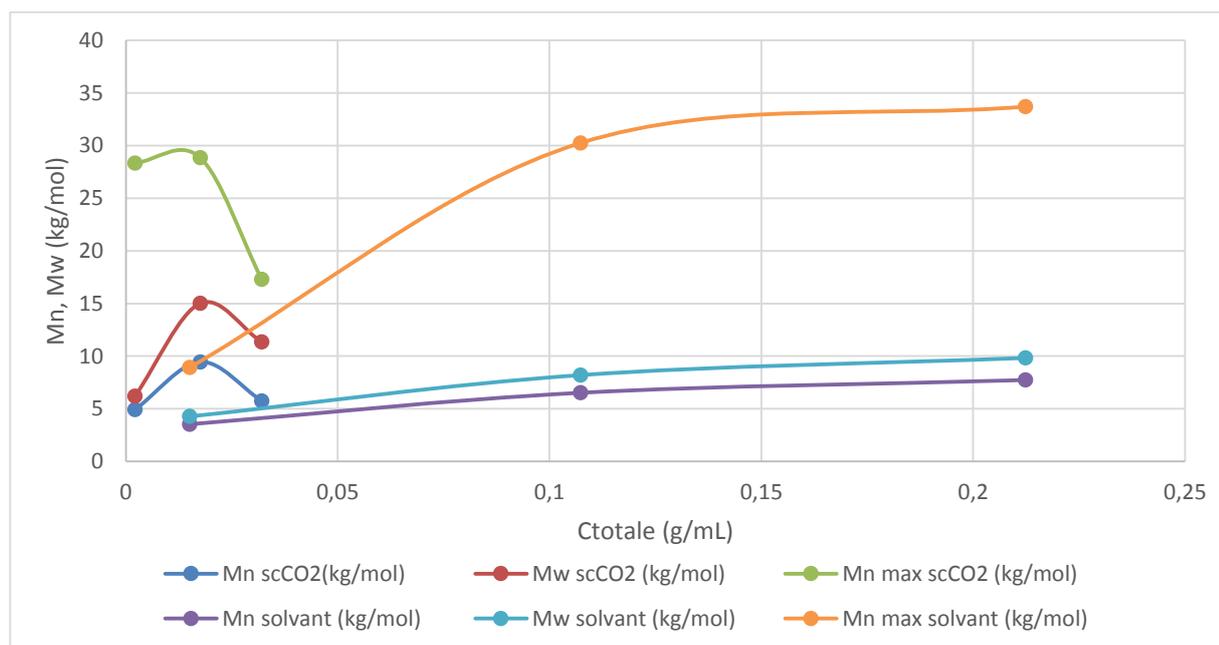


Figure 75. Comparaison des masses molaires obtenues entre les milieux solvant et scCO_2 pour différents pourcentages massiques en monomères lors de la polyaddition entre le monomère (7) et la 1,4-BDA

L'observation qui a été faite par la fenêtre de la cellule de réaction lors de l'essai en scCO_2 a permis de constater un milieu de réaction biphasique durant l'ensemble de l'essai (P_{UrO}-107). Dans le cas de polymérisations de monomères classiques comme le styrène dans le scCO_2 (Chapitre 11.8), les premières étapes ont lieu en phase homogène. Lorsqu'il devient trop lourd, le polymère précipite. La réaction se poursuit alors en phase solide par diffusion du monomère jusqu'au centre actif, diffusion facilitée par l'effet plastifiant et gonflant du scCO_2 sur le polymère. Si l'on établit un parallèle avec le cas de la polymérisation entre le monomère (7) et la 1,4-BDA, il est possible de conjecturer la cause de la masse

molaire plus élevé en milieu scCO₂ qu'en milieu solvant à concentration identique. Une partie des premières réactions entre extenseur de chaîne et agent réticulant se passent en phase continu. Les oligomères précipitent alors pour s'ajouter au reste de monomère non dissout. La réaction se poursuit alors au sein de la phase solide où les deux monomères solubles diffusent, en particulier la diamine de taille petite, aidés par l'effet plastifiant du scCO₂, leur permettant d'atteindre des co-monomères possédant des groupements non réagis. Au sein de cette phase solide, la concentration en CO₂ étant plus faible qu'en phase continue, la concentration en monomère est localement plus importante donnant des masses molaires plus élevées. Des essais à concentrations plus élevées, dans des conditions bien au-delà de la solubilité sont nécessaires afin de confirmer cette hypothèse et ainsi démontrer l'intérêt de réaliser une telle polymérisation dans le scCO₂, pouvoir possiblement atteindre au sein de la phase solide des conditions d'apparition d'un point de gel là où les conditions de concentration en milieu solvant poserait des problèmes dans leur mise en œuvre.

III.6. Analyse thermogravimétrique

La dégradation d'un des polymères obtenus avec la température a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). Peu de données existent sur l'ATG de CyD acétylées. Sultana [193] a réalisé l'ATG de β -CyD peracétylée. Le thermogramme de la β -CyD peracétylée décrit une très forte perte de masse de l'ordre de 80 % entre 350°C et 400°C. Aune interprétation de cette perte n'a été réalisée par Sultana. Cependant, il est possible d'interpréter cette perte de masse de 80 % par la perte des groupements acétates et également la décomposition partielle de la CyD pour ne laisser que des restes carbonés. Kiasat [145] analyse de son côté la dégradation d'un PU à base de β -CyD et d'HDI en deux étapes. La première étape, entre 300°C et 400°C, correspondrait au clivage de liaisons uréthanes et l'élimination de l'extenseur de chaîne. Cette plage de température est bien supérieure à celle de polyuréthanes classiques qui commencent à se dégrader à partir de 200-220°C. L'auteur attribue la plus grande stabilité thermique à la nature réticulée du polymère. La seconde étape, entre environ 400°C et 500°C, serait due à la dégradation des CyD mêmes.

L'ATG sur un des polymères synthétisés a été menée sur le polymère polyurée acétylé **PUrO-59** ayant eu la masse molaire moyenne en nombre la plus élevée. Le thermogramme (Figure 76) présente 3 dégradations successives

- 225°C à 363°C : 59,4 % de perte, maxima à 280°C et 299°C
- 363°C à 427°C : 8,7 % de perte, maximum à 415°C
- 415°C à 546°C : 7,5 % de perte, maximum à 486°C

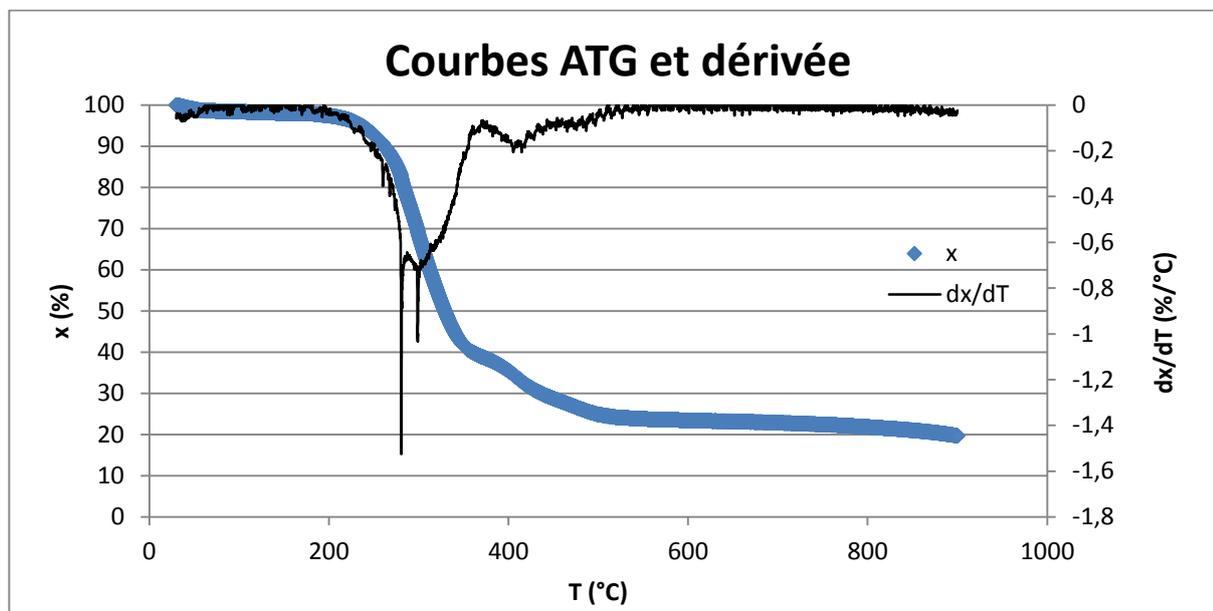


Figure 76. Thermogramme de l'essai PUrO-59

Le processus de décomposition le plus probable que suggère ce profil peut être décrit alors tel que :

- Une première perte entre 225°C et 363°C correspondrait à la perte des groupements acétates. La masse totale perdue par élimination de 15 acides acétiques représente une perte de près 49,7 % de la structure théorique du polymère. Cette attribution est plus proche dans sa plage de température de la dégradation de la β -CyD peracétylée décrit par Sultana [193]. La présence de deux maxima très proches pour cette perte tend à le confirmer puisqu'il existe deux types d'ester acétique, ceux fixés sur les alcools primaires de la CyD et ceux sur les alcools secondaires, cette différence entraînant une légère différence quant à la tenue thermique des acétates.
- Une deuxième perte entre 363°C et 427°C peut être attribuée à la destruction du réseau polymère par rupture des liaisons urées régénérant les fonctions servant à sa formation, la perte des extenseurs de chaîne dégagés équivalant alors à 7,3 % de la structure théorique. Cette température est légèrement supérieure à la température de dégradation des liaisons uréthanes observée par Kiasat [145], ce qui est en accord avec la plus grande stabilité thermique des urées par rapport aux uréthanes.
- Une dernière perte entre 415°C et 546°C correspondrait enfin à l'élimination des groupements substituant encore le reste de la CyD pour ne laisser qu'un squelette carboné, soit une perte calculée de 7,1 %. La température de la fin de perte de masse est proche de celle observée par Kiasat [145].

Ce profil de dégradation n'est qu'une hypothèse basée uniquement sur le thermogramme. Une analyse ATG couplée MS serait nécessaire afin de corréliser l'analyse de spectrométrie de masse des produits éliminés à chaque perte de masse.

III.7. Voie d'accès à un polymère hydrophile

La conversion de l' α -CyD en monomère CyD acétylé triisocyanate (**7**) possède certes l'avantage de rendre celui-ci soluble dans les solvants organiques courant et le $scCO_2$, mais elle en modifie également l'affinité, ainsi que celle des polymères synthétisés à partir de ce monomère acétylé, lui conférant un caractère hydrophobe. Lors du choix du type d'extenseur de chaîne, la possibilité d'éliminer les acétates, redonnant une CyD hydroxylée, par un post-traitement sans risque de destruction du réseau polymère a été prise en compte afin d'obtenir un matériau possédant un caractère hydrophile. Le choix de l'extenseur s'est donc porté sur un extenseur de chaîne diamine. Les liaisons urées formées assurant l'intégrité du réseau polymère résistent à la technique de désacétylation par bullage d'ammoniac. La désacétylation a été réalisée sur le polymère **PURO-59**. La comparaison des spectres de masse MALDI-TOF avant et après (Figure 77) montre la désacétylation du produit sans dénaturation du réseau polymère puisque l'ensemble des massifs observés sur le produit acétylé est retrouvé sur le produit désacétylé à une masse bien inférieure. De plus l'écart de masse entre les massifs est passé de 1700-1770 Da (correspondant environ au poids du monomère (**7**) et d'un extenseur) à 1100-1200 Da (correspondant environ au poids du monomère (**7**) désacétylé et d'un extenseur).

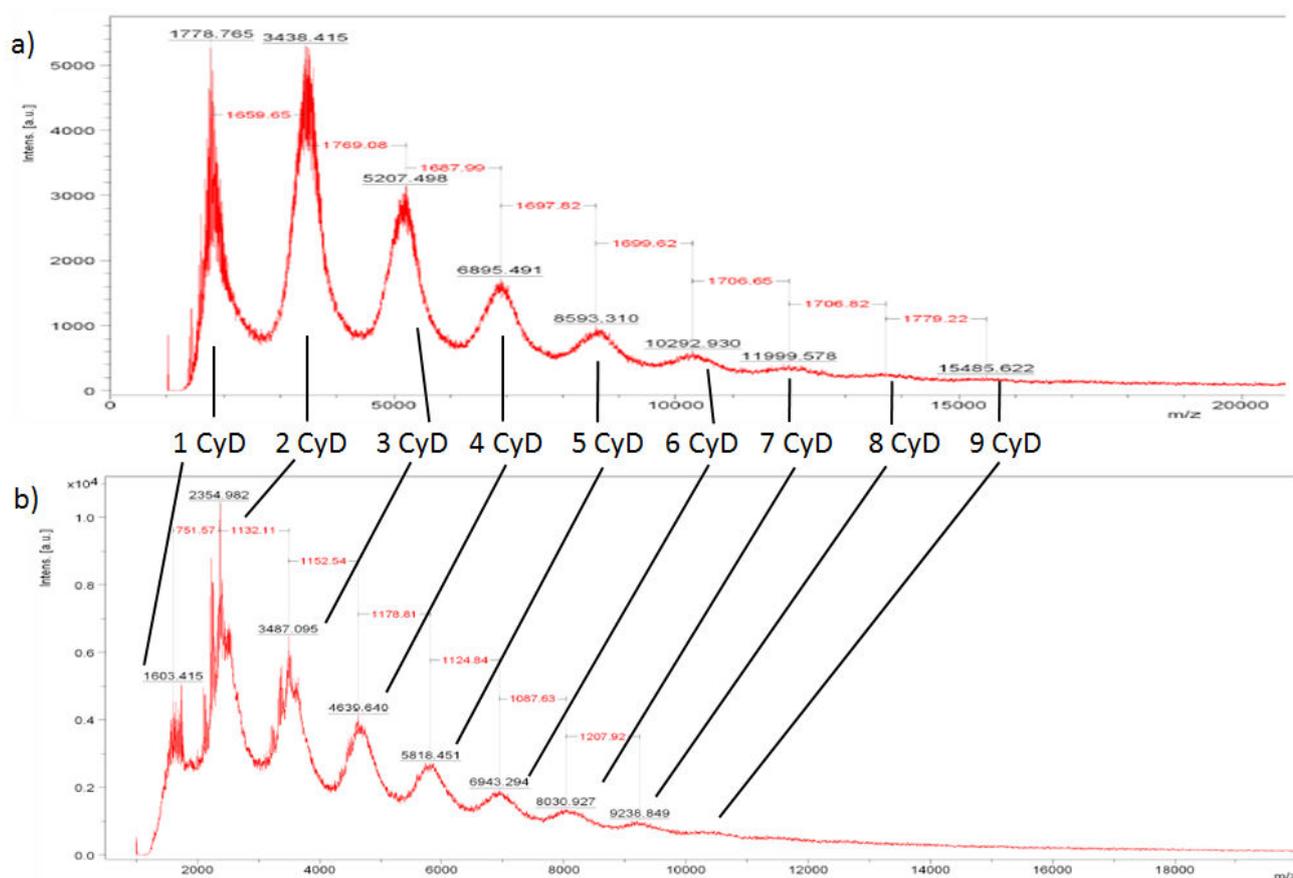


Figure 77. Spectre de masse MALDI-TOF comparatif du polymère PURO-59 avant (a) et après (b) désacétylation

Conclusion

A partir de l'état de l'art, les deux voies d'accès à des polymères chargés en CyD, par synthèse directe et indirecte, ont été étudiées à la fois en milieu solvant (DMF) et en milieu scCO₂.

Si la mise en œuvre d'une réaction de polyaddition directe entre une CyD native et un diisocyanate s'avère efficace en milieu solvant en raison de la bonne solubilité des monomères, il en est tout autrement en milieu scCO₂. L'insolubilité de la CyD native ainsi qu'une probable complexation du monomère diisocyanate au sein de celle-ci (phénomène n'existant pas dans un solvant comme le DMF) diminue fortement la réactivité des monomères. Cependant, une certaine réactivité, en particulier à température plus élevée (80°C) et en présence d'un catalyseur amine tertiaire, a pu être observée en spectroscopie IR et en MS, suggérant qu'un temps de réaction supérieur pourrait permettre d'atteindre des taux de conversion bien supérieurs.

L'utilisation d'un monomère original, l' α -CyD peracétylée triisocyanate **(7)** afin de pallier aux inconvénients liés à l'utilisation de CyD et de diisocyanate, à savoir l'insolubilité de la CyD dans le scCO₂, la fonctionnalité variable de la CyD avec le ratio de monomères et les conditions opératoires, et l'obstruction possible de la cavité de la CyD du fait d'une substitution sur les deux faces de celle-ci a montré à la fois en milieu liquide et scCO₂ sa capacité à pouvoir former des polymères. Le choix d'un extenseur de chaîne court, la 1,4-BDA a conduit à l'obtention d'une polyurée à forte teneur en charge CyD. Cependant la longueur courte de la chaîne alkyle a révélé une très forte tendance à la cyclisation plutôt qu'à l'extension d'un réseau polymérique tridimensionnel dans les deux milieux. Cela entraîne une dépendance importante de la masse molaire des polymères obtenus en fonction de la concentration initiale en monomère. Ainsi en milieu solvant, des concentrations très élevées sont nécessaires selon la théorie de formation de gel pour atteindre la gélification du milieu, tellement élevées qu'il se pose des problèmes quant à la mise en œuvre des réactions de polymérisation comme la bonne homogénéisation du milieu. L'utilisation d'un extenseur de chaîne plus long, la 1,12-DDA a montré, aussi bien selon les calculs théoriques que les résultats expérimentaux, la diminution potentielle des concentrations nécessaires à l'obtention d'un gel.

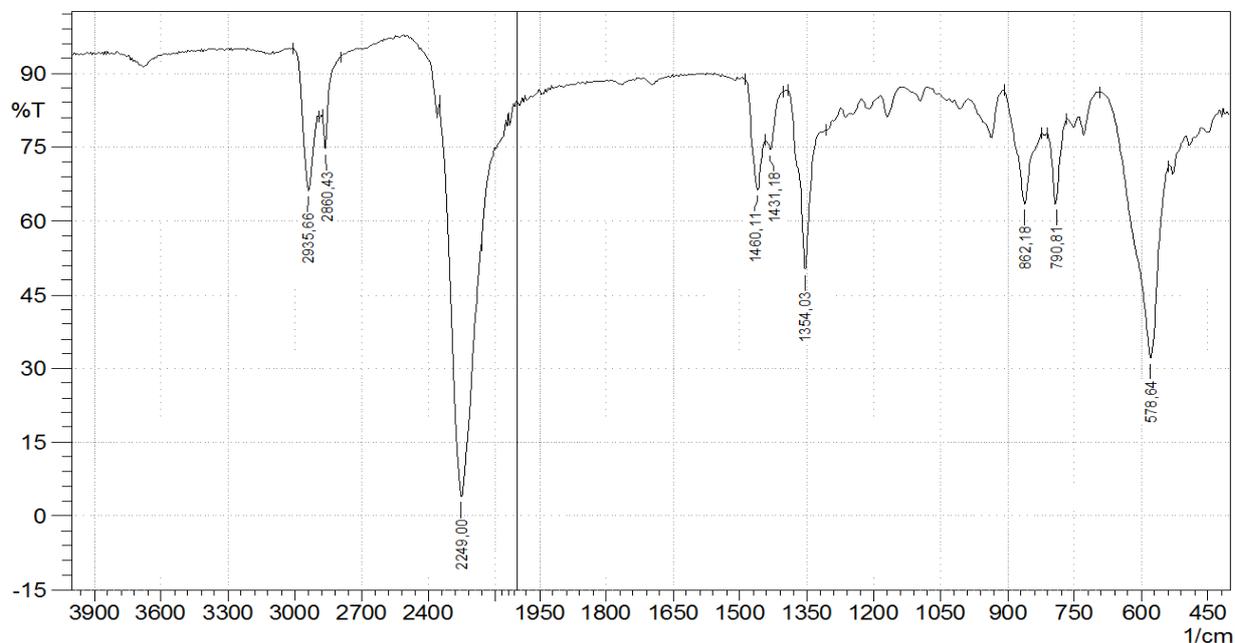
En milieu scCO₂, les essais réalisés ont donné des masses molaires supérieures à celles obtenues en milieu liquide dans les mêmes conditions de concentration, traduisant un potentiel intérêt à réaliser la synthèse dans ce milieu, outre les aspects environnementaux (COV) et toxiques (solvant cancérigène comme le DMF). Cependant la gamme de concentrations testée ne couvre pas une zone suffisamment large pour démontrer son réel intérêt.

L'ensemble des synthèses mises en œuvre avec le monomère original **(7)** a permis d'obtenir des polymères jusqu'à des masses molaires moyennes en nombre de 16,89 kg/mol, tout en conservant un produit soluble dans les solvants organiques notamment le dichlorométhane.

Enfin une désacétylation du polymère est possible, sans dénaturation de liaisons urées, permettant de retrouver des CyD hydroxylées à l'instar de la CyD **(7)** de départ et d'obtenir un matériau plus hydrophile.

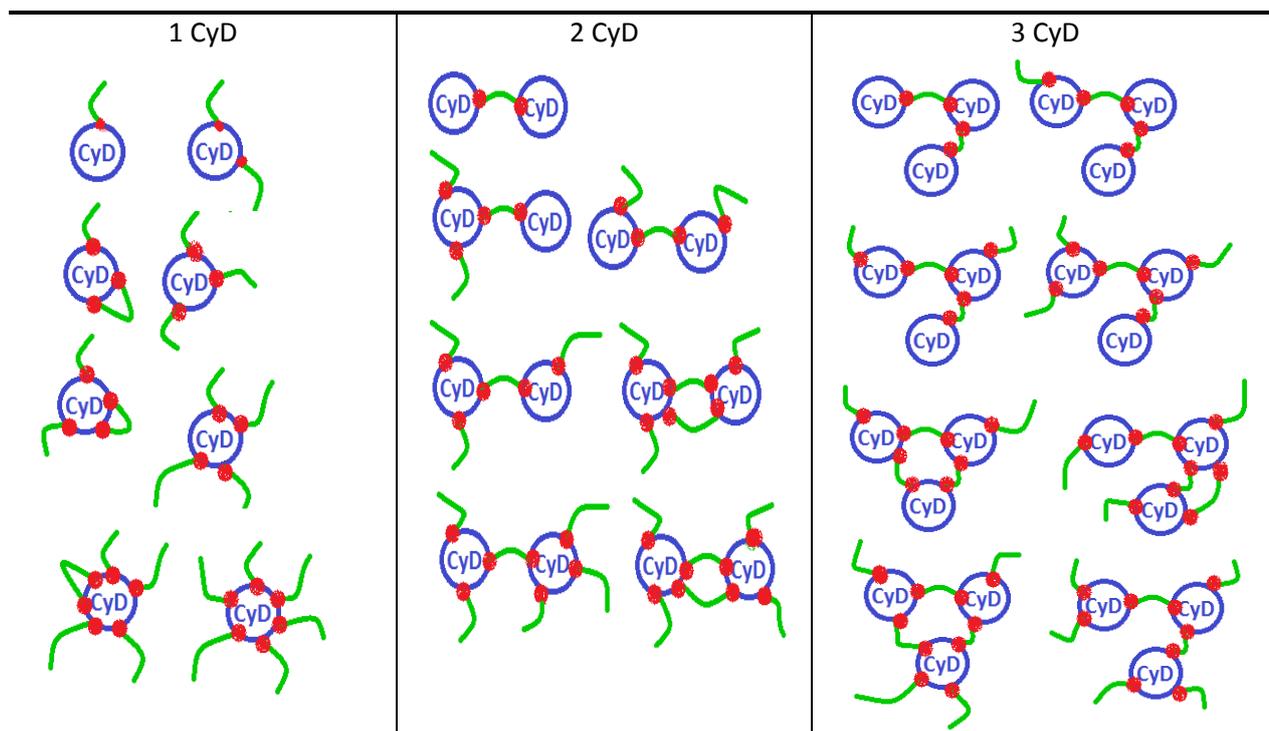
Annexes

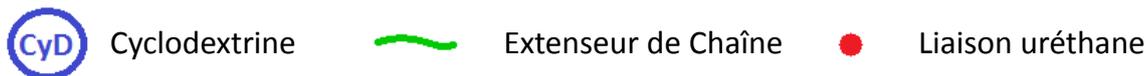
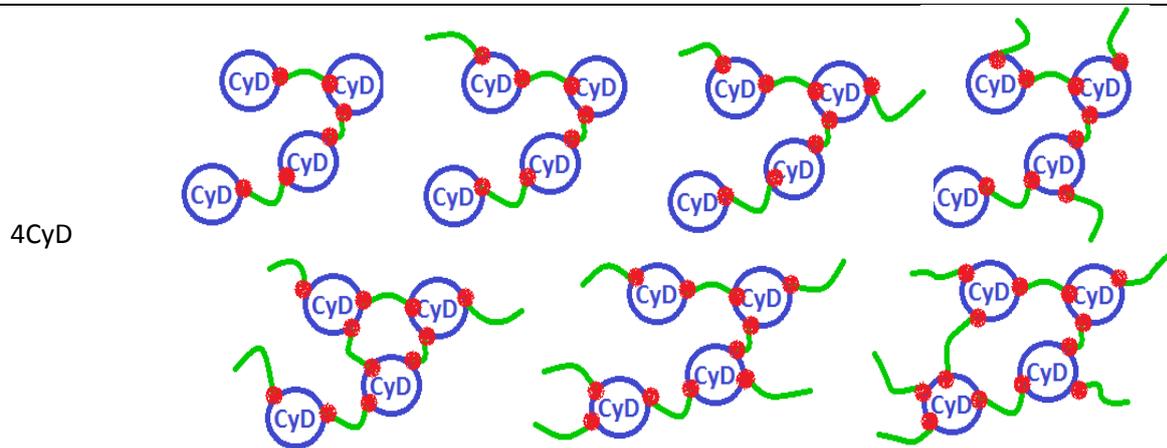
Annexe 4.1. Spectre infrarouge de l'hexaméthylène diisocyanate selon la méthode ATR



C-H : 2935 et 2860 cm^{-1} ; N=C=O : 2249 cm^{-1}

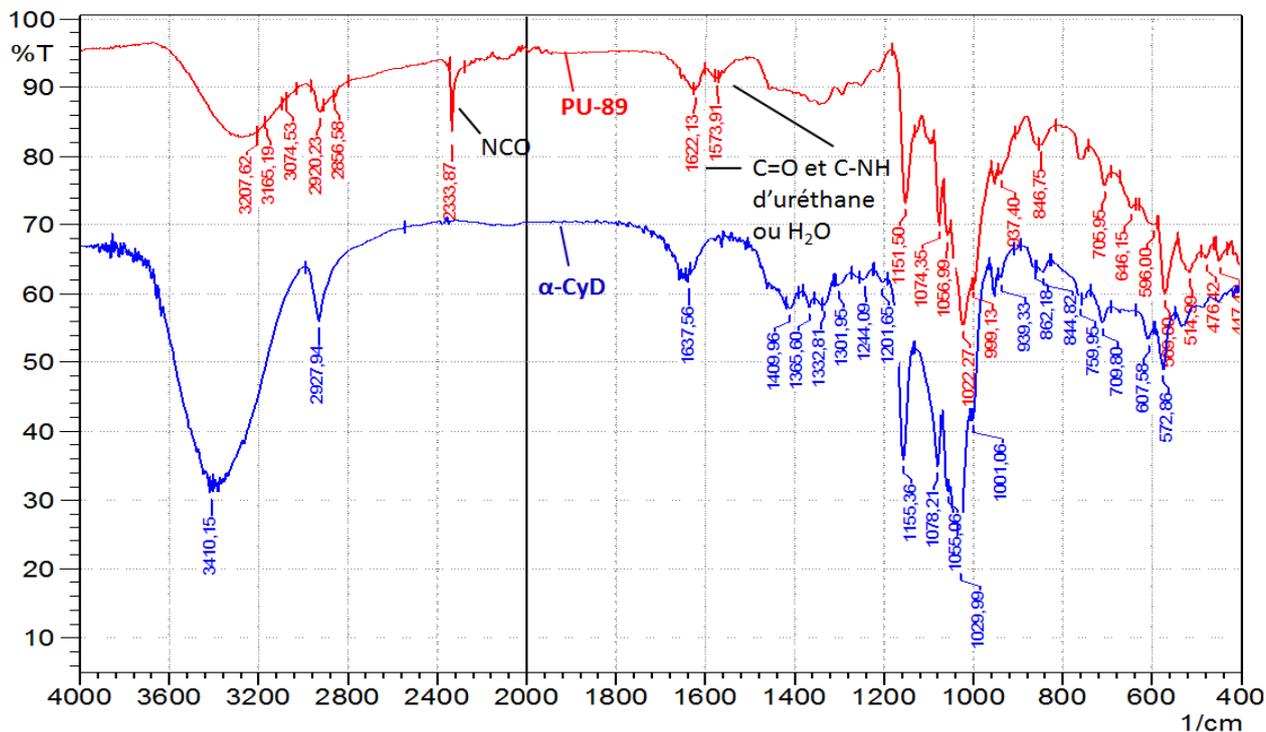
Annexe 4.2. Représentation schématique d'exemples d'oligomères de (12) comportant entre 1 et 4 CyD et différentes quantités de bras extenseur de chaîne HDI reliés





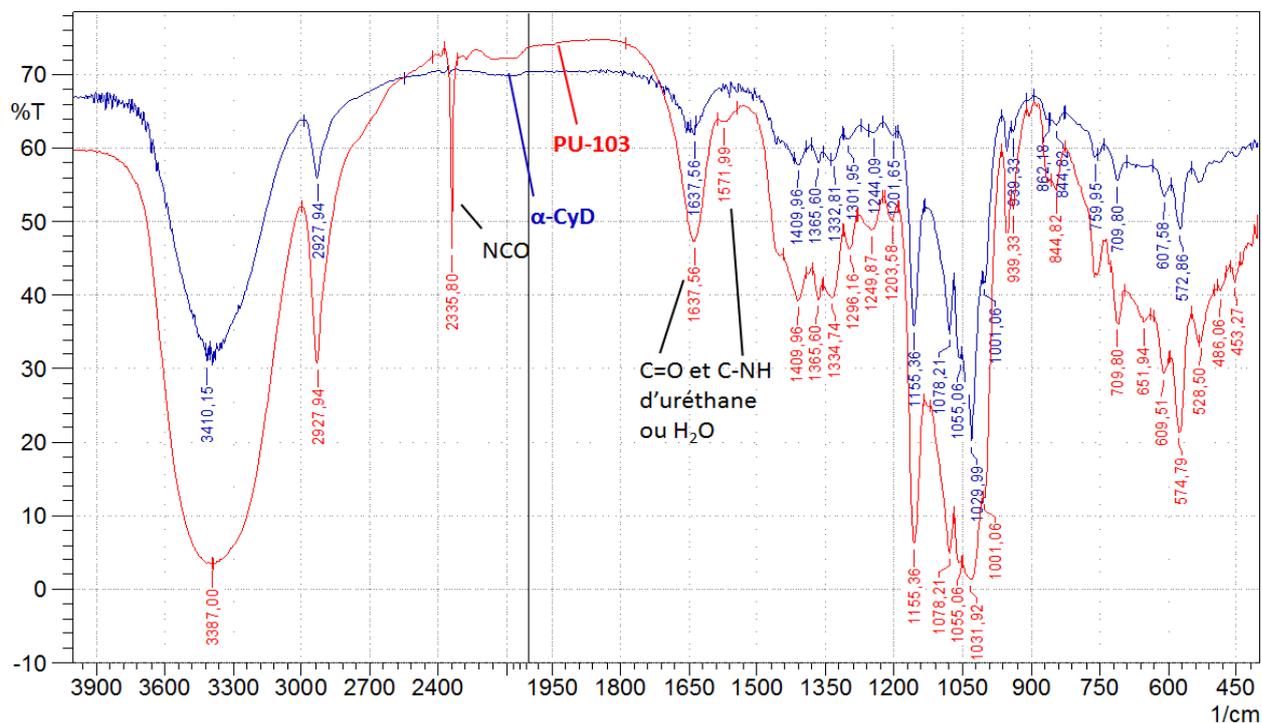
La fonction substituant l'extrémité libre des extenseurs de chaîne n'est pas représentée

Annexe 4.3. Spectre IR de l'essai PU-89 lavé au cyclohexane et du monomère α -CyD (1) de départ



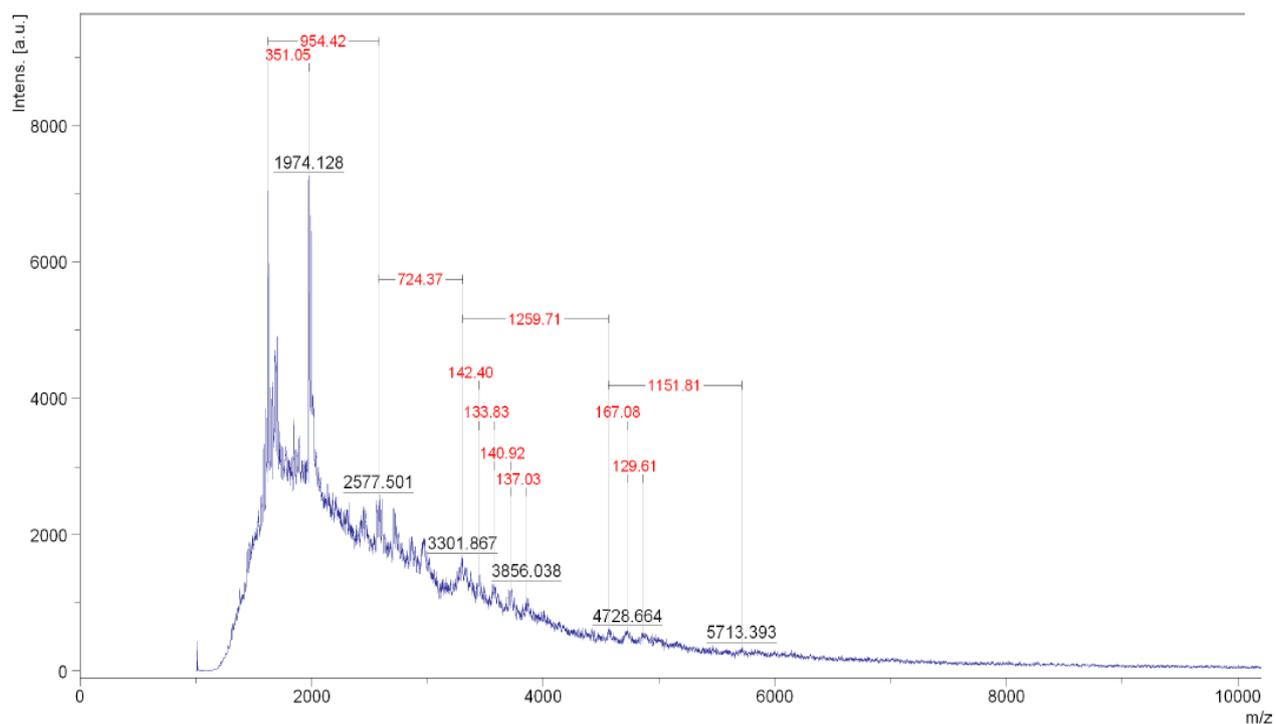
O-H, N-H : 3281 cm^{-1} ; C-H : 2920 cm^{-1} ; N=C=O : 2333 cm^{-1} ; C=O d'uréthanes : 1622 cm^{-1} ; C-NH : 1573 cm^{-1} ; C-O-C, C-OH et O-C-O des CyD : 1155/1078/1029 cm^{-1}

Annexe 4.4. Spectre IR de l'essai PU-103 lavé au cyclohexane et du monomère α -CyD (1) de départ

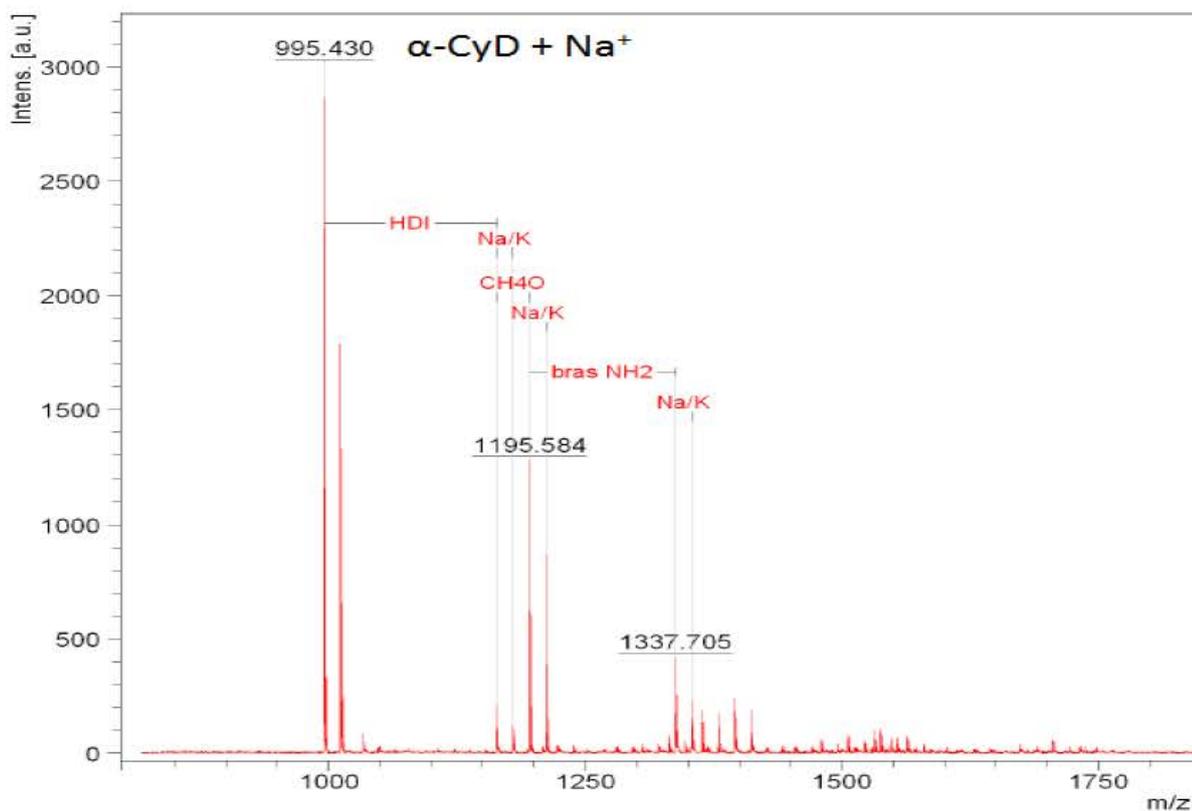


O-H, N-H : 3387 cm^{-1} ; C-H : 2927 cm^{-1} ; N=C=O : 2335 cm^{-1} ; C=O d'uréthanes : 1637 cm^{-1} ; C-NH : 1571 cm^{-1} ; C-O-C, C-OH et O-C-O des CyD : 1155/1078/1055/1031 cm^{-1}

Annexe 4.5. Spectre de masse MALDI-TOF de l'essai PU-106 après lavage au cyclohexane dans la matrice SA selon la méthode LP12kDa



Annexe 4.6. Spectre de masse MALDI-TOF de l'essai PU-110, filtrat de lavage au méthanol dans la matrice DHB selon la méthode RPPepmix



Annexe 4.7. Conditions opératoires des essais de polyadditions à partir du monomère (7) en milieu liquide

Essai	Monomères	Solvant	Concentration totale (mg/mL)	Concentration CyD (mol/L)	Ratio de fonction	Température (°C)	Temps de réaction (h)
PUO-11	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃	CH ₂ Cl ₂	1	$5,96 \times 10^{-4}$	1	30	24
	1,4-butanediol	CH ₂ Cl ₂ /DMF	0,95	$5,66 \times 10^{-4}$			
PUO-12	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃	DMF	10	$5,96 \times 10^{-3}$	1	T. amb.	24
	1,4-butanediol					50	24
PUO-13	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃	DMF	18,56	$10,23 \times 10^{-3}$	1	55	4
	1,4-butanediol				0,66	55	2
					0,5	60	24
PUO-14	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃	THF	15,86	$9,45 \times 10^{-3}$	1	66	12
	1,4-butanediol		11,1	$6,62 \times 10^{-3}$			
PUO-29	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃ 1,4-butanediol	DMF	21,6	$1,19 \times 10^{-2}$	1	65	6
PUO-32	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃ 1,4-butanediolcoolate de disodium	DMF	11,2	$6,17 \times 10^{-3}$	1	65	6
PUrO-43	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃ 1,4-butanediamine	DMF	15,1	$8,3 \times 10^{-3}$	1	65	6
PUrO-46	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃ 1,4-butanediamine	DMF	107,4	$5,93 \times 10^{-2}$	1	65	6
PUrO-48	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃ 1,4-butanediamine	DMF	212,4	$1,18 \times 10^{-1}$	1	65	6

PUrO-50	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃ 1,12-dodécanediamine	DMF	235	$1,18 \times 10^{-1}$	1	65	6
PUrO-52	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃ 1,4-butanediamine	DMF	235,1	$1,19 \times 10^{-1}$	1	T amb.	24
PUrO-59	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃ 1,4-butanediamine	DMF	942,6	$5,21 \times 10^{-1}$	1	65	12
PUrO-101	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃ 1,4-butanediamine	DMF	3794	2,1	1	65	7
PUrO-64	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃ 1,4-butanediamine	En masse			1	T amb.	0,5

Annexe 4.8. Résultats des essais de polyadditions à partir du monomère (7) en milieu liquide

Essai	Masse produit (mg)	Rdt ^d (%)	M _n (kg/mol) ^a	M _w (kg/mol) ^a	\bar{D}	eq CD ^b	M _{n max} (kg/mol) ^c	eq CD max ^b
PUO-11	n. m.	n. m.	2,94	3,63	1,23	1-2	10,13	6
PUO-12	n. m.	n. m.	2,92	3,7	1,27	1-2	10,05	6
PUO-13	57,8	48,4	2,87	3,43	1,20	1-2	10,12	6
PUO-14	88,1	71,5	2,87	3,43	1,20	1-2	10,12	6
PUO-29	313	96,5	3,62	4,86	1,34	2	4,99	3
PUO-32	235	107,4	3,88	11,26	2,90	2	9,94	6
PUrO-43	289	96	3,53	4,27	1,21	2-3	8,92	5

PUR-46	255	95	6,52	8,20	1,25	3-4	30,25	17
PUR-48	228	90,9	7,73	9,83	1,27	4	33,7	19
PUR-50	224,4	95,6	12,07	15,23	1,23	7	19,67	11
PUR-52	205	93,9	9,12	9,78	1,07	5	35,5	19-20
PUR-59	264	95,5	16,89	21,87	1,29	9-10	32,5	18
PUR-101	287	102	13,87	38,07	2,745	7-8	125,9 (agrégat?) 15,1	69-70 8-9
PUR-64	n. m.	n. m.	4,11	5,13	1,25	2-3	17,69	9-10

a: déterminée par SEC

b: nombre d'unité cyclodextrine présente au sein de la chaîne selon la valeur de M_n

c: taille de chaîne maximale observé par SEC ou par spectrométrie de masse

d: pourcentage massique de produit récupéré par rapport à la masse engagée

Annexe 4.9. Conditions opératoires des essais de polyadditions à partir du monomère (7) en milieu scCO₂

Essai	Monomères	Equipement	Solvant	Concentration (mg/mL)	Concentration CyD (mol/L)	Ratio de fonction	Température (°C)	Temps de réaction (h)
PUR-45	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃ 1,4-butanediamine	Réacteur 100 mL	scCO ₂ (P=160 bar)	1,94	$1,07 \times 10^{-3}$	1	45	8
PUR-63	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃ 1,4-butanediamine	Réacteur 100 mL	scCO ₂ (P=160 bar)	2,14	$1,18 \times 10^{-3}$	1	65	8

PUrO-107	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃ 1,4-butanediamine	Cellule 1 fenêtre de 3,2 mL	scCO ₂ (P=150 bar)	17,5	$9,72 \times 10^{-3}$	1	65	7
PUrO-109	α CyD(OAc) ₁₅ (NCO) ₃ 1,4-butanediamine	Cellule deux fenêtres de 10 mL	scCO ₂ (P=235 bar)	32,1	$1,70 \times 10^{-2}$	1	65	7

Annexe 4.10. Résultats des essais de polyadditions à partir du monomère (7) en scCO₂

Essai	Masse produit (mg)	Rdt ^d (%)	M _n (kg/mol) ^a	M _w (kg/mol) ^a	\bar{D}	eq CD ^b	M _{n max} (kg/mol) ^c	eq CD max ^b
PUrO-45	153,5	79	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.	14,2 en SM	7
PUrO-63	213,9	100,1	4,91	6,18	1,26	2-3	28,34 en SM 205,8 en SEC	16 114
PUrO-107	75,7	133	9,445	15,01	1,589	5-6	28,85 en SEC ^e	15-16
PUrO-109	282	87,9	5,75	11,34	1,971	3-4	21.29 en SEC 17,3 en SM	11-12 9-10

a: déterminée par SEC

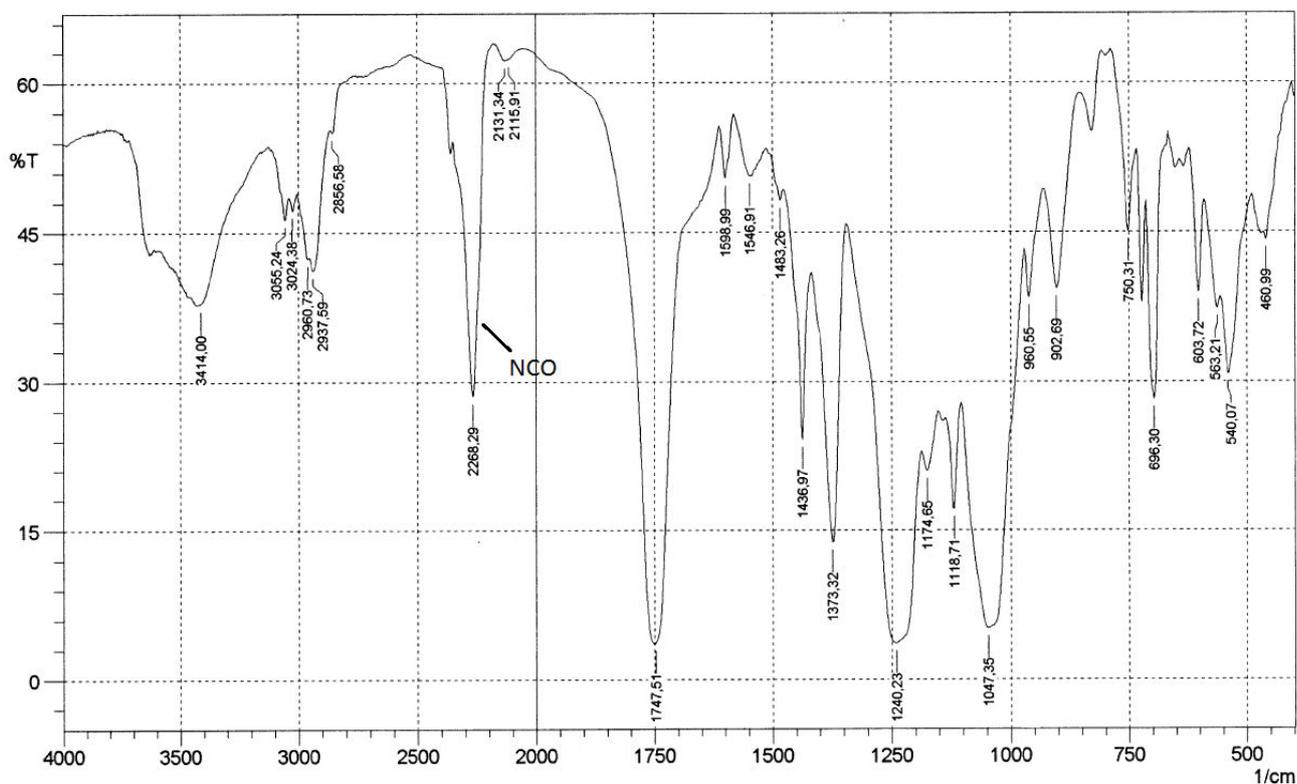
b: nombre d'unité cyclodextrine présente au sein de la chaîne selon la valeur de M_n

c: taille de chaîne maximale observée par SEC ou par spectrométrie de masse

d: pourcentage massique de produit récupéré par rapport à la masse engagée

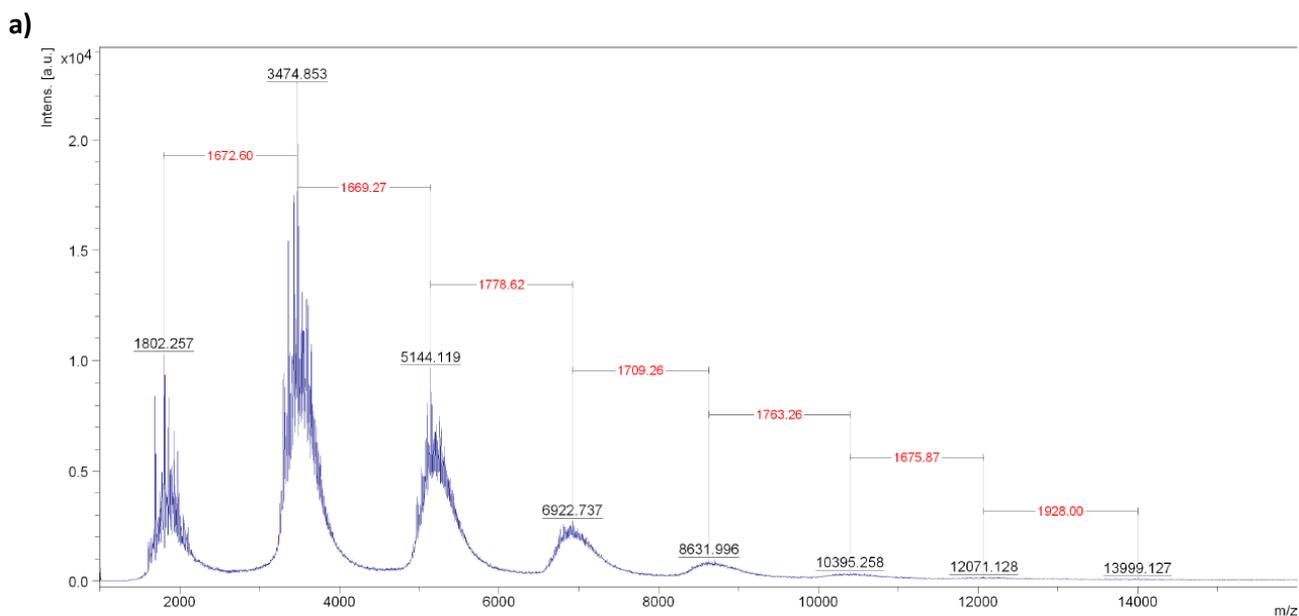
e: possibilité de présence d'agrégats dans l'échantillon

Annexe 4.11. Spectre infrarouge du produit de réaction récupéré solide en fin de réaction lors de l'essai PUrO-45

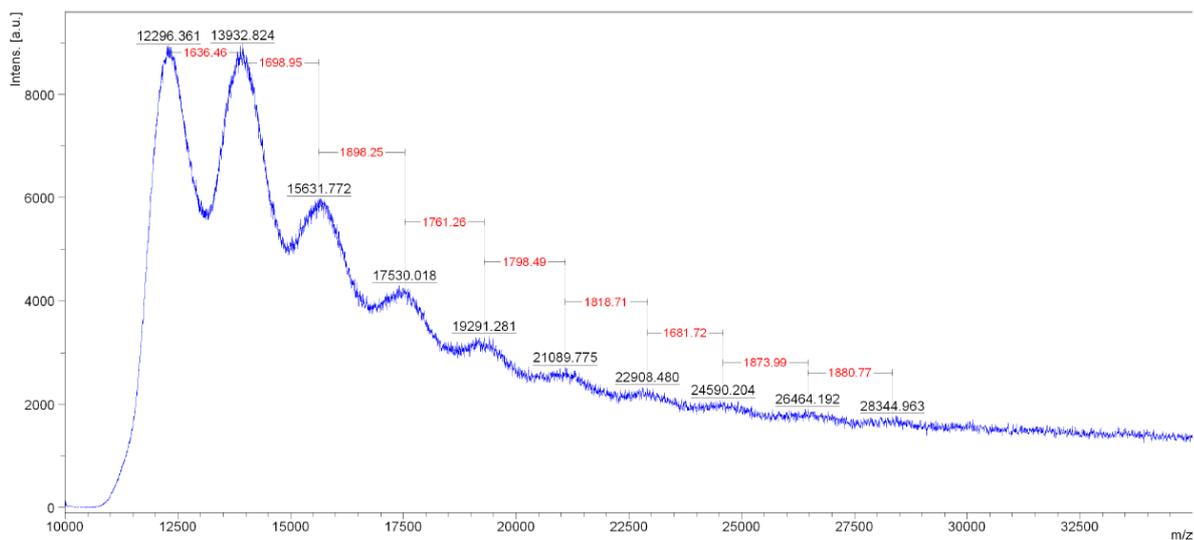


N-H : 3414 cm^{-1} ; C-H : $2960/2937/2856\text{ cm}^{-1}$; N=C=O : 2268 cm^{-1} ; C=O d'acétates : 1747 cm^{-1} ; C=O d'urées : 1658 cm^{-1} ; C-NH : 1598 et 1546 cm^{-1} ; C-O-C et O-C-O des CyD acétylées : $1240/1174/1118/1047\text{ cm}^{-1}$

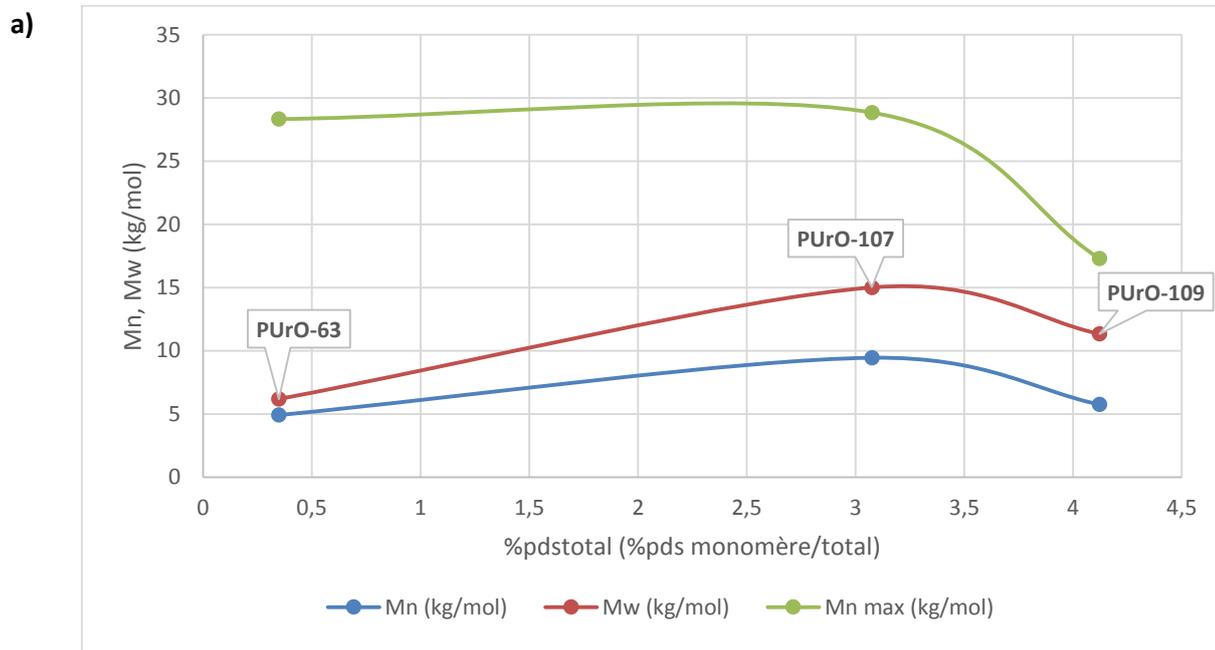
Annexe 4.12. Spectre de masse MALDI-TOF de l'essai PUrO-63 dans la matrice DHB selon la méthode LP12kDa (a) et LP66kDa (b)



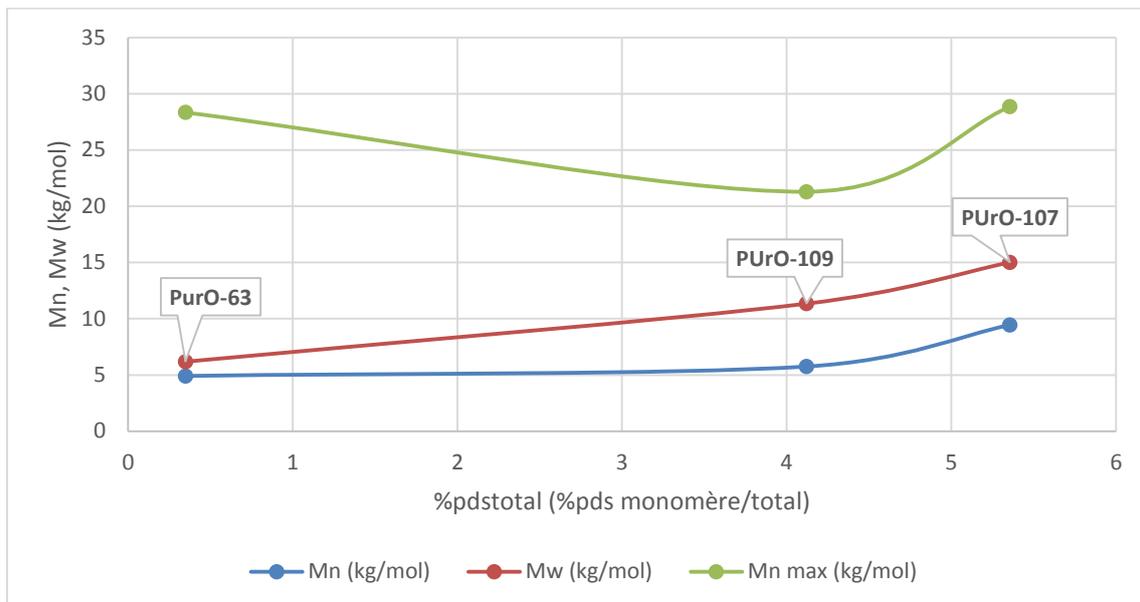
b)



Annexe 4.13. Evolution des masses molaires lors de la polyaddition entre le monomère (7) et la 1,4-BDA en scCO₂ en fonction du pourcentage massique en monomère, calculé pour l'essai PUrO-107 selon la concentration initiale avec P =150 bar (a) et selon la concentration finale avec P = 112 bar (b)



b)



Conclusion générale et **perspectives**

Ce travail de thèse avait pour objectifs de rendre compte de la faisabilité de l'obtention de matériaux polymères de types polyuréthanes et polyurées en milieu liquide et en milieu dioxyde de carbone supercritique.

L'état de l'art quant à la synthèse de polymères en milieu dioxyde de carbone supercritique a permis de montrer que ce milieu de synthèse est adapté aux différentes voies de polymérisation possibles avec certains avantages par rapport aux solvants classiquement utilisés. Les méthodes de synthèse employées dépendent des solubilités du monomère et du polymère vis-à-vis du dioxyde de carbone et sont les mêmes qu'en milieu solvant. Les techniques de polymérisation hétérogène sont particulièrement étudiées étant donnée la faible solubilité des polymères usuels de façon générale. Les conditions opératoires influencent grandement les polymérisations en jouant sur la solubilité du polymère, la répartition du monomère entre les deux phases, ou dans certains cas la réactivité des centres actifs, La nature du monomère est également à prendre en compte, en particulier pour les monomères liquides pouvant jouer le rôle de co-solvant (typiquement le styrène), qui modifie grandement les solubilités.

Dans un premier temps, un protocole de synthèse de polyuréthane par polyaddition d' α -cyclodextrine et d'hexaméthylène diisocyanate a été adapté en milieu dioxyde de carbone supercritique. En milieu solvant (diméthylformamide), la réaction conduit rapidement à la précipitation du polymère lorsque le ratio dépasse 3 diisocyanates par cyclodextrine, telle qu'observée dans la littérature. Le polymère comporte environ 9 cyclodextrines au maximum selon les observations effectuées par spectrométrie de masse. La cyclodextrine étant insoluble en milieu dioxyde de carbone supercritique, la polymérisation a donc lieu en phase hétérogène. Cependant, de faibles conversions et des oligomères comportant jusqu'à 5 cyclodextrines ont été observées, avec un effet positif de la température élevée (80°C comparés à 65°C) et de l'emploi d'un catalyseur (amine tertiaire). Cela traduit donc que la réaction est possible dans ce milieu mais que sa vitesse est beaucoup plus lente qu'en milieu solvant.

Dans un deuxième temps, un monomère original, la peracétyle 6^A,6^C,6^E-triiisocyanato- α -cyclodextrine **(7)** a été envisagé et testé en solvant organique et en milieu dioxyde de carbone supercritique. Ce monomère a été choisi pour ses trois avantages par rapport au cas de la polyaddition directe précédemment décrit, sa fonctionnalité fixe (3), répartie uniquement sur la face primaire et une certaine solubilité dans le milieu dioxyde de carbone supercritique. selon les travaux de Potluri [151]. L'extenseur de chaîne est cette fois-ci une chaîne alkyle difonctionnalisée (alcool, amine). Les essais en milieu liquide ont conduit à des conversions totales du monomère (déduites de la disparition de la bande isocyanate du monomère en spectroscopie infrarouge) et à la formation d'oligomères quel que soit l'extenseur et dont la taille maximale mesurée atteignait 16,89 kg/mol en moyenne, soit 9-10 cyclodextrines intégrées à une concentration de 50 %pds de monomères. L'influence de la concentration a été étudiée sur l'ensemble de la gamme de concentration et a montré un fort impact sur la masse molaire des produits obtenus. L'évolution concorde avec les théories de la gélification montrant la concurrence entre

extension du réseau tridimensionnel et cyclisation. La tendance à la cyclisation directement liée à l'éloignement des fonctions complémentaires les unes des autres, à la taille des cycles formés par réaction intramoléculaire et à la dilution des fonctions au sein du milieu de synthèse principalement pour la réaction intermoléculaire. Dans le système adopté, les résultats montrent que cet effet de cyclisation est très important en raison de la petite taille de l'extenseur de chaîne, la 1,4-butanediamine, avec un pourcentage massique en monomères pour la formation d'un gel supérieure à 80 %pds prédit par les théories. La tendance d'évolution des masses molaires tend à confirmer ces prédictions (Figure 74). De plus un essai avec un extenseur de chaîne plus long, la 1,12-dodécanediamine à concentration molaire identique, s'est traduit par une augmentation des masses molaires moyennes et du nombre de cyclodextrines incorporées en moyenne, traduisant bien les prédictions théoriques quant à la diminution de la cyclisation lorsque l'on augmente la taille minimale des cycles. Pour les monomères employés, la mise en œuvre de concentrations suffisamment élevées pour pouvoir atteindre une gélification, pose des problèmes étant donné la très faible quantité de solvant, ici le diméthylformamide (de l'ordre de 50 μ L/200 mg de monomère cyclodextrine original).

L'utilisation du monomère original **(7)** en milieu dioxyde de carbone supercritique a, quant à elle, confirmé la conception choisie d'un monomère pouvant être soluble dans un tel milieu, puisque, là aussi, des conversions totales ont été atteintes d'après les résultats par spectroscopie infrarouge. Les résultats de chromatographie d'exclusion stérique et de spectrométrie de masse montrent également l'obtention d'oligomères jusqu'à 9,5 kg/mol en moyenne et de presque 29 kg/mol au maximum sur les conditions de concentrations testées. Les masses molaires moyennes obtenues sont même supérieures à celles obtenues en milieu liquide à même condition de concentration (en pourcentage massique en monomères ou en concentration massique en monomères par volume de réacteur). La présence de monomère cyclodextrinique non dissout (observé par la fenêtre de la cellule de réaction) pourrait créer, au sein de la phase solide, une concentration localement très importante, favorable à l'obtention de masses molaires plus élevées, l'accès de l'extenseur de chaîne aux sites actifs dans la phase solide serait assuré par une très bonne diffusion de celui-ci grâce aux propriétés du dioxyde de carbone supercritique. Cependant la gamme de concentration couverte par les essais réalisés n'est pas assez étendue pour confirmer cette hypothèse. Il a été également démontré la possibilité d'obtenir un matériau plus hydrophile par hydrolyse du matériau acétylé obtenu par polyaddition du monomère original, régénérant ainsi des cyclodextrines hydroxylées sans aucune perte d'intégrité des liaisons urées.

En marge de ses travaux, il a été réalisé la première synthèse d'une cyclodextrine pontée par un groupement guanidine sur sa face primaire. Cette molécule est le résultat de l'application du protocole de la réaction de Staudinger-Aza-Wittig sur la peracétyle 6^A,6^C,6^E-triazido- α -cyclodextrine **(6)** et de l'effet de la nature du réactif phosphine lorsqu'il existe une concurrence entre une réaction intramoléculaire et une réaction extramoléculaire. L'immobilisation et la gêne stérique provoquées par

Conclusion générale et perspectives

un réactif supporté sur matrice polymère réticulé inhibe les réactions intramoléculaires, au contraire d'un réactif libre et soluble comme la triphénylphosphine où la proximité des fonctions réactionnelles favorise ces réactions.

Les perspectives de ces travaux sont multiples selon les cas. Tout d'abord, il est nécessaire d'élargir la gamme de concentrations testée sur le système **(7)**/1,4-butanediamine en milieu dioxyde de carbone supercritique afin de déterminer l'influence réel du solvant sur les masses molaires, en raison notamment de la nature hétérogène de la polymérisation.

Du point de vue de la polyaddition directe entre l' α -cyclodextrine et l'hexaméthylène diisocyanate en milieu dioxyde de carbone, une étude plus approfondie semble nécessaire (temps de réactions plus long, ratio plus élevé HDI/CyD, ...) afin de conclure à la réactivité de ce système dans le milieu dioxyde de carbone supercritique. D'autres monomères diisocyanates ne pouvant présenter une possible complexation par la cyclodextrine doivent également être envisagés pour étudier l'hypothèse de complexation du diisocyanate par la cyclodextrine. L'adaptation d'autres protocoles de synthèse de matériaux polymères à base de cyclodextrines en milieu dioxyde de carbone est aussi une voie à explorer, en particulier la polymérisation radicalaire de monomères acryliques et d'esters acryliques de cyclodextrine par voie radicalaire en lieu et place du diméthylsulfoxyde comme solvant (décrit par Ding [136]). D'une manière plus générale encore, c'est la mise en œuvre de polyadditions pour l'obtention de polyuréthanes et de polyurées en milieu dioxyde de carbone supercritique qui doit être considérée comme alternative aux solvants organiques.

Concernant les molécules synthétisées dans ce manuscrit, des études sont en cours sur la polyurée hydroxylée **(15)** en vue de la complexation de monobrins d'ADN. Une forte capacité de complexation des bases azotées, facilités par la grande accessibilité de la cavité des cyclodextrines ainsi qu'une influence favorable des groupements hydroxyles et urées sont envisagés. Quant aux dérivés guanidino- α -cyclodextrine, une étude plus approfondie est nécessaire pour déterminer en particulier la réalité de l'obtention de stéréoisomères, des rendements et sélectivités pour chacun d'entre eux, des propriétés optiques (pouvoir rotatoire) pour l'ensemble des intermédiaires de réaction et du produit final **(8), (9), (10), (11)**. Enfin les éventuelles propriétés de complexation et/ou de catalyse de ce dérivé cyclodextrine guanidine pontée doivent être mises en lumière.

Annexe générale 1 :
Théorie du point de gel

Annexe générale 1 : Théorie du point de gel

(1) Données de base

Quantité initiale de chacun des i monomères (Carothers)	n_{i0}	
Quantité initiale de monomère B-B, A-A et A_f (Flory/Stockmayer)	n_{A0}, n_{B0}, n_{C0}	
Quantité initiale de monomère A_f et B_g , et de chacun des i différents monomères fonctionnalisés A et j différents monomères fonctionnalisés B (Miller/Macosko, Kilb, Ahmad/Stepito, Ahmad/Rofles/Stepito, Suematsu)	$n_{A0}, n_{B0}, n_{Afi0}, n_{Bgj0}$	
Fonctionnalité de chacun des i monomères (Carothers)	f_i	
Fonctionnalité des monomère B-B, A-A et A_f (Flory/Stockmayer)	$f_B = 2; f_A = 2; f > 2$	
Fonctionnalité de chacun des i différents monomères fonctionnalisés A et j différents monomères fonctionnalisés B (Miller/Macosko, Kilb, Ahmad/Stepito, Ahmad/Rofles/Stepito, Suematsu)	f_i, g_j	
Fonctionnalité moyenne en nombre de l'ensemble des monomères (Carothers)	$\bar{f}_n = \frac{\sum n_{i0} f_i}{\sum n_{i0}}$	(Eq.27)
Fonctionnalité moyenne en masse des monomères A_f et B_g (Miller/Macosko, Kilb, Ahmad/Stepito, Ahmad/Rofles/Stepito, Suematsu)	$\bar{f}_w = \frac{\sum_i f_i^2 n_{Afi0}}{\sum_i f_i n_{Afi0}}$ $\bar{g}_w = \frac{\sum_j g_j^2 n_{Bgj0}}{\sum_j g_j n_{Bgj0}}$	(Eq.28) (Eq.29)
Masses molaires moyennes des monomères fonctionnalisés A et B	M_{Af}, M_{Bg}	
Concentration molaire initiale en fonctions B et A et au cours du temps en fonctions B et A (Flory/Stockmayer, Miller/Macosko, Kilb,	$C_{\text{mol}B0} = \frac{n_{B0} f_B}{V}$ $C_{\text{mol}A0} = \frac{n_{A0} f_A + n_{C0} f}{V}$	(Eq.30) (Eq.31)

Ahmad/Stepito, Ahmad/Rofles/Stepito, Suematsu)	C_{molB} C_{molA}	
Taux de fonctions A appartenant à une unité de branchement (Flory/Stockmayer)	$\rho = \frac{n_{C0} f}{n_{A0} f_A + n_{C0} f}$	(Eq.32)
Taux de conversion de l'ensemble des fonctions (Carothers)	x	
Taux de conversion en fonction B et A (Flory/Stockmayer, Miller/Macosko, Kilb, Ahmad/Stepito, Ahmad/Rofles/Stepito, Suematsu)	$x_B = \frac{C_{molB0} - C_{molB}}{C_{molB0}}$ $x_A = \frac{C_{molA0} - C_{molA}}{C_{molA0}}$	(Eq.33) (Eq.34)
Ratio entre les fonctions A et B (Flory/Stockmayer, Miller/Macosko, Kilb, Ahmad/Stepito, Ahmad/Rofles/Stepito, Suematsu)	$C_{molA0} = r C_{molB0}$ $x_B = r x_A$	(Eq.35) (Eq.36)

(2) Théorie de Carothers [105]

Cette théorie considère la formation d'une molécule géante d'un degré de polymérisation en nombre \overline{DP}_n tendant vers l'infini.

$$\overline{DP}_n = \frac{2}{2 - \overline{f}_n} \tag{Eq.37}$$

$$x = \frac{2}{\overline{f}_n} \left(1 - \frac{1}{\overline{DP}_n} \right) \xrightarrow{\overline{DP}_n \rightarrow \infty} \frac{2}{\overline{f}_n} = x_{gel} \tag{Eq.38}$$

(3) Théorie de Flory-Stockmayer [106]–[109] B₂ + A₂ + A_f

Basée sur les mêmes hypothèses que celle de Carothers, elle considère le coefficient de branchement α , mais en supposant qu'au point de gel, la viscosité tend vers l'infini, et par conséquent la masse molaire moyenne en masse qui lui est reliée.

Le coefficient de branchement s'obtient ainsi :



Annexe générale 1 : Théorie du point de gel

A partir de la formation d'une chaîne telle que décrite ci-dessus, où i varie de 0 à l'infini, la probabilité que deux unités de branchement soient reliées entre elles via une chaîne de monomères difonctionnels est alors :

$$x_A [x_B (1 - \rho) x_A]^i x_B \rho \quad (\text{Eq.39})$$

Le coefficient de branchement α s'obtient alors en sommant sur tous les i possibles.

$$\alpha = \sum_{i=0}^{\infty} x_A [x_B (1 - \rho) x_A]^i x_B \rho \quad (\text{Eq.40})$$

L'évaluation de cette somme, convergente pour $x_B (1 - \rho) x_A < 1$ (ce qui est le cas car $\rho > 0$ et $x_A, x_B \in [0,1]$) donne :

$$\alpha = \frac{x_A x_B \rho}{[1 - x_A x_B (1 - \rho)]} \quad (\text{Eq.41})$$

Au point de gel, $\alpha_{gel} = \frac{1}{f-1}$, f étant la fonctionnalité en nombre de l'unité de branchement. Dans le cas d'un mélange d'unités de branchement de fonctionnalités différentes, f est remplacé par la fonctionnalité moyenne en nombre des unités de branchement. On obtient la relation suivante sur les conversions au point de gel :

$$x_A x_B = \frac{1}{1 + \rho(f - 2)} \quad (\text{Eq.42})$$

$$\overline{DP}_n = \frac{f \left(1 - \rho + \frac{1}{r}\right) + 2\rho}{f \left(1 - \rho + \frac{1}{r} - 2x_A\right) + 2\rho} \quad (\text{Eq.43})$$

(4) Théorie de Macosko et Miller [110] $A_f + B_g$

Basés sur la théorie de Flory-Stockmayer et résumés par Pascault [111], les résultats obtenus avant gélation sont les suivants :

$$M_n = \frac{M_{Af} n_{Af0} + M_{Bg} n_{Bg0}}{n_{Af0} + n_{Bg0} - x_A \bar{f}_w n_{Af0}} \quad (\text{Eq.44})$$

$$M_w = \frac{x_B \frac{M_{Af}^2}{\bar{f}_w} + x_A \frac{M_{Bg}^2}{\bar{g}_w}}{x_B \frac{M_{Af}}{\bar{f}_w} + x_A \frac{M_{Bg}}{\bar{g}_w}} + \frac{x_A x_B [x_A (\bar{f}_w - 1) M_{Bg}^2 + x_B (\bar{g}_w - 1) M_{Af}^2 + 2 M_{Af} M_{Bg}]}{(x_B \frac{M_{Af}}{\bar{f}_w} + x_A \frac{M_{Bg}}{\bar{g}_w}) [1 - x_A x_B (\bar{f}_w - 1) (\bar{g}_w - 1)]} \quad (\text{Eq.45})$$

Au point de gel, M_w diverge, ce qui donne la relation suivante :

$$x_{A_{gel}}x_{B_{gel}} = \frac{1}{(\bar{f}_w - 1)(\bar{g}_w - 1)} \quad \text{(Eq.46)}$$

(5) Ratios critiques à la gélation

Les formules obtenues pour les conversions au point de gel selon les théories de Flory/Stockmayer et Miller/Macosko font apparaître clairement un phénomène observé expérimentalement. En effet il existe des ratios critiques entre les fonctions au-delà desquels aucun gel ne peut être obtenu. Ces ratios sont obtenus en considérant la conversion totale d'un des réactifs. Sachant que $x_B = r x_A$ et $C_{molA0} = r C_{molB0}$, on obtient :

$$x_{A_{gel}}^2 = \frac{1}{r_{min}(\bar{f}_w - 1)(\bar{g}_w - 1)} = 1, \text{ d'où } r_{min} = \frac{1}{(\bar{f}_w - 1)(\bar{g}_w - 1)} \quad \text{(Eq.47)}$$

$$x_{B_{gel}}^2 = \frac{r_{max}}{(\bar{f}_w - 1)(\bar{g}_w - 1)} = 1, \text{ d'où } r_{max} = (\bar{f}_w - 1)(\bar{g}_w - 1) \quad \text{(Eq.48)}$$

(6) Théorie de Kilb $A_2 + B_g$

Introduisant un paramètre supplémentaire pour tenir compte de la formation de cycles tel que le rapporte Ahmad et Stepto [113], le point de gel est obtenu par:

$$(x_A x_B)_{gel} = \frac{1}{(\bar{g}_w - 1)(1 - \lambda_k)} \quad \text{(Eq.49)}$$

Cette théorie décrit le paramètre λ_k comme la somme des probabilités qu'une fonction A réagisse sur une fonction B, formant une boucle d'une taille minimale jusqu'à l'infini. Elle n'est cependant applicable qu'au cas $A_2 + B_3$ selon Ahmad et Stepto [113].

Ahmad et Stepto [113] définissent alors :

$$\lambda_k = \frac{C_{molint}}{C_{molint} + C_{molext}} \quad \text{(Eq.50)}$$

C_{molint} représente la somme de toutes les concentrations de fonctions internes à la molécule appartenant à chacune des branches i . Les auteurs évaluent pour chaque branche i à partir de la fonction A considérée jusqu'à la fonction B à l'extrémité de la i -ème branche une répartition gaussienne de la densité des fonctions $P(r, \nu_i)$ avec $\nu_i^2 = \langle r^2 \rangle$ représentant le rayon de giration de la pelote statistique décrit par la i -ème branche, ν étant le nombre de liaisons ajoutées par chaque boucle et b la longueur de ces liaisons. Les valeurs des $C_{molint,i}$ sont obtenues pour une valeur nulle de r de cette distribution, donnant P_{ab} , dans le cas de la boucle la plus petite.

$$C_{molint} = \sum_i C_{molint,i} = \sum_i \frac{1}{N_A} \left(\frac{3}{2\pi v i b^2} \right)^{3/2} \quad (\text{Eq.51})$$

$$C_{molint} = P_{ab} \frac{\Phi(1, 3/2)}{N_A} \quad (\text{Eq.52})$$

$$P_{ab} = P(0, v) = \left(\frac{3}{2\pi v b^2} \right)^{3/2} \quad (\text{Eq.53})$$

$$\Phi(1, 3/2) = \sum_{i=1}^{\infty} i^{-3/2} = 2,612 \quad (\text{Eq.54})$$

La valeur de C_{molext} ne peut être qu'encadrée par les moyennes des concentrations en fonctions A et B initialement présentes et celles au point de gel.

$$C_{molext} \sim \frac{C_{molA0} + C_{molB0}}{2} \quad (\text{Eq.55})$$

(7) Théorie d'Ahmad-Stepo [113] $A_f + B_2$

La théorie d'Ahmad-Stepo se base sur les mêmes hypothèses que celle de Kilb, mais le paramètre de cyclisation et la définition du point de gel sont modifiés :

$$(x_A x_B)_{gel} = \frac{(\lambda' + 1)^2}{(\bar{f}_w - 1)} \quad (\text{Eq.56})$$

$$\lambda' = \frac{\lambda_k}{1 - \lambda_k} = \frac{C_{molint}}{C_{molext}} \quad (\text{Eq.57})$$

(8) Théorie d'Ahmad-Rolfes Stepo $A_f + B_g$

Rolfes et Stepo [114] puis Cail [115] développèrent la théorie Ahmad-Rolfes-Stepo (ARS) sur les mêmes hypothèse et obtienne la formule suivante pour le calcul de la conversion au point de gel :

$$(x_A x_B)_{gel} = \frac{[1 + \lambda_A^0 (\bar{f}_w - 2) + \lambda_A^0 (\bar{g}_w - 2) (\bar{f}_w - 1) r(x_A)_{gel}]}{(\bar{f}_w - 1)} \quad (\text{Eq.58})$$

$$* \frac{[1 + \lambda_A^0 (\bar{g}_w - 2) + \lambda_A^0 (\bar{g}_w - 1) (\bar{f}_w - 2) r(x_A)_{gel}]}{(\bar{g}_w - 1)}$$

$$\lambda_A^0 = \frac{P_{ab} \Phi(1, 3/2)}{C_{molA0} N_A} \quad (\text{Eq.59})$$

Le paramètre λ_A^0 décrit la tendance à la cyclisation exprimée par rapport à la concentration initiale en fonction A

(9) Théorie de la solution réelle de polymère

Suematsu [117]–[122] modélise par la suite la gélation dans des solutions réelles de polymères en prenant en compte les cyclisations qui retardent le point de gel et la modification de la fonctionnalité des unités de réticulation qui est réduite du nombre de cycles. C’est la théorie des Solutions Réelles de Polymères (SRP). Pour le cas d’une copolymérisation $A_f + B_g$, la théorie considère que la conversion au point de gel est la somme de deux contributions, une conversion due aux réactions intermoléculaires qui étende le réseau et une conversion qui donne lieu à des cyclisations.

$$x_{gel} = x_{inter} + x_{cycle} \tag{Eq.60}$$

x_{inter} provient des théories classiques et selon la considération de Suematsu sur l’indépendance des réactions, revient à x_{gel0} .

$$x_{A_{gel}} = \sqrt{\frac{1}{r(\bar{f}_w - 1)(\bar{g}_w - 1)}} + \frac{(\bar{f}_w + \bar{g}_w/r)[\Gamma]}{\bar{f}_w \bar{g}_w} \gamma \tag{Eq.61}$$

γ est l’inverse de la concentration initiale en monomère. Elle est définie à partir des quantités initiales de monomères fonctionnalisés A, n_{A0} , et B, n_{B0} , et du volume réactionnel V.

$$\gamma = \frac{1}{C} = \frac{V}{n_{A0} + n_{B0}} = \frac{\bar{f}_w \bar{g}_w r}{(\bar{f}_w + \bar{g}_w r) C_{molA0}} \tag{Eq.62}$$

$[\Gamma]$ représente la concentration en cycle au point de gel. La formulation exacte n’est pas connue. Suematsu donne sa forme asymptotique lorsque γ tend vers 0.

$$[\Gamma]_{\gamma=0} = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\varphi_j}{2j} [(\bar{f}_w - 1)(\bar{g}_w - 1)r x_A^2]^j \tag{Eq.63}$$

φ_j représente la fréquence de cyclisation de la j-ème branche. Suematsu [119], [120] en donne une expression mais sa détermination n’est pas aisée. A forte concentration, il s’agit d’une distribution gaussienne proportionnelle à $j^{-d/2}$, où d représente une dimensionnalité liée au système. Toutefois cette expression n’est pas uniquement valable à forte concentration et une solution approché est donné par Suematsu [120]. Il en découle l’expression suivante :

$$x_{gel} = x_{gel0} \left[\frac{1 - \frac{(\bar{g}_w + \bar{f}_w/r) \sum_j (1 - \frac{1}{2j}) \varphi_j \gamma}{x_{gel0} \bar{f}_w \bar{g}_w}}{1 - \frac{(\bar{g}_w + \bar{f}_w/r) \sum_j \varphi_j \gamma}{x_{gel0} \bar{f}_w \bar{g}_w}} \right] \tag{Eq.64}$$

L’expression ci-dessus se réduit à forte concentration ($\gamma \rightarrow 0$) à :

$$x_{A_{gel}} = x_{A_{gel0}} + \frac{(\bar{g}_w + \bar{f}_w/r) \sum_j \varphi_j / 2j}{\bar{f}_w \bar{g}_w} \gamma \tag{Eq.65}$$

Annexe générale 1 : Théorie du point de gel

Dans le cas de chaînes longues et haute concentration, ϕ_j est obtenu par :

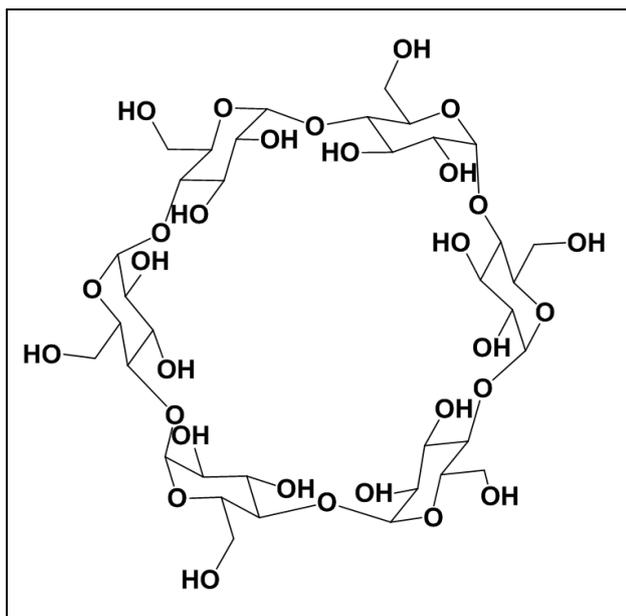
$$\phi_j = \frac{1}{\mathcal{N}_A} \left(\frac{d}{2\pi \langle r_j^2 \rangle} \right)^{d/2} \quad (\text{Eq.66})$$

D'autres expressions issues d'évaluations statistiques sont données par Suematsu [118]–[121].

Annexe générale 2 :
Protocoles expérimentaux

Annexe générale 2 : Protocoles expérimentaux

L'ensemble des molécules synthétisées décrites dans ce manuscrit sont dérivées de l' α -cyclodextrine (1).



Le produit a été fourni par Cyclolab avec un grade pharmaceutique.

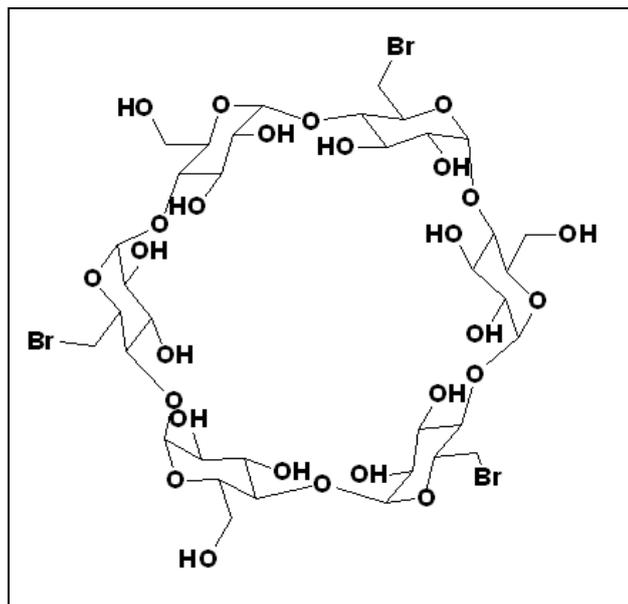
L'ensemble des solvants utilisés a été commandé chez Carlo Erba : DMF, CH_2Cl_2 , THF, toluène, cyclohexane, diéthyléther, acétone, méthanol, acétonitrile, pyridine. Leur grade est technique ou chromatographique selon les utilisations. L'eau utilisée est permutée à l'aide d'un système Millipore Inc.

L'ensemble des produits chimiques ont été fournis par Sigma Aldrich avec une pureté supérieure à 95 % : N-bromo-succinimide, triphénylphosphine, azoture de sodium, anhydride acétique, acide sulfurique, triphénylphosphine supportée sur polymère, hexaméthylène diisocyanate, 1,4-butanediol, 1,4-butandiamine, 1,12-dodecanediamine et ont été utilisés sans traitement sauf indication contraire.

L'argon, l'ammoniac et le dioxyde de carbone (utilisation bullage) proviennent d'Alphagaz. Le dioxyde de carbone (utilisation milieu supercritique) a été fourni par Messer. L'ensemble de ces gaz sont d'une pureté supérieure à 99 %.

(1) Synthèse de la 6A,6C,6E-tribromo- α -cyclodextrine (2)

(C₃₆H₅₇Br₃O₂₇, MM = 1161,53 g/mol), Heck [165], [168]



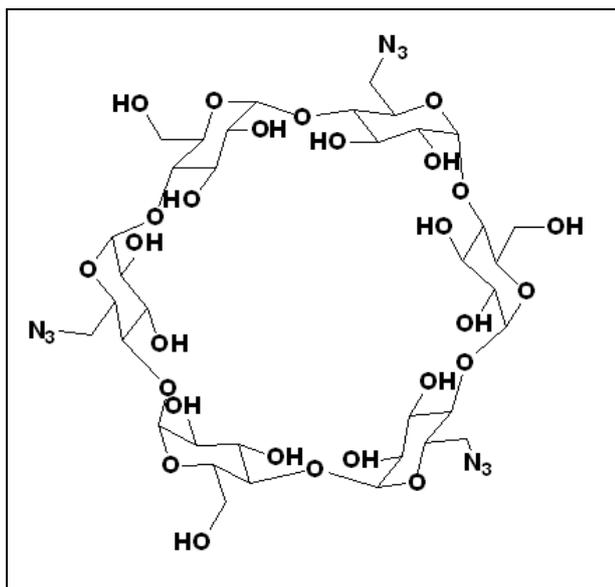
Dans un ballon tricol de 250 mL séché à l'étuve et placé sous argon, muni d'un réfrigérant et d'une sonde de température, 20 g d' α -cyclodextrine **(1)** (20 mmol, MM = 973 g/mol), séchée sous vide sur P₂O₅ à 60°C pendant une semaine, sont introduits lentement jusqu'à dissolution complète dans 80 mL de diméthylformamide distillé fraîchement et dégazé à l'argon pendant 20 min. Du N-bromosuccinimide (8 équiv., m = 29,3 g, MM = 177,9 g/mol), recristallisé et séché sur P₂O₅ sous vide pendant 1 semaine, est ajouté à la solution. Enfin de la

triphenylphosphine (5,65 équiv., 29,69 g, MM = 262,3 g/mol) est additionnée en une fois en veillant à limiter la température à 90-100°C. Après la fin du dégagement de chaleur, la solution est agitée pendant 3 heures à 80-85°C sous atmosphère d'argon. Le suivi de la réaction est réalisé par CCM (silice, dioxane/ammoniaque : 10/7). En fin de réaction, le mélange est versé dans 800 mL d'eau glacée, traité aux ultrasons pendant 30 min et laissé reposer une nuit au réfrigérateur. Le solide est alors filtré sur verre fritté et lavé par 3x100 mL d'eau (pH = 2-3, puis 3-4, puis 4-5). Le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif (attention ! formation abondante de mousse) jusqu'à environ 200 mL. 10 mL de toluène sont alors ajoutés et l'ensemble est traité aux ultrasons pendant 30 min en maintenant la température en dessous de 35°C. Après une phase de précipitation de 1 semaine au réfrigérateur, le solide formé est filtré sur verre fritté et lavé par 3x10 mL d'eau glacée. Le rétentat est alors séché sous vide sur P₂O₅ pendant 4 jours pour donner le produit final composé d'un mélange comprenant principalement la 6^A,6^C,6^E-tribromo- α -cyclodextrine **(2)** et la 6^A,6^B,6^D,6^E-tétrabromo- α -cyclodextrine **(3)** et de l' α -cyclodextrine **(1)** non réagi en faible proportion, avec une masse de produit final correspondant à 81 % de la masse de cyclodextrine **(1)** de départ, et utilisé sans purification supplémentaire pour l'étape suivante.

Taux de récupération : 45-73 % (81% lit.) avec des proportions en produits tétra-, tri-, di-, mono- et nonsubstitués variant fortement (quasi uniquement produits tri- et tétrasubstitués lit.).

(2) Synthèse de la 6^A,6^C,6^E-triazido- α -cyclodextrine (**4**)

(C₃₆H₅₇N₉O₂₇, MM = 1047,88 g/mol) (protocole pour 2 g de produit de départ), Heck [165], [168]



2 g du mélange brut des produits (**2**) et (**3**) sont dissouts dans 10 mL de DMF fraîchement distillé et dégazé à l'argon pendant 20 min. De l'azoture de sodium (13,4 équiv., 1,55 g, 23,85 mmol, MM = 65,01 g/mol) est ajouté. Le mélange réactionnel est agité sous argon pendant 72 heures à 60°C. Après retour à température ambiante, la solution est filtrée sur verre fritté et rincée avec un minimum de DMF, afin d'éliminer les sels. Le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif jusqu'à obtenir une huile. L'huile est reprise par 3x100 mL de toluène puis 3x100 mL de

méthanol et évaporée à sec sous vide sur P₂O₅ pour donner le produit final, mélange 6^A,6^C,6^E-triazido- α -cyclodextrine (**4**) et de 6^A,6^B,6^D,6^E-tetraazido- α -cyclodextrine (**5**), de l' α -cyclodextrine (**1**) issue du mélange de départ et de sels d'azoture et de bromure de sodium résiduels.

Rdt : non mesurable en raison de la présence de sels (NaN₃ et NaBr) dans le produit isolé non purifié.

Données sur produit (**4**) purifié

ν (cm⁻¹), ATR-IR : 3288 (OH); 2098 et 2038 (N₃); 1149, 1074 et 1022 (C-O-C et O-C-O des CyD).

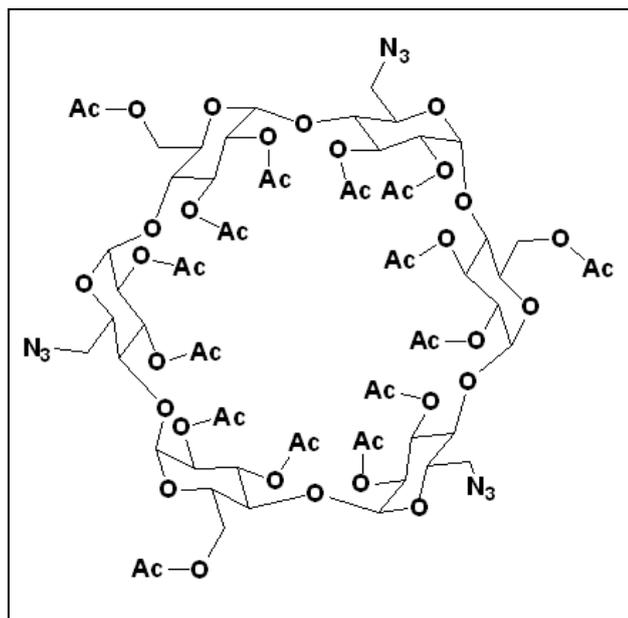
RMN ¹H (400 MHz, ppm, D₂O) : 5,0 (6H, s, H1) ; 4,70 (OH, confondus avec le solvant) ; 3,95-3,7 (20,7H, complexe m, H3, H5 et H6); 3,65-3,45 (14,6H, complexe m, H6' H2 et H4)

RMN ¹³C (100 MHz, ppm, D₂O) : 101,39 (C1) ; 82,21 et 81,36 (C4) ; 73,31 et 73,1 (C2); 72,08 et 71,91 (C3) ; 71,49 et 70,73 (C5) ; 60,42 (C6); 51,27 (C6')

MALDI-TOF : m/z (M+Na)⁺: 1070,341 ; (M+K)⁺: 1086,318.

(3) Synthèse de la peracétyle 6^A,6^C,6^E-triazido- α -cyclodextrine (6)

(C₆₆H₈₇N₉O₄₂, MM = 1678,43 g/mol) (protocole pour 1 g de produit de départ), Manuel [169]



1 g du mélange sec de produits bruts **(4)** et **(5)** de l'étape précédente, est dissout dans 100 mL d'un mélange pyridine/anhydride acétique à 2/1 V/V et agité pendant 8 heures à 80°C sous argon. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est versé lentement dans une ampoule à décanter contenant de la glace. De la glace est ajoutée tant que le milieu continue à s'échauffer jusqu'à hydrolyser entièrement l'anhydride acétique (fin de l'épisode exothermique). De l'acétate d'éthyle est alors ajouté dans l'ampoule pour extraction. De l'acide sulfurique

2N est lentement additionné et l'ampoule agitée jusqu'à obtenir un pH de la phase aqueuse de l'ordre de 5, afin d'extraire la pyridine de la phase organique. Après décantation, la phase aqueuse acide est réextraite par un volume d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont rassemblées et neutralisées par une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium jusqu'à arrêt du dégagement de dioxyde de carbone. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est de nouveau extraite par de l'acétate d'éthyle. L'ensemble des phases organiques est lavé finalement par de l'eau distillée. La phase aqueuse est extraite une dernière fois à l'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont rassemblées et concentrées à l'évaporateur rotatif. Le concentrat est décanté et la phase organique séparée si besoin puis séché sur MgSO₄ anhydre et évaporé à sec. Le produit brut est chromatographié sur colonne de gel de silice dans un mélange d'éluant dichlorométhane/méthanol : gradient d'éluant de 100/0 V/V à 95/5 V/V pour donner le produit final, la peracétyle 6^A,6^C,6^E-triazido- α -cyclodextrine **(6)**.

Rdt : non mesurable en raison de la présence de sels (NaN₃ et NaBr) dans le produit de départ (brut de synthèse de (2)), variations importantes selon la qualité de l'étape de bromation et la purification du produit final sur colonne chromatographique.

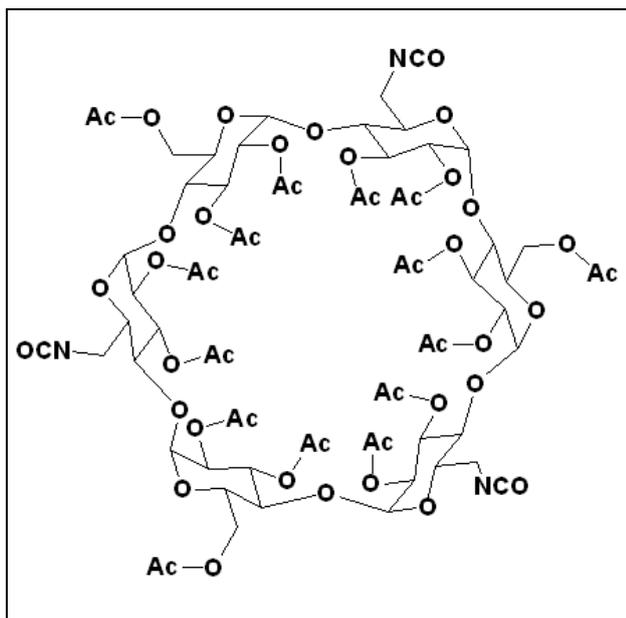
ν (cm⁻¹): 3288 (OH); 2106 (N₃); 1751,36 (C=O); 1236, 1047 (C-O-C et O-C-O des CyD)
 RMN ¹H (400 MHz, ppm, CDCl₃) : 5,40 (6H, m, H3) ; 5,19-4,94 (6H, m, H1) ; 4,91-4,69 (6H, m, H2); 4,55-4,30 (6H, m, H5) ; 4,27-4,04 (6H, m, H4) ; 3,90-3,66 (12H, m, H6 et H6') ; 2,36-1,89 (45H, m, CH₃ acétates)

RMN ¹³C (100 MHz, ppm, CDCl₃) : 171,2 et 169,5 (C=O acétates); 96,9 (C1) ; 77,6 (C4) ; 71,3-69,8 (C2, C3, C5); 63,5 (C6); 51,12 (C6')

ESI-MS : m/z (M+Na)⁺: 1700,8456 (th. : 1700,4841) ; (M+K)⁺: 1716,4588 (th. : 1716,4580).

(4) Synthèse de la peracétyle 6^A,6^C,6^E-triisocyanato- α -cyclodextrine (**7**)

(C₆₉H₈₇N₃O₄₅, MM = 1678,42 g/mol) (protocole pour 1 g de mélange brut de départ), Manuel [169]



1 g de (**6**) séché sur P₂O₅ sous vide pendant une nuit est dissout dans 240 mL de toluène anhydre sur sodium sous flux d'argon. 56 équivalents de triphénylphosphine supportée sur résine (33,4 mmol, 11,122 g, taux d'imprégnation : 3 mmol/g) sont introduits dans le ballon de réaction. Le milieu réactionnel est alors agité par agitation va-et-vient sous argon pendant 30 minutes. Un courant de CO₂ sec est alors mis en place et le ballon est agité pendant 24 heures supplémentaires à température ambiante en veillant à la bonne fluidisation des particules de

phosphine supportée sur polystyrène. En fin de réaction, le milieu réactionnel est filtré sur verre fritté, rincé par 3x100 mL de toluène anhydre. Le filtrat est évaporé à sec. Le produit est ensuite dissout dans un minimum de dichlorométhane anhydre et précipité par addition de cyclohexane. La suspension est évaporée à sec et le solide est séché sous vide pour donner le produit final, la peracétyle 6^A,6^C,6^E-triisocyanato- α -cyclodextrine (**7**).

Rdt :85%

ν (cm⁻¹) : 2266 (N=C=O); 1750 (C=O acétates); 1236, 1047 (C-O-C et O-C-O des CyD)

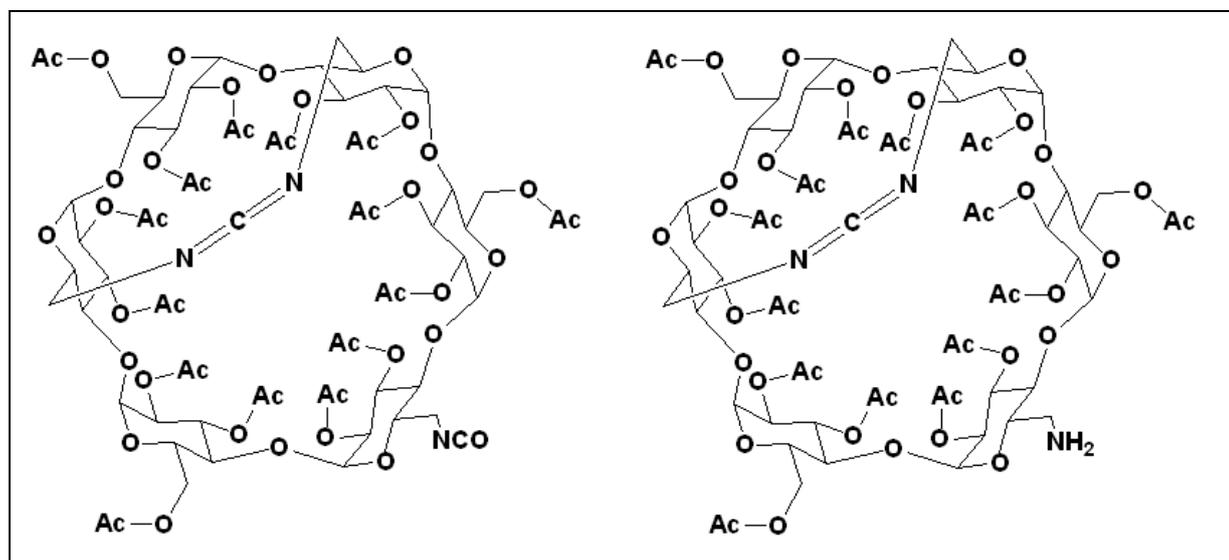
RMN ¹H (400 MHz, ppm, CDCl₃) : 5,55 (6H, m, H3) ; 5,08 (6H, m, H1) ; 4,81 (6H, m, H4) ; 4,40-4,18 (12H, complexe m, H2, H5) ; 3,80 (12H, m, H6, H6') ; 2,20-1,80 (45H, multiples s, CH₃CO)

RMN ¹³C (100 MHz, ppm, CDCl₃) : 170,7 et 169,1 (C=O acétates) ; 132,0 (N=C=O) ; 96,7 (C1) ; 77,1 (C4) ; 70,8 (C2, C3) ; 69,4 (C5) ; 63,2 (C6) ; 20,9 (CH₃CO)

ESIMS : m/z (M+Na)⁺: 1700,4.

(5) Synthèse de la peracétyle 6^A,6^C-monocarbodiimido-6^E-monoisocyanato- α -cyclodextrine (**8**) et de la peracétyle 6^A,6^C-monocarbodiimido-6^E-monoamino- α -cyclodextrine (**9**)

(**8**): C₆₈H₈₇N₃O₄₃, MM = 1634,41 g/mol) (**9**): C₆₇H₈₉N₃O₄₂, MM = 1608,42 g/mol), Couturier [194]



Du produit sec (**6**) est dissout sous argon dans du toluène anhydre sur sodium (40 mL pour 1 g de (**6**)). 40 équivalents de triphénylphosphine (MM = 262,29 g/mol) sont ajoutés et le mélange est laissé 30 minutes sous courant d'argon. Un faible courant de CO₂ est alors mis en place et le milieu réactionnel est agité pendant 4 heures à température ambiante. La solution est ensuite évaporée à sec. Le solide obtenu est dissout dans un minimum de CH₂Cl₂ et précipité avec un large excès de cyclohexane. La suspension est filtrée sur verre fritté et le rétentat rincé plusieurs fois au cyclohexane. Le précipité est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice, élué par un mélange dichlorométhane/méthanol de 100/0 V/V à 90/10 V/V. Les produits isolés sont les stéréoisomères du dérivé isocyanate (**8**) non dégradé et les stéréoisomères du dérivé amine (**9**). Le composé (**8**) isolé, peut être converti en (**9**) via hydrolyse de la fonction isocyanate en amine par agitation dans de l'acétate d'éthyle (100 mg/ 10 mL) saturé en eau. L'avancement est suivi par CCM (silice, dichlorométhane/méthanol : 94/6 V/V). La solution est reprise plusieurs fois dans du toluène évaporé à sec pour enlever l'eau résiduelle. Le solide obtenu est séché sous vide. Une analyse infrarouge permet de constater la disparition de la bande isocyanate vers $\nu = 2266 \text{ cm}^{-1}$ et la présence de la bande caractéristique de la fonction carbodiimide vers $\nu = 2134 \text{ cm}^{-1}$.

(**8**):

Rdt : 4%

ν (cm⁻¹) : 2266 (N=C=O) ; 2137 (N=C=N)

Annexe générale 2 : Protocoles expérimentaux

RMN ^1H (400 MHz, ppm, CDCl_3) : 5,65-5,40 (6H, complexe m non res., H3) ; 5,20-4,80 (6H, complexe m non res., H1) ; 4,75-4,65 (6H, m non res., H2) ; 4,60-4,40 (6H, d large, H5) ; 4,35-4,05 (6H, m non res., H4) ; 4,00-3,50 (12H, complexe m non res., H6 et H6') ; 2,26-1,94 (45H, m, CH_3CO)

RMN ^{13}C (100 MHz, ppm, CDCl_3) : 170,4 et 169,2 (C=O acétates) ; 133,3 (N=C=N) ; 131,3 (N=C=O) ; 96,3 (C1) ; 78,9 (C4) ; 72,2 (C2) ; 70,5 (C3) ; 69,3 (C5) ; 62,8 (C6) ; 20,8 (CH_3CO)

HR-ESIMS : m/z Calc. pour $(\text{C}_{69}\text{H}_{88}\text{N}_3\text{O}_{43})^+$: 1634,4786, trouvée 1634,4787.

(9) :

Rdt : 44%

ν (cm^{-1}) : 3419 (NH) ; 2139 (N=C=N) ; 1751 (C=O acétates) ; 1549 (C-NH)

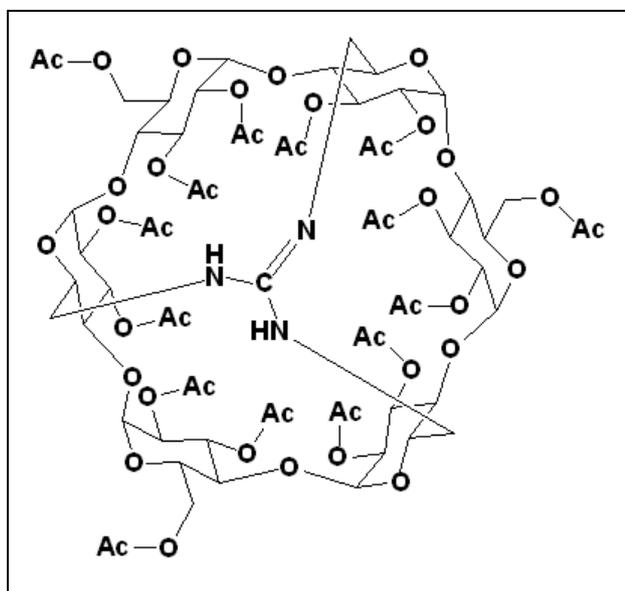
RMN ^1H (400 MHz, ppm, CDCl_3) : 5,50 (6H, m large, H3) ; 5,00 (6H, m large, H1) ; 4,77 (6H, m large, H4) ; 4,50-4,00 (12H, m large, H2 et H5) ; 3,90-3,70 (12H, m large, H6 et H6') ; 2,05 (45H, m, CH_3CO)

RMN ^{13}C (100 MHz, ppm, CDCl_3) : 170,4 et 169,2 (C=O acétates) ; 135,8 (N=C=N) ; 96,3 (C1) ; 77,8 (C1) ; 71,6 (C2) ; 70,8 (C3) ; 69,6 (C5) ; 63,0 (C6) ; 20,8 (CH_3CO)

HR-ESIMS : m/z Calc. pour $(\text{C}_{67}\text{H}_{90}\text{N}_3\text{O}_{42})^+$: 1608,4993, trouvée 1608,4994.

(6) Synthèse de la peracétyle 6^A,6^C,6^E-guanidino- α -cyclodextrine **(10)**

($\text{C}_{67}\text{H}_{89}\text{N}_3\text{O}_{42}$, MM = 1608,42 g/mol), Couturier [194]



Le dérivé α -cyclodextrine **(9)** est mis en solution dans du toluène anhydre (100 mg de **(9)** pour 20 mL de toluène), avec quelques gouttes de triéthylamine. La solution est portée à 100°C sous atmosphère d'argon. L'avancement de la réaction est suivi par infrarouge *via* la disparition de la bande caractéristique de la fonction carbodiimide ($\nu = 2134 \text{ cm}^{-1}$). Après retour à température ambiante, la solution est évaporée à sec. Le solide est dissout dans un minimum de dichlorométhane, précipité avec un excès de cyclohexane et évaporé à sec. Le précipité

est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice, éluant : dichlorométhane/méthanol : 100/0 V/V à 85/15 V/V afin de séparer les stéréoisomères du produit final **(10)**.

Rdt : 14.6%

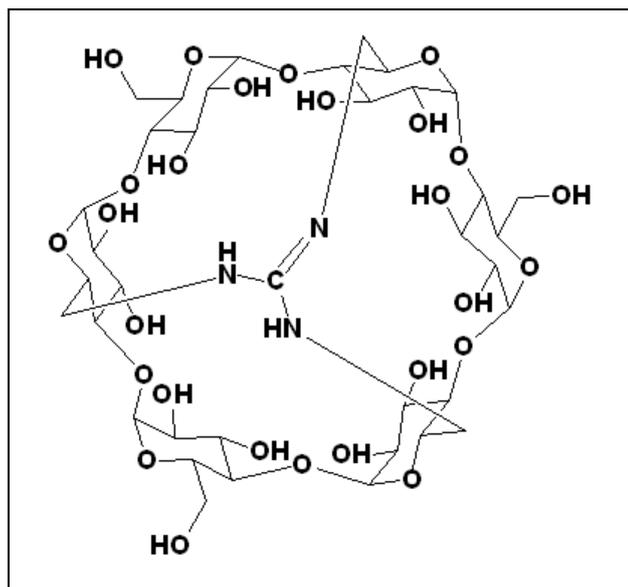
ν (cm^{-1}) : 3421 (N-H) ; 1748 (C=O acétates) ; 1647 (C=N guanidine) ; 1533 (C-NH)

RMN ^1H (400 MHz, ppm, DMSO- d_6) : 5,43 (3H, m large, H3) ; 5,29 (3H, m large, H3) ; 5,08 (6H, m large, H1) ; 4,69 (6H, m large, H4) ; 4,29 (6H, m, H2) ; 3,93 (12H, m large, H5, H6) ; 3,72 (6H, m large, H6') ; 2,03-1,91 (45H, m, CH_3CO)

MALDI-TOF : m/z (M+H) $^+$: 1608.584.

(7) Synthèse de la 6^A,6^C,6^E-guanidino- α -cyclodextrine (11**)**

($\text{C}_{37}\text{H}_{59}\text{N}_3\text{O}_{27}$, MM = 977,87 g/mol), Couturier [194]



Le dérivé acétylé (**10**) est mis en solution dans un mélange dichlorométhane/méthanol 1/2 V/V (100 mg de (**11**) dans 30 mL de mélange). Un courant d' NH_3 est mis en place pendant 72 heures, à température ambiante en veillant à compenser les pertes en solvant par évaporation. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé à sec. Le résidu est dialysé sur membrane d'acétate de cellulose (cut-off=100-500 Da, 10 mL, Spectrum Laboratories Inc) pendant 3 jours. Le rétentat est ensuite lyophilisé pour donner le produit final (**11**)

Rdt : 33%

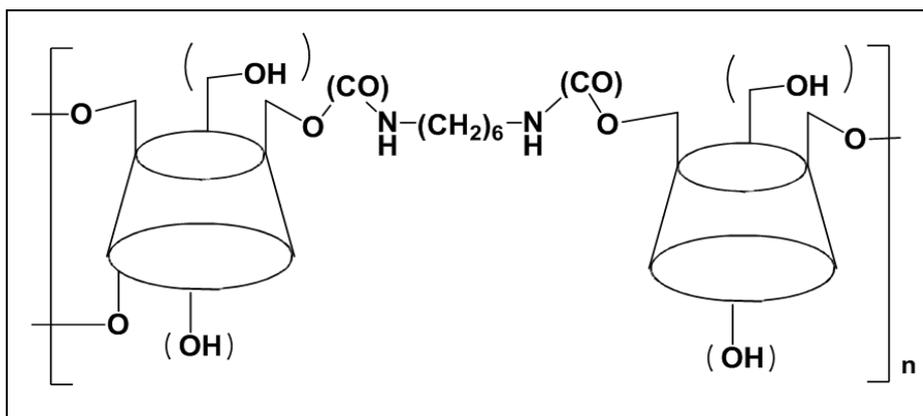
ν (cm^{-1}): 3414 (large O-H+N-H), 1637 (C=N), 1555 (C-NH)

RMN ^1H (400 MHz, ppm, D_2O): 4,97 (6H, s, H1 et H1') ; 3,90-3,88 (s large, NH et OH) ; 3,78 (6H, m, H3 et H3') ; 3,60-3,45 (18H, m, H5, H5', H6_{a,b} et H6'_{a,b}) ; 3,36 (6H, m, H2 et H2') ; 3,20 (6H, m, H4 et H4')

RMN ^{13}C (100 MHz, ppm, D_2O): 101,0 (C1) ; 81,2 (C4) ; 74,0 (C2) ; 71,0 (C3, C5) ; 62,0 et 60,0 (C6, C6')

MALDI-TOF : m/z (M+H) $^+$: 978.326.

(8) Synthèse d'un polyuréthane **(12)** à base de cyclodextrine non substituée **(1)** et d'hexaméthylène diisocyanate en milieu solvant

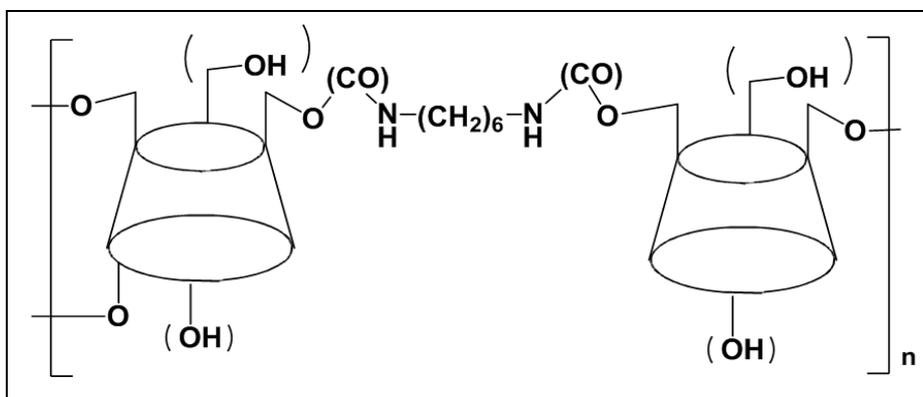


Dans un ballon tricol de 50 mL séché à l'étuve, équipé d'un réfrigérant, et d'une ligne d'argon on place le volume cible de DMF anhydre préalablement dégazé à l'argon pendant 30 minutes. L' α -cyclodextrine **(1)**, séchée une journée sur P_2O_5 sous vide à $65^\circ C$, est lentement introduite dans le ballon de réaction jusqu'à complète dissolution sous vive agitation (proportion type : 2 g de cyclodextrine **(1)** pour 10 mL de solvant). L'hexaméthylène diisocyanate est alors injecté lentement à la seringue à température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite porté à la température de réaction ($70^\circ C$) pendant 5 heures. Après retour à température ambiante, le contenu du ballon est dilué dans du méthanol (150 mL) puis filtré sur verre fritté. Le solide est lavé par 3x30 mL de méthanol et ensuite évaporé à sec pour donner le polymère final.

Rdt : 51%

ν (cm^{-1}) : 3383 (large, N-H et OH) ; 2264 (N=C=O) ; 1703 et 1658 (C=O uréthanes) ; 1546 (C-NH uréthanes) ; 1153, 1078, 1031 (C-O-C et O-C-O des CyD).

(9) Synthèse d'un polyuréthane **(12)** à base de cyclodextrine non substituée **(1)** et d'hexaméthylène diisocyanate en milieu CO_2 supercritique



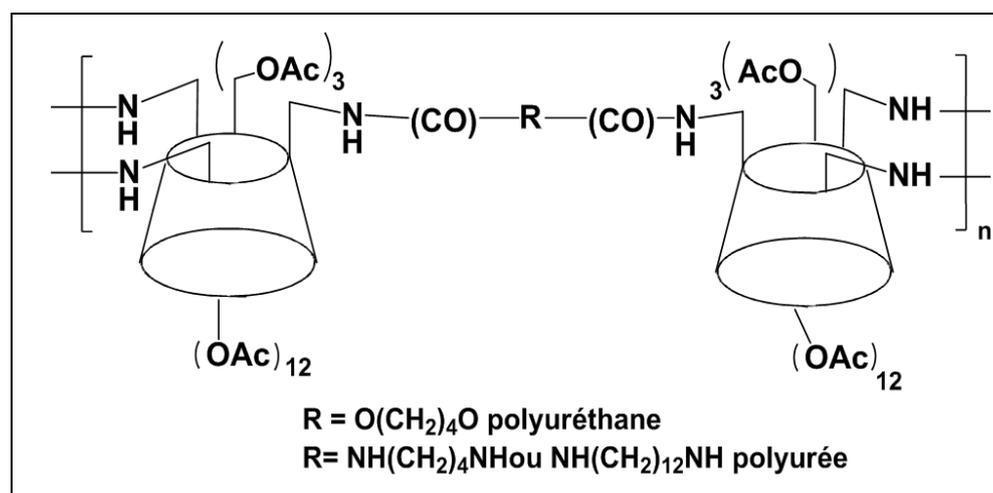
Dans un premier temps, le bain froid servant au pompage est mis en condition de température ($0^\circ C$). L' α -cyclodextrine **(1)**, séchée une journée sur P_2O_5 sous vide à $65^\circ C$, est ensuite introduite dans le réacteur (masse type de **(1)** : 5 g). Le volume nécessaire d'hexaméthylène diisocyanate est alors pipeté

dans le réacteur. Ce dernier est rapidement fermé et la pression mise en équilibre avec celle de la bouteille de CO₂ (P_b ≈ 50-60 bar). Le bain thermostaté est alors mis en marche à la température de consigne (T ≈ 65 ou 80°C selon les conditions) (*sert à chauffer le réacteur par double enveloppe et le CO₂ en sortie de la pompe*). Du CO₂ est alors pompé dans le réacteur pour atteindre la pression de la réaction (P ≈ 180 bar) et l'agitation lancée (N = 300 tr/min), définissant ainsi le « top départ » de la réaction. La régulation de la pompe est maintenue durant l'ensemble de l'expérience. En fin de réaction, l'installation est arrêtée, le réacteur isolé et la bouteille de CO₂ fermée. La température du réacteur est alors rapidement descendue à la température ambiante. Le réacteur est ensuite lentement dépressurisé. Le contenu du réacteur est récupéré par grattage du solide avec une spatule non métallique, suivi d'un rinçage au cyclohexane. Un second lavage/séchage du réacteur est réalisé pour détruire toute trace de diisocyanate restante. (*NB Ce second lavage n'est pas inclus dans l'échantillon final.*) Le produit de réaction est dilué dans du cyclohexane et agité pendant 3 heures, avant d'être filtré sur verre fritté. Le précipité est rincé par 3x50 mL de cyclohexane pour éliminer toute trace de diisocyanate, puis séché sous vide pour donner le produit final.

Rdt : 36-83% selon les conditions

v (cm⁻¹) : 3338 (large, N-H et OH) ; 2858 (C-H chaîne alkyle) ; 2335 et 2270 (N=C=O) ; 1685 et 1622 (C=O uréthanes) ; 1577 et 1521 (C-NH uréthanes) ; 1155, 1078, 1029 (C-O-C et O-C-O des CyD).

(10) Synthèse d'un polyuréthane (13) et d'une polyurée (14) à base de peracétyle 6^A,6^C,6^E-triisocyanato- α -cyclodextrine (7) et d'un extenseur de chaîne (1,4-butanediol et 1,4-butanediamine ou 1,12-dodécanediamine respectivement) en milieu solvant (DMF)



La réaction est conduite en ballon ou en flacon de réaction à bouchon vissé de 2 mL selon les quantités mises en jeu, séchés à l'étuve 24 heures. L'extenseur de chaîne est pesé dans le récipient de réaction, on ajoute le volume de DMF nécessaire (anhydre et dégazé à l'argon pendant 30 minutes). La quantité nécessaire de peracétyle α -cyclodextrine triisocyanate (7) est ensuite introduite. Le réacteur est alors mis sous argon et scellé hermétiquement. Le milieu réactionnel est porté à la température de réaction (T ≈ 65°C) et agité pendant 6 heures. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est dilué

Annexe générale 2 : Protocoles expérimentaux

dans un peu de dichlorométhane et précipité au cyclohexane. Après évaporation à sec (3 fois), le produit est séché sous vide.

Polyuréthane (1,4-butanediol) :

Rdt : > 90%

ν (cm^{-1}) : 3396 (large, N-H) ; 2875 (C-H chaînes alkyles) ; 1747 (C=O acétates) ; 1670 (C=O uréthanes) ; 1544 (C-NH uréthanes) ; 1242 et 1047 (C-O-C et O-C-O des CyD acétylées)

RMN ^1H (400 MHz, ppm, DMSO- d_6) : 7,7-7 (large, N-H uréthanes) ; 5,6-3,7 (complexe, CyD) ; 4,3 (t, H1 chaînes alkyles) ; 2,15-1,7 (m, CO- CH_3) ; 1,43 (m, H2 chaîne alkyle)

RMN ^{13}C (100 MHz, ppm, DMSO- d_6) : 170 et 169 (C=O acetates) ; 97 (C1) ; 77 (C4) ; 72-67,5 (C2, C3, C5, C6) ; 62,6 (C6') ; 60,7 et 60,3 (C1 chaîne alkyle) ; 29,1 et 28,8 (C2 chaîne alkyle) ; 20,5 (CH_3 acétates)

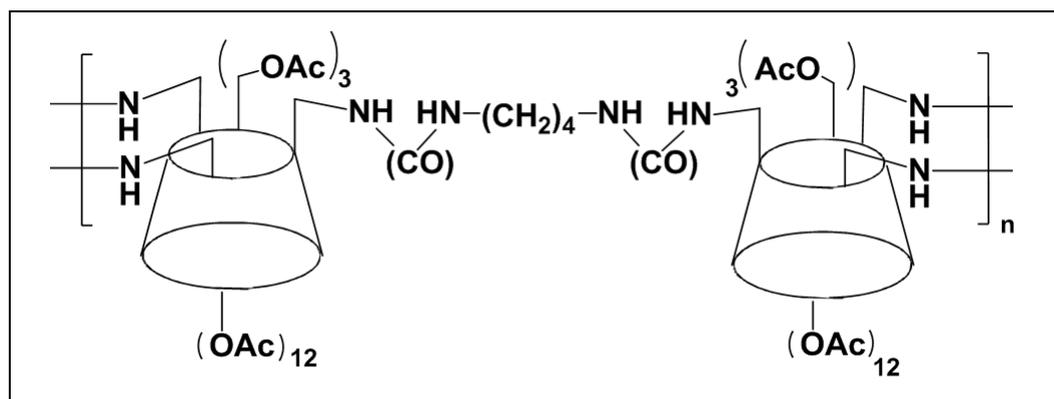
Polyurée (1,12-dodécanediamine) :

Rdt : > 90%

ν (cm^{-1}) : 3412 (large, N-H) ; 2927 et 2854 (C-H chaînes alkyles et CyD) ; 1751 (C=O acétates) ; 1658 (C=O urées) ; 1554 (C-NH urées) ; 1240 et 1047 (C-O-C et O-C-O des CyD acétylées)

RMN ^1H (400 MHz, ppm, CDCl_3) : 5,75-3 (complexe, CyD) ; 2,26-1,8 (m, CO- CH_3) ; 1,42 (H internes de la chaîne alkyle).

(11) Synthèse d'une polyurée (**14**) à base de peracétyle 6^A,6^C,6^E-triisocyanato- α -cyclodextrine (**7**) et d'1,4-butanediamine en milieu CO_2 supercritique



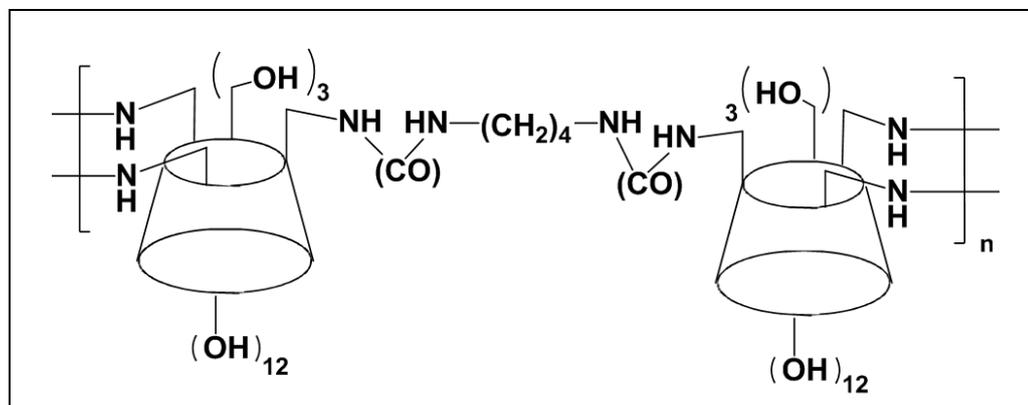
Dans un premier temps, le bain froid servant à liquéfier le CO_2 est mis en condition de température (0°C). L'extenseur de chaîne (par ex : 1,4-butanediamine, T.F. $^\circ\text{C}$ = 25-28 $^\circ\text{C}$) est fondu afin de pouvoir être prélevé à la seringue. La quantité nécessaire d'extenseur est mesurée et rapidement introduite dans le réacteur, la quantité nécessaire du dérivé peracétyle α -cyclodextrine triisocyanate (**7**) est alors placé à son tour dans le réacteur et ce dernier est rapidement fermé. La pression du réacteur est mise en équilibre avec celle de la bouteille de CO_2 ($P_b \approx 50$ -60 bar). Le bain thermostaté est alors mis en marche

à la température de consigne ($T \approx 65-80^{\circ}\text{C}$). (*sert à chauffer le réacteur par double enveloppe et le CO_2 en sortie de la pompe*). La pression est ensuite portée à la pression souhaitée pour la réaction ($P \approx 180$ bar), l'agitation lancée, définissant ainsi le « top départ » de la réaction. La pression est maintenue durant toute l'expérience. En fin de réaction, l'installation est arrêtée, le réacteur isolé et la bouteille de gaz fermée. La température du réacteur est alors rapidement descendue à la température ambiante. Le réacteur est ensuite lentement dépressurisé. Le solide résultant est récupéré à la spatule, puis par un rinçage avec un minimum de dichlorométhane. Les effluents de ce lavage sont placés dans un flacon à part et dilués au cyclohexane pour précipiter le solide et limiter d'éventuelles conversions ultérieures en attendant d'être traités. Un second lavage/séchage du réacteur à l'éthanol est réalisé pour éliminer toute trace de dichlorométhane (risquant d'endommager l'équipement) et de produit. Ce second lavage n'est pas inclus dans l'échantillon final. Le produit solide est ajouté aux effluents de réaction, évaporé à sec et séché sous vide pour donner le produit final.

Rdt : > 87%

ν (cm^{-1}) : 3423 (large, N-H) ; 2953 et 2873 (C-H chaînes alkyles et CyD) ; 1747 (C=O acétates) ; 1658 (C=O urées) ; 1554 (C-NH urées) ; 1242 et 1045 (C-O-C et O-C-O des CyD acétylées).

(12) Synthèse d'une polyurée (15) à base de 6^A,6^C,6^E-trisureido- α -cyclodextrine et de 1,4-butanediamine par désacétylation de (14)



Une quantité de polyurée peracétylée **(14)** est mise en solution dans un mélange dichlorométhane/méthanol 1/2 V/V (100 mg de **(14)** dans 30 mL de mélange). Un courant d'ammoniac est mis en place pendant 72 heures, à température du laboratoire en veillant à compenser les pertes en solvant par évaporation. En fin de réaction la solution est évaporée à sec. Le résidu est additionné d'eau et dialysé sur membrane d'acétate de cellulose (cut-off de 100-500 Da, 10 mL, Spectrum Laboratories Inc.) pendant 3 jours. Le rétentat est alors lyophilisé pour donner le produit final **(15)**.

Références bibliographiques

- [1] M. R. Giles, J. N. Hay, S. M. Howdle, et R. J. Winder, « Macromonomer surfactants for the polymerisation of methyl methacrylate in supercritical CO₂ », *Polymer*, vol. 41, n° 18, p. 6715-6721, août 2000.
- [2] W. Leitner, « Homogeneous catalyst for application in supercritical carbon dioxide as a “green” solvent », *CR Acad Sci Pars Sér. Ilc Chim.*, n° 3, p. 595-600, 2000.
- [3] E. J. Beckman, « Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing », *J. Supercrit. Fluids*, n° 28, p. 121-191, 2004.
- [4] P. York, « Strategies for particle design using supercritical fluid technologies », *Pharm. Sci. Technol. Today*, vol. 2, n° 11, p. 430-440, nov. 1999.
- [5] B. Y. Shekunov et P. York, « Crystallization processes in pharmaceutical technology and drug delivery design », *J. Cryst. Growth*, vol. 211, n° 1-4, p. 122-136, avr. 2000.
- [6] C. D. Wood, A. I. Cooper, et J. M. DeSimone, « Green synthesis of polymers using supercritical carbon dioxide », *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, n° 5, p. 325-331, oct. 2004.
- [7] A. Kasturirangan et A. S. Teja, « Phase behavior of CO₂ + biopolymer and CO₂ + fluoropolymer systems », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 261, n° 1-2, p. 64-68, déc. 2007.
- [8] A. I. Cooper et J. M. DeSimone, « Polymer synthesis and characterization in liquid / supercritical carbon dioxide », *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 1, n° 6, p. 761-768, déc. 1996.
- [9] V. Pessey, R. Garriga, B. Chevalier, J. Etourneau, F. Weill, et F. Cansell, « Synthèse et Elaboration de matériaux en milieux fluides supercritiques », in *Fluides supercritiques et matériaux*, F. Cansell, M. H. Delville, et P. Subra, Éd. 1999, p. 1-45.
- [10] E. Kiran et J. M. H. Levelt Sengers, *Supercritical Fluids: Fundamentals for Application*. Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [11] P. Subra et P. Jestin, « Powders elaboration in supercritical media: comparison with conventional routes », *Powder Technol.*, vol. 103, n° 1, p. 2-9, juin 1999.
- [12] C. A. Eckert et K. Chandler, « Tuning fluid solvents for chemical reactions », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 13, n° 1-3, p. 187-195, juin 1998.
- [13] S. Angus, B. Armstrong, et K. M. Reuck, *International thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide*, vol. vol. 3. Pergamon Press, 1973.
- [14] F. S. Mandel et J. Don Wang, « Manufacturing of specialty materials in supercritical fluid carbon dioxide », *Inorganica Chim. Acta*, vol. 294, n° 2, p. 214-223, nov. 1999.
- [15] B. Ochiai et T. Endo, « Carbon dioxide and carbon disulfide as resources for functional polymers », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, n° 2, p. 183-215, févr. 2005.
- [16] D. Walther, M. Ruben, et S. Rau, « Carbon dioxide and metal centres: from reactions inspired by nature to reactions in compressed carbon dioxide as solvent », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 182, n° 1, p. 67-100, févr. 1999.
- [17] E. R. Birnbaum, R. M. Le Lacheur, A. C. Horton, et W. Tumas, « Metalloporphyrin-catalyzed homogeneous oxidation in supercritical carbon dioxide », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 139, n° 1, p. 11-24, févr. 1999.
- [18] V. Bergeot, T. Tassaing, M. Besnard, F. Cansell, et A.-F. Mingotaud, « Anionic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide: parameters influencing the reactivity », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 28, n° 2-3, p. 249-261, mars 2004.
- [19] D. Chillura-Martino, R. Triolo, J. B. McClain, J. R. Combes, D. E. Betts, D. A. Canelas, J. M. DeSimone, E. T. Samulski, H. D. Cochran, J. D. Londono, et G. D. Wignall, « Neutron scattering characterization of homopolymers and graft-copolymer micelles in supercritical carbon dioxide », *J. Mol. Struct.*, vol. 383, n° 1-3, p. 3-10, sept. 1996.
- [20] M. R. Giles, R. M. . Griffiths, D. J. Irvine, et S. M. Howdle, « The polymerisation of functionalised methacrylate monomers in supercritical carbon dioxide », *Eur. Polym. J.*, vol. 39, n° 9, p. 1785-1790, 2003.
- [21] H. Yuvaraj, H. S. Hwang, Y. S. Jung, J. H. Kim, S. S. Hong, et K. T. Lim, « Dispersion polymerization of styrene in supercritical CO₂ in the presence of non-fluorous random copolymeric stabilizers », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 42, n° 3, p. 351-358, 2007.
- [22] H. Yuvaraj, H. S. Hwang, M. H. Woo, E. J. Park, H. S. Ganapathy, Y. S. Gal, et K. T. Lim, « Dispersion polymerization of styrene in supercritical CO₂ stabilized by random copolymers of 1H, 1H-perfluorooctyl methacrylate and 2-dimethylaminoethyl methacrylate », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 42, n° 3, p. 359-365, 2007.

- [23] H. Yuvaraj, H. S. Hwang, W. S. Kim, H. G. Kim, E. D. Jeong, et K. T. Lim, « Dispersion polymerization of methyl methacrylate in supercritical CO₂ in the presence of non-fluorous random copolymers », *Eur. Polym. J.*, vol. 44, n° 7, p. 2253-2261, juill. 2008.
- [24] G. Weibel et C. K. Ober, « Processing Polymers in Supercritical CO₂ », *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, p. 1-8.
- [25] M. F. Kemmere et T. Meyer, *Supercritical Carbon Dioxide: In Polymer Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, 2006.
- [26] A. Galia, P. Pierro, et G. Filardo, « Dispersion polymerization of methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide stabilized with poly(ethylene glycol)-b-perfluoroalkyl compounds », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 32, n° 1-3, p. 255-263, déc. 2004.
- [27] Z. Shen, M. A. McHugh, J. Xu, J. Belardi, S. Kilic, A. Mesiano, S. Bane, C. Karnikas, E. Beckman, et R. Enick, « CO₂-solubility of oligomers and polymers that contain the carbonyl group », *Polymer*, vol. 44, n° 5, p. 1491-1498, mars 2003.
- [28] T. Casimiro, A. M. Banet-Osuna, A. M. Ramos, M. N. da Ponte, et A. Aguiar-Ricardo, « Synthesis of highly cross-linked poly(diethylene glycol dimethacrylate) microparticles in supercritical carbon dioxide », *Eur. Polym. J.*, vol. 41, n° 9, p. 1947-1953, sept. 2005.
- [29] M. Kemmere, T. De Vries, M. Vorstman, et J. Keurentjes, « A novel process for the catalytic polymerization of olefins in supercritical carbon dioxide », *Chem. Eng. Sci.*, n° 56, p. 4197-4204, 2001.
- [30] H. S. Ganapathy, H. Yuvaraj, H. S. Hwang, J. S. Kim, B.-C. Choi, Y. S. Gal, et K. T. Lim, « CO₂-soluble semiconducting polymers synthesized in supercritical carbon dioxide », *Synth. Met.*, n° 156, p. 516-581, 2006.
- [31] D. J. Darensbourg, N. W. Stafford, et T. Katsurao, « Supercritical carbon dioxide as solvent for the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide using a heterogeneous zinc carboxylate catalyst », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 104, n° 1, p. L1-L4, déc. 1995.
- [32] E. Aionicesei, M. Skerget, et Z. Knez, « Measurement of CO₂ solubility and diffusivity in poly(l-lactide) and poly(d,l-lactide-co-glycolide) by magnetic suspension balance », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, n° 2, p. 296-301, déc. 2008.
- [33] J. Y. Park et J. J. Shim, « Emulsion stability of PMMA particles formed by dispersion polymerization of methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 27, n° 3, p. 297-307, 2003.
- [34] S. Yoda, D. Bratton, et S. M. Howdle, « Direct synthesis of poly(L-lactic acid) in supercritical carbon dioxide with dicyclohexyldimethylcarbodiimide and 4-dimethylaminopyridine », *Polymer*, vol. 45, n° 23, p. 7839-7843, oct. 2004.
- [35] S. Beuermann, M. Buback, M. Gadermann, M. Jurgens, et D. P. Saggiu, « Tubular reactor synthesis of styrene-methacrylate copolymers in solution with supercritical carbon dioxide », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 39, n° 2, p. 246-252, 2006.
- [36] D. Liu et D. L. Tomasko, « Carbon dioxide sorption and dilation of poly(lactide-co-glycolide) », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 39, n° 3, p. 416-425, janv. 2007.
- [37] C. Tsiptsias et C. Panayiotou, « Simultaneous determination of sorption, heat of sorption, diffusion coefficient and glass transition depression in polymer-CO₂ systems », *Thermochim. Acta*, vol. 521, n° 1-2, p. 98-106, juill. 2011.
- [38] O. Muth, T. Hirth, et H. Vogel, « Investigation of sorption and diffusion of supercritical carbon dioxide into poly(vinyl chloride) », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 19, n° 3, p. 299-306, avr. 2001.
- [39] S.-H. Chang, S.-C. Park, et J.-J. Shim, « Phase equilibria of supercritical fluid-polymer systems », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 13, n° 1-3, p. 113-119, juin 1998.
- [40] L. N. Nikitin, M. O. Gallyamov, R. A. Vinokur, A. Y. Nikolaec, E. E. Said-Galiyev, A. R. Khokhlov, H. T. Jespersen, et K. Schaumburg, « Swelling and impregnation of polystyrene using supercritical carbon dioxide », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 26, n° 3, p. 263-273, août 2003.
- [41] L. Du, J. Y. Kelly, G. W. Roberts, et J. M. DeSimone, « Fluoropolymer synthesis in supercritical carbon dioxide », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, n° 3, p. 447-457, janv. 2009.
- [42] C. Bueno, V. F. Cabral, L. Cardozo-Filho, M. L. Dias, et O. A. C. Antunes, « Cationic polymerization of styrene in scCO₂ and [bmim][PF₆] », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 48, n° 2, p. 183-187, mars 2009.
- [43] T. S. Ahmed, J. M. DeSimone, et G. W. Roberts, « Continuous precipitation polymerization of vinylidene fluoride in supercritical carbon dioxide: modeling the molecular weight distribution », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, n° 22-23, p. 5139-5144, nov. 2004.

- [44] R. Wang et H. M. Cheung, « Ultrasound assisted polymerization of MMA and styrene in near critical CO₂ », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 33, n° 3, p. 269-274, mars 2005.
- [45] B. Grignard, C. Jérôme, C. Calberg, R. Jérôme, et C. Detrembleur, « Atom transfer radical polymerization of MMA with a macromolecular ligand in a fluorinated solvent and in supercritical carbon dioxide », *Eur. Polym. J.*, vol. 44, n° 3, p. 861-871, mars 2008.
- [46] B. Hojjati et P. A. Charpentier, « Synthesis of TiO₂-polymer nanocomposite in supercritical CO₂ via RAFT polymerization », *Polymer*, vol. 51, n° 23, p. 5345-5351, oct. 2010.
- [47] G. Zwolak, N. S. Jayasinghe, et F. P. Lucien, « Catalytic chain transfer polymerisation of CO₂-expanded methyl methacrylate », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 38, n° 3, p. 420-426, 2006.
- [48] A.-F. Mingotaud, « Réactions de polymérisations en milieu fluide supercritique », in *Fluides supercritiques et matériaux*, F. Cansell, M. H. Delville, et P. Subra, Éd. 1999, p. 47-92.
- [49] J. Kim, Y. J. Kim, J.-D. Kim, T. S. Ahmed, L. B. Dong, G. W. Roberts, et S.-G. Oh, « The effect of prepolymer crystallinity on solid-state polymerization of poly(bisphenol A carbonate) », *Polymer*, vol. 51, n° 12, p. 2520-2526, mai 2010.
- [50] H. S. Ganapathy, S. Y. Park, W.-K. Lee, J. M. Park, et K. T. Lim, « Polymeric nanoparticles from macroscopic crystalline monomers by facile solid-state polymerization in supercritical CO₂ », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 51, n° 2, p. 264-269, déc. 2009.
- [51] K. Nishi, Y. Morikawa, R. Misumi, et Meguru Kaminoyama, « Radical polymerization in supercritical carbon dioxide--use of supercritical carbon dioxide as a mixing assistant », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, n° 8-9, p. 2419-2426, avr. 2005.
- [52] Q. Xu, B. Han, et H. Yan, « Effect of cosolvents on the precipitation polymerization of acrylic acid in supercritical carbon dioxide », *Polymer*, vol. 42, n° 4, p. 1369-1373, 2001.
- [53] H. Tai, J. Liu, et S. M. Howdle, « Polymerisation of vinylidene fluoride in supercritical carbon dioxide: Formation of PVDF macroporous beads », *Eur. Polym. J.*, vol. 41, n° 11, p. 2544-2551, nov. 2005.
- [54] N. Baran, S. Deniz, M. Akgün, I. N. Uzun, et S. Dinçer, « Dispersion polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide using monofunctional perfluoropolyether and silicone-containing fluoroacrylate stabilizers », *Eur. Polym. J.*, vol. 41, n° 5, p. 1159-1167, mai 2005.
- [55] B. G. Kim, J. Shin, E.-H. Sohn, J.-S. Chung, W. Bae, H. Kim, et J.-C. Lee, « Dispersion polymerization in supercritical carbon dioxide using comb-like fluorinated polymer surfactants having different backbone structures », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 55, n° 1, p. 381-385, nov. 2010.
- [56] T. S. Ahmed, J. M. DeSimone, et G. W. Roberts, « Continuous precipitation polymerization of vinylidene fluoride in supercritical carbon dioxide: A model for understanding the molecular-weight distribution », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, n° 2, p. 651-659, janv. 2010.
- [57] H. Hu, T. He, J. Feng, M. Chen, et R. Cheng, « Synthesis of fluorocarbon-modified poly (acrylic acid) in supercritical carbon dioxide », *Polymer*, vol. 43, n° 23, p. 6357-6361, 2002.
- [58] H. S. Hwang, W.-K. Lee, S. S. Hong, S. H. jin, et K. T. Lim, « Dispersion polymerization of MMA in supercritical CO₂ in the presence of poly(poly(ethylene glycol) methacrylate-co -1H,1H,2H,2H-perfluorooctylmethacrylate) », *J. Supercrit. Fluids*, n° 39, p. 409-415, 2007.
- [59] A.-F. Mingotaud, F. Dargelas, et F. Cansell, « Cationic and anionic ring-opening polymerization in supercritical CO₂ », *Macromol. Symp.*, vol. 153, n° 1, p. 77-86, mars 2000.
- [60] Z. Wang, Y. J. Yang, T. Liu, et C. P. Hu, « Polymerization of acrylonitrile in supercritical carbon dioxide », *Polymer*, n° 47, p. 7670-7679, 2006.
- [61] W. Wang, R. M. . Griffiths, M. R. Giles, P. Williams, et S. M. Howdle, « Monitoring dispersion polymerisations of methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide », *Eur. Polym. J.*, vol. 39, n° 3, p. 423-428, 2003.
- [62] D. K. Chattopadhyay et K. V. S. N. Raju, « Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications », *Prog Polym Sci*, vol. 32, p. 352-418, 2007.
- [63] S. A. Guelcher, K. M. Gallagher, J. E. Didier, D. B. Klinedinst, J. S. Doctor, A. S. Goldstein, G. L. Wilkes, E. J. Beckman, et J. O. Hollinger, « Synthesis of biocompatible segmented polyurethanes from aliphatic diisocyanates and diurea diol chain extenders », *Acta Biomater.*, vol. 1, n° 4, p. 471-484, 2005.
- [64] G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, 2nd Edition. 1993.
- [65] L. Rueda-Larraz, B. F. d' Arlas, A. Tercjak, A. Ribes, I. Mondragon, et A. Eceiza, « Synthesis and microstructure-mechanical property relationships of segmented polyurethanes based on a PCL-PTHF-PCL block copolymer as soft segment », *Eur. Polym. J.*, vol. 45, n° 7, p. 2096-2109, 2009.

- [66] C. Hepburn, « Polyurethane elastomers; C. Hepburn ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.alsatica.eu/fr/alsatica/uha/Polyurethane-elastomers-C.-Hepburn,012669512.html>. [Consulté le: 21-juin-2011].
- [67] G. Wegener, M. Brandt, L. Duda, J. Hofmann, B. Kleszczewski, D. Koch, R. J. Kumpf, H. Orzesek, H. G. Pirkel, C. Six, et others, « Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 221, n° 1-2, p. 303–335, 2001.
- [68] P. Krol, « Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers », *Prog. Mater. Sci.*, n° 52, p. 915–1015, 2007.
- [69] C. Sivakumar et A. S. Nasar, « Poly (ϵ -caprolactone)-based hyperbranched polyurethanes prepared via A_2+B_3 approach and its shape-memory behavior », *Eur. Polym. J.*, vol. 45, n° 8, p. 2329–2337, 2009.
- [70] L. M. Carvalho, P. Guegan, H. Cheradame, et A. S. Gomes, « Synthesis and electrochemical characterization of crosslinked poly (ethylene oxide) containing $LiN(CF_3SO_2)_2$ », *Eur. Polym. J.*, vol. 33, n° 10-12, p. 1741–1745, 1997.
- [71] R. A. Azzam, S. K. Mohamed, R. Tol, V. Everaert, H. Reynaers, et B. Goderis, « Synthesis and thermo-mechanical characterization of high performance polyurethane elastomers based on heterocyclic and aromatic diamine chain extenders », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, n° 7, p. 1316–1325, 2007.
- [72] A. Blencowe, A. Clarke, M. G. B. Drew, W. Hayes, A. Slark, et P. Woodward, « Alternative syntheses of linear polyurethanes using masked isocyanate monomers », *React. Funct. Polym.*, vol. 66, n° 11, p. 1284–1295, 2006.
- [73] S. Liu et G. Zhu, « Effects of altered reaction conditions on the synthesis of polyurethane-poly (2, 2, 2-trifluoroethyl methacrylate) triblock copolymer aqueous dispersion », *Eur. Polym. J.*, vol. 43, n° 9, p. 3904–3911, 2007.
- [74] N. Kébir, I. Campistron, A. Laguerre, J.-F. Pilard, C. Bunel, J.-P. Couvercelle, et C. Gondard, « Use of hydroxytelechelic cis-1,4-polyisoprene (HTPI) in the synthesis of polyurethanes (PUs). Part 1. Influence of molecular weight and chemical modification of HTPI on the mechanical and thermal properties of PUs », *Polymer*, vol. 46, n° 18, p. 6869–6877, août 2005.
- [75] R. L. McKiernan, S. P. Gido, et J. Penelle, « Synthesis and characterization of polyethylene-like polyurethanes derived from long-chain, aliphatic $[\alpha],[\omega]$ -diols », *Polymer*, vol. 43, n° 10, p. 3007–3017, 2002.
- [76] U. Ojha, P. Kulkarni, et R. Faust, « Syntheses and characterization of novel biostable polyisobutylene based thermoplastic polyurethanes », *Polymer*, vol. 50, n° 15, p. 3448–3457, 2009.
- [77] J. Pan, G. Li, Z. Chen, X. Chen, W. Zhu, et K. Xu, « Alternative block polyurethanes based on poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) and poly (ethylene glycol) », *Biomaterials*, vol. 30, n° 16, p. 2975–2984, 2009.
- [78] M. Rogulska, W. Podkoscielny, A. Kultys, S. Pikus, et E. Pozdzik, « Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. I. Synthesis and characterization of nonsegmented polyurethanes from HDI and MDI », *Eur. Polym. J.*, vol. 42, n° 8, p. 1786–1797, 2006.
- [79] F. Bao et W. Shi, « Synthesis and properties of hyperbranched polyurethane acrylate used for UV curing coatings », *Prog. Org. Coat.*, vol. 68, n° 4, p. 334–339, 2010.
- [80] N. Cordeiro, M. N. Belgacem, A. Gandini, et C. Pascoal Neto, « Urethanes and polyurethanes from suberin 2: synthesis and characterization », *Ind. Crops Prod.*, vol. 10, n° 1, p. 1–10, 1999.
- [81] S. A. Guelcher, A. Srinivasan, J. E. Dumas, J. E. Didier, S. McBride, et J. O. Hollinger, « Synthesis, mechanical properties, biocompatibility, and biodegradation of polyurethane networks from lysine polyisocyanates », *Biomaterials*, vol. 29, n° 12, p. 1762–1775, 2008.
- [82] H. N. Jang, H. J. No, J. Y. Lee, B. K. Rhee, K. H. Cho, et H. D. Choi, « The design, synthesis and nonlinear optical properties of a novel, Y-type polyurethane containing tricyanovinylthiophene of high thermal stability », *Dyes Pigments*, vol. 82, n° 2, p. 209–215, 2009.
- [83] Z. Li, W. Wu, P. Hu, X. Wu, G. Yu, Y. Liu, C. Ye, Z. Li, et J. Qin, « Click modification of azo-containing polyurethanes through polymer reaction: Convenient, adjustable structure and enhanced nonlinear optical properties », *Dyes Pigments*, vol. 81, n° 3, p. 264–272, 2009.
- [84] J. F. Su, L. X. Wang, et L. Ren, « Synthesis of polyurethane microPCMs containing n-octadecane by interfacial polycondensation: Influence of styrene-maleic anhydride as a surfactant », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 299, n° 1-3, p. 268–275, 2007.

- [85] A. Kausar, S. Zulfiqar, Z. Ahmad, et M. I. Sarwar, « Studies on novel thermally stable segmented polyurethanes based on thiourea-derivative diols », *Polym. Degrad. Stab.*, 2010.
- [86] H. P. Bhunia, G. B. Nando, T. K. Chaki, A. Basak, S. Lenka, et P. L. Nayak, « Synthesis and characterization of polymers from cashewnut shell liquid (CNSL), a renewable resource II. Synthesis of polyurethanes », *Eur. Polym. J.*, vol. 35, n° 8, p. 1381–1391, 1999.
- [87] S. Bonakdar, S. H. Emami, M. A. Shokrgozar, A. Farhadi, S. A. . Ahmadi, et A. Amanzadeh, « Preparation and characterization of polyvinyl alcohol hydrogels crosslinked by biodegradable polyurethane for tissue engineering of cartilage », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 30, n° 4, p. 636–643, 2010.
- [88] S. L. Doo, S. J. Dae, H. K. Tae, et C. K. Sung, « Gas transport in polyurethane-polystyrene interpenetrating polymer network membranes. I. Effect of synthesis temperature and molecular structure variation », *J. Membr. Sci.*, vol. 60, n° 2-3, p. 233–252, 1987.
- [89] Z. Ge, X. Zhang, J. Dai, W. Li, et Y. Luo, « Synthesis, characterization and properties of a novel fluorinated polyurethane », *Eur. Polym. J.*, vol. 45, n° 2, p. 530-536, févr. 2009.
- [90] R. G. J. . Heijkants, R. V. Calck, T. G. van Tienen, J. H. de Groot, P. Buma, A. J. Pennings, R. P. . Veth, et A. J. Schouten, « Uncatalyzed synthesis, thermal and mechanical properties of polyurethanes based on poly ([epsilon]-caprolactone) and 1, 4-butane diisocyanate with uniform hard segment », *Biomaterials*, vol. 26, n° 20, p. 4219–4228, 2005.
- [91] J. H. Hong, H. J. Jeon, J. H. Yoo, W.-R. Yu, et J. H. Youk, « Synthesis and characterization of biodegradable poly(ε-caprolactone-co-β-butyrolactone)-based polyurethane », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, n° 7, p. 1186-1192, juill. 2007.
- [92] A. Korematsu, Y. Takemoto, T. Nakaya, et H. Inoue, « Synthesis, characterization and platelet adhesion of segmented polyurethanes grafted phospholipid analogous vinyl monomer on surface », *Biomaterials*, vol. 23, n° 1, p. 263–271, 2002.
- [93] U. Makal, J. Uilk, P. Kurt, R. S. Cooke, et K. J. Wynne, « Ring opening polymerization of 3-semifluoro-and 3-bromomethyloxetanes to poly (2, 2-substituted-1, 3-propylene oxide) telechelics for soft blocks in polyurethanes », *Polymer*, vol. 46, n° 8, p. 2522–2530, 2005.
- [94] W. Marconi, A. Galloppa, A. Martinelli, et A. Piozzi, « New polyurethane compositions able to bond high amounts of both albumin and heparin:: Part I », *Biomaterials*, vol. 16, n° 6, p. 449–456, 1995.
- [95] A. S. Nasar, M. Jikei, et M. Kakimoto, « Synthesis and properties of polyurethane elastomers crosslinked with amine-terminated AB₂-type hyperbranched polyamides », *Eur. Polym. J.*, vol. 39, n° 6, p. 1201–1208, 2003.
- [96] H. Tan, X. Xie, J. Li, Y. Zhong, et Q. Fu, « Synthesis and surface mobility of segmented polyurethanes with fluorinated side chains attached to hard blocks », *Polymer*, vol. 45, n° 5, p. 1495-1502, mars 2004.
- [97] C. Tonelli, G. Ajroldi, A. Turturro, et A. Marigo, « Synthesis methods of fluorinated polyurethanes. 1. Effects on thermal and dynamic-mechanical behaviours », *Polymer*, vol. 42, n° 13, p. 5589-5598, juin 2001.
- [98] C. Wang, F. Chu, C. Graillat, A. Guyot, C. Gauthier, et J. P. Chapel, « Hybrid polymer latexes: acrylics-polyurethane from miniemulsion polymerization: properties of hybrid latexes versus blends », *Polymer*, vol. 46, n° 4, p. 1113–1124, 2005.
- [99] V. M. Zavala, A. Flores-Tlacuahuac, et E. Vivaldo-Lima, « Dynamic optimization of a semi-batch reactor for polyurethane production », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, n° 11, p. 3061-3079, juin 2005.
- [100] W. Wang, P. Ping, X. Chen, et X. Jing, « Polylactide-based polyurethane and its shape-memory behavior », *Eur. Polym. J.*, vol. 42, n° 6, p. 1240–1249, 2006.
- [101] Y. Zhuohong, H. Jinlian, L. Yeqiu, et Y. Lapyan, « The study of crosslinked shape memory polyurethanes », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 98, n° 2-3, p. 368–372, 2006.
- [102] P. Czech, L. Okrasa, F. Méchin, G. Boiteux, et J. Ulanski, « Investigation of the polyurethane chain length influence on the molecular dynamics in networks crosslinked by hyperbranched polyester », *Polymer*, vol. 47, n° 20, p. 7207–7215, 2006.
- [103] K. K. Jena, D. K. Chattopadhyay, et K. Raju, « Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane-urea coatings », *Eur. Polym. J.*, vol. 43, n° 5, p. 1825–1837, 2007.
- [104] J.-P. Mercier et E. Maréchal, *Chimie des polymères: Synthèses, réactions et dégradations*. Presse polytechnique et universitaire romandes, 1993.
- [105] W. H. Carothers, « Polymerization », *Chem. Rev.*, vol. 8, n° 3, p. 353-426, 1931.
- [106] P. J. Flory, « Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers:I: Gelation », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63, n° 2, p. 3083-3090, 1941.
-

- [107] P. J. Flory, « Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers: II: Trifunctional Branching Units », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63, n° 2, p. 3091-3096, 1941.
- [108] P. J. Flory, « Molecular Size Distribution in three Dimensional Polymers: III: Tetrafunctional Branching Units », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63, n° 2, p. 3096-3100, 1941.
- [109] P. J. Flory, « Fundamental principles of condensation polymerization », *Chem. Rev.*, p. 137-197, 1946.
- [110] D. R. Miller, E. M. Valles, et C. W. Macosko, « Calculation of molecular parameters for stepwise polyfunctional polymerization », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 19, n° 4, p. 272-283, 1979.
- [111] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. VERDU, et R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*. New York: Marcel Decker, 2002.
- [112] K. Dušek et M. Dušková-Smrčková, « Polymer Networks », in *Macromolecular Engineering*, Krzysztof Jaszewski, Y. Gnanou, et L. Leibler, Éd. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, p. 1687-1730.
- [113] Z. Ahmad et R. F. T. Stepto, « Approximate theories of gelation », *Colloid Polym. Sci.*, vol. 258, n° 6, p. 663-674, juin 1980.
- [114] H. Rolfes et R. F. T. Stepto, « A development of Ahmad-Stepto gelation theory », *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, vol. 76, p. 1-12, 1993.
- [115] J. i. Cail, R. f. t. Stepto, et D. j. r. Taylor, « Formation, structure and properties of polymer networks: gel-point prediction in endlinking polymerisations », *Macromol. Symp.*, vol. 171, n° 1, p. 19-36, 2001.
- [116] J. I. Cail et R. F. T. Stepto, « The gel point and network formation – theory and experiment », *Polym. Bull.*, vol. 58, n° 1, p. 15-25, janv. 2007.
- [117] K. Suematsu, « Theory of gel point in real polymer solutions », *Eur. Phys. J. B - Condens. Matter Complex Syst.*, vol. 6, n° 1, p. 93-100, nov. 1998.
- [118] K. Suematsu et M. Kohno, « Estimation of critical points of branched polymers », *Phys. Rev. E*, vol. 62, n° 3, p. 3944-3953, sept. 2000.
- [119] K. Suematsu, « Recent Progress in Gel Theory: Ring, Excluded Volume, and Dimension », in *Molecular Simulation Fracture Gel Theory*, Springer Berlin Heidelberg, 2002, p. 137-214.
- [120] K. Suematsu, « Critical dilution », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, n° 17, p. 4161-4167, août 2002.
- [121] K. Suematsu, « Gelation in multiple link system of the R-A_g+R-B_{f-g} model: To find a neat solution for cyclic concentration », *Polym. J.*, vol. 38, n° 12, p. 1220-1229, 2006.
- [122] K. Suematsu, « Theory of gel formation drop-wise addition of R-A(f) solution onto R-B-g solution », *Polym. J.*, vol. 39, n° 12, p. 1328-1336, 2007.
- [123] N. B. Graham et J. Mao, « Microgels Part 2. Solution polymerization using a urethane stepgrowth mechanism », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 118, n° 3, p. 211-220, nov. 1996.
- [124] C. A. Kozłowski et W. Sliwa, « The use of membranes with cyclodextrin units in separation processes: Recent advances », *Carbohydr. Polym.*, vol. 74, n° 1, p. 1-9, oct. 2008.
- [125] J. Szejtli, « Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry », *Chem. Rev.*, vol. 98, n° 5, p. 1743-1754, juill. 1998.
- [126] « α -D-Glucose anhydrous, 96% ». Sigma aldrich, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/158968?lang=fr®ion=FR>.
- [127] K.-H. Frömring et J. Szejtli, *Cyclodextrins in Pharmacy*. Springer Science & Business Media, 1993.
- [128] H. M. C. Marques, « A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles », *Flavour Fragr. J.*, vol. 25, n° 5, p. 313-326, 2010.
- [129] E. M. M. Del Valle, « Cyclodextrins and their uses: a review », *Process Biochem.*, vol. 39, n° 9, p. 1033-1046, mai 2004.
- [130] L. X. Song, L. Bai, X. M. Xu, J. He, et S. Z. Pan, « Inclusion complexation, encapsulation interaction and inclusion number in cyclodextrin chemistry », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 253, n° 9-10, p. 1276-1284, mai 2009.
- [131] E. Schneiderman et A. M. Stalcup, « Cyclodextrins: a versatile tool in separation science », *J. Chromatogr. B. Biomed. Sci. App.*, vol. 745, n° 1, p. 83-102, août 2000.
- [132] S. Jessie Lue et S. H. Peng, « Polyurethane (PU) membrane preparation with and without hydroxypropyl- β -cyclodextrin and their pervaporation characteristics », *J. Membr. Sci.*, vol. 222, n° 1-2, p. 203-217, 2003.
- [133] L. Y. Jiang et T. S. Chung, « Homogeneous polyimide/cyclodextrin composite membranes for pervaporation dehydration of isopropanol », *J. Membr. Sci.*, vol. 346, n° 1, p. 45-58, janv. 2010.

- [134] F. Mikusek, « Matériaux polyurethanes comportant des β -cyclodextrines: synthèse et modélisation du transfert de matière d'isomères terpéniques », Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2002.
- [135] E. Y. Ozmen, M. Sezgin, A. Yilmaz, et M. Yilmaz, « Synthesis of β -cyclodextrin and starch based polymers for sorption of azo dyes from aqueous solutions », *Bioresour. Technol.*, vol. 99, n° 3, p. 526-531, févr. 2008.
- [136] L. Ding, Y. Li, D. Jia, J. Deng, et W. Yang, « β -Cyclodextrin-based oil-absorbents: Preparation, high oil absorbency and reusability », *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, n° 4, p. 1990-1996, févr. 2011.
- [137] N. M. Gosselet, H. Naranjo, E. Renard, C. Amiel, et B. Seville, « Association of poly-N-[tris(hydroxymethyl)methyl] acrylamide with a water soluble β -cyclodextrin polymer », *Eur. Polym. J.*, vol. 38, n° 4, p. 649-654, avr. 2002.
- [138] M. H. Mohamed, L. D. Wilson, J. V. Headley, et K. M. Peru, « Novel materials for environmental remediation of tailing pond waters containing naphthenic acids », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 86, n° 4, p. 237-243, juill. 2008.
- [139] M. H. Mohamed, L. D. Wilson, et J. V. Headley, « Estimation of the surface accessible inclusion sites of β -cyclodextrin based copolymer materials », *Carbohydr. Polym.*, vol. 80, n° 1, p. 186-196, 2010.
- [140] M. H. Mohamed, L. D. Wilson, et J. V. Headley, « Design and characterization of novel β -cyclodextrin based copolymer materials », *Carbohydr. Res.*, vol. 346, n° 2, p. 219-229, févr. 2011.
- [141] K. Sreenivasan, « On the biostability of a novel β -cyclodextrin based hydrophilic polyurethane », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 53, n° 1, p. 73-77, 1996.
- [142] V. Wintgens et C. Amiel, « Water-soluble γ -cyclodextrin polymers with high molecular weight and their complex forming properties », *Eur. Polym. J.*, vol. 46, n° 9, p. 1915-1922, sept. 2010.
- [143] E. Yilmaz, S. Memon, et M. Yilmaz, « Removal of direct azo dyes and aromatic amines from aqueous solutions using two β -cyclodextrin-based polymers », *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, n° 1-3, p. 592-597, févr. 2010.
- [144] E. Y. Ozmen, M. Sezgin, et M. Yilmaz, « Synthesis and characterization of cyclodextrin-based polymers as a support for immobilization of *Candida rugosa* lipase », *J. Mol. Catal. B Enzym.*, vol. 57, n° 1-4, p. 109-114, mai 2009.
- [145] A. R. Kiasat et S. Nazari, « Application of β -cyclodextrin-polyurethane as a stationary microvessel and solid-liquid phase-transfer catalyst: Preparation of benzyl cyanides and azides in water », *Catal. Commun.*, vol. 18, p. 102-105, févr. 2012.
- [146] S. Srinivasachari et T. M. Reineke, « Versatile supramolecular pDNA vehicles via "click polymerization" of β -cyclodextrin with oligoethyleneamines », *Biomaterials*, vol. 30, n° 5, p. 928-938, févr. 2009.
- [147] K. L. Salipira, R. W. Krause, B. B. Mamba, T. J. Malefetse, L. M. Cele, et S. H. Durbach, « Cyclodextrin polyurethanes polymerized with multi-walled carbon nanotubes: Synthesis and characterization », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 111, n° 2-3, p. 218-224, oct. 2008.
- [148] J. Li, H. Xiao, J. Li, et Y. Zhong, « Drug carrier systems based on water-soluble cationic β -cyclodextrin polymers », *Int. J. Pharm.*, vol. 278, n° 2, p. 329-342, juill. 2004.
- [149] E. Renard, A. Deratani, G. Volet, et B. Seville, « Preparation and characterization of water soluble high molecular weight β -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers », *Eur. Polym. J.*, vol. 33, n° 1, p. 49-57, janv. 1997.
- [150] T. Girek, D.-H. Shin, et S.-T. Lim, « Polymerization of β -cyclodextrin with maleic anhydride and structural characterization of the polymers », *Carbohydr. Polym.*, vol. 42, n° 1, p. 59-63, mai 2000.
- [151] V. K. Potluri, A. D. Hamilton, C. F. Karanikas, S. E. Bane, J. Xu, E. J. Beckman, et R. M. Enick, « The high CO₂-solubility of per-acetylated α -, β -, and γ -cyclodextrin », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 211, n° 2, p. 211-217, sept. 2003.
- [152] A. Scondo, « La réaction phosphine imine en milieu CO₂ supercritique », Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2008.
- [153] F. Aldabbagh, P. B. Zetterlund, et M. Okubo, « Nitroxide-mediated precipitation polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide: Effects of monomer loading and nitroxide partitioning on control », *Eur. Polym. J.*, vol. 44, n° 12, p. 4037-4046, déc. 2008.
- [154] J. Liu, Z. Liu, J. Wang, et Q. Huo, « Polymerization of styrene in solution with compressed carbon dioxide as antisolvent », *J. Supercrit. Fluids*, n° 20, p. 171-176, 2001.

- [155] J. H. Kim, H. S. Ganapathy, S.-S. Hong, Y.-S. Gal, et K. T. Lim, « Preparation of polyacrylonitrile nanofibers as a precursor of carbon nanofibers by supercritical fluid process », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, n° 1, p. 103-107, nov. 2008.
- [156] C. Pavier et A. Gandini, « Urethanes and polyurethanes from oxypropylated sugar beet pulp.: I. Kinetic study in solution », *Eur. Polym. J.*, vol. 36, n° 8, p. 1653-1658, 2000.
- [157] Francisco B. T. Pessine, Adriana Calderini, et Guilherme L. Alexandrino, « Review: Cyclodextrin Inclusion Complexes Probed by NMR Techniques », in *Magnetic Resonance Spectroscopy*, Prof. Dong-Hyun Kim (Ed.), 2012.
- [158] S. Immel, G. E. Schmitt, et F. W. Lichtenthaler, « α -CYCLOALTRIN: CONFORMATION AND PROPERTIES IN THE SOLIDSTATE AND AQUEOUS SOLUTION ». Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, NL, 1998.
- [159] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier, 2011.
- [160] E. de Hoffmann et V. Stroobant, *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, Third edition. Wiley, 2007.
- [161] M. P. Sepe, *Thermal analysis of polymers*, vol. 8. Rapra Technology LTD, 1997.
- [162] B. Cowan, *Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation*. Cambridge University Press, 1997.
- [163] C.-S. Wu, *Handbook of size exclusion chromatography and related techniques: Revised and expanded*, 2nd Ed. Marcel Dekker, Inc., 2004.
- [164] P. J. Wyatt, « Light scattering and the absolute characterization of macromolecules », *Anal. Chim. Acta*, vol. 272, n° 1, p. 1-40, févr. 1993.
- [165] R. Heck, « Synthèse et Etude des Propriétés Physico-Chimique de nouvelles Métallo-Cyclodextrines », Université Henri Poincaré, Nancy, 2003.
- [166] S. Menuel, « Extension de la réaction "phosphine imide" en série cyclodextrine: Synthèses et propriétés de nouvelles cyclodextrines complexantes », Université Henri Poincaré, Nancy, 2006.
- [167] S. Menuel, M. Wagner, D. Barth, et A. Marsura, « Supercritical CO₂ improved phosphine imide reaction on peracetylated β -cyclodextrin », *Tetrahedron Lett.*, vol. 46, n° 19, p. 3307-3309, mai 2005.
- [168] R. Heck, L. Jicsinszky, et A. Marsura, « Synthesis of symmetrically modified α -cyclodextrins: an efficient and easy method », *Tetrahedron Lett.*, vol. 44, n° 29, p. 5411-5413, juill. 2003.
- [169] S. Menuel, S. Porwanski, et A. Marsura, « New synthetic approach to per-O-acetyl-isocyanates, isothiocyanates and thioureas in the disaccharide and cyclodextrin series », *New J. Chem.*, vol. 30, n° 4, p. 603-608, avr. 2006.
- [170] « The LC handbook, Agilent ».
- [171] V. R. Meyer et M. D. Palamareva, « New graph of binary mixture solvent strength in adsorption liquid chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 641, n° 2, p. 391-395, juill. 1993.
- [172] S. Moutard, « Relation entre la structure et les propriétés d'organisation de nouvelles cyclodextrines amphiphiles ». 2003.
- [173] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*. John Wiley & Sons, 1994.
- [174] H. Staudinger et J. Meyer, « Über neue organische Phosphorverbindungen », *Helv. Chim. Acta*, vol. 2, n° 1, p. 612-618, 1919.
- [175] H. Staudinger et J. Meyer, « Über neue organische Phosphorverbindungen II. Phosphazine », *Helv. Chim. Acta*, vol. 2, n° 1, p. 619-635, 1919.
- [176] H. Staudinger et J. Meyer, « Über neue organische Phosphorverbindungen III. Phosphinmethylenderivate und Phosphinimine », *Helv. Chim. Acta*, vol. 2, n° 1, p. 635-646, 1919.
- [177] J. Kovács, I. Pintér, G. Tóth, Z. Györgydeák, et P. Köll, « Studies of the synthesis of 1,2-cis-(cyclic carbamates) of α -D-aldopyranosylamines », *Carbohydr. Res.*, vol. 239, p. 95-106, févr. 1993.
- [178] I. Pintér, J. Kovács, et G. Tóth, « Synthesis of sugar ureas via phosphinimines », *Carbohydr. Res.*, vol. 273, n° 1, p. 99-108, août 1995.
- [179] P. Friant-Michel, A. Marsura, J. Kovacs, I. Pintér, et J.-L. Rivail, « PM3 study of cyclization of α - and β -D-glucosyl azides into 1,2-cyclic carbamates », *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 395-396, p. 61-69, mai 1997.
- [180] F. Charbonnier, T. Humbert, et A. Marsura, « A convenient one-pot synthesis of cyclam- β -cyclodextrins new ligands », *Tetrahedron Lett.*, vol. 39, n° 21, p. 3481-3484, mai 1998.
- [181] F. Charbonnier, A. Marsura, et I. Pintér, « One-pot synthesis of a thioureido- β -cyclodextrin dimer », *Tetrahedron Lett.*, vol. 40, n° 36, p. 6581-6583, sept. 1999.
- [182] I. Pflueger et J. M. Benito, « Implementing the "Catch-and-Release" Concept into a Simple Method for Regioselective Cyclodextrin Modification », *Org. Lett.*, vol. 15, n° 10, p. 2354-2357, mai 2013.

- [183] C. Couturier, F. Dumarcay-Charbonnier, A. Lambert, D. Barth, et A. Marsura, « Capped guanidino- α -cyclodextrin first synthesis based on intramolecular Staudinger-Aza-Wittig (SAW) reaction », *Ann. Pharm. Fr.*
- [184] V. K. Potluri, J. Xu, R. Enick, E. Beckman, et A. D. Hamilton, « Peracetylated Sugar Derivatives Show High Solubility in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide », *Org Lett*, vol. 4, n° 14, p. 2333-2335, 2002.
- [185] G. Montaudo, F. Samperi, et M. S. Montaudo, « Characterization of synthetic polymers by MALDI-MS », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, n° 3, p. 277-357, mars 2006.
- [186] C. Przybylski, F. Blin, et N. Jarroux, « Toward a More Accurate Structural Determination of High Molecular Weight Polyrotaxanes Based on Cyclodextrins by MALDI-TOF MS », *Macromolecules*, vol. 44, n° 7, p. 1821-1830, avr. 2011.
- [187] *Water: Infrared spectrum*. .
- [188] J. N. Spencer, J. E. Mihalick, I. M. Paul, B. Petigara, Z. Wu, S. Chen, et C. H. Yoder, « Complex formation between α -cyclodextrin and amines in water and DMF solvents », *J. Solut. Chem.*, vol. 25, n° 8, p. 747-756, août 1996.
- [189] T. V. Hees, G. Piel, B. Evrard, X. Otte, L. Thunus, et L. Delattre, « Application of Supercritical Carbon Dioxide for the Preparation of a Piroxicam- β -Cyclodextrin Inclusion Compound », *Pharm. Res.*, vol. 16, n° 12, p. 1864-1870, déc. 1999.
- [190] G. Poisson, « Nouveaux tripodes tris-A, C, E- α -Cyclodextrine et leurs complexes Métallo-supramoléculaires », Université de Lorraine, Nancy, 2012.
- [191] M. Altarsha, F. Ingrosso, et M. F. Ruiz-López, « Cavity Closure Dynamics of Peracetylated β -Cyclodextrins in Supercritical Carbon Dioxide », *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, n° 13, p. 3982-3990, avr. 2012.
- [192] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition*, 93rd Edition. CRC Press, 2012.
- [193] T. Sultana, J. M. Jung, S.-S. Hong, W.-K. Lee, Y.-S. Gal, H. G. Kim, et K. T. Lim, « Characteristic profiles of the inclusion complex of omeprazole/peracylated- β -cyclodextrin formed in supercritical carbon dioxide », *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, vol. 72, n° 1-2, p. 207-212, févr. 2012.
- [194] C. Couturier, F. Dumarcay-Charbonnier, A. Lambert, D. Barth, et A. Marsura, « Capped guanidino- α -cyclodextrin first synthesis based on intramolecular Staudinger-Aza-Wittig (SAW) reaction », *Ann. Pharm. Fr.*, vol. 72, n° 6, p. 422-428, nov. 2014.

Polyuréthanes et Polyurées à base de cyclodextrines, synthèses en milieux solvant et dioxyde de carbone supercritique : Vers de nouveaux polymères supramoléculaires

Compte-tenu de la nécessité de réaliser des molécules ou des matériaux d'une technicité de plus en plus élevée, tout en intégrant les considérations environnementales vers une « chimie verte », la recherche doit sans cesse faire preuve d'innovation. L'utilisation de cyclodextrines au sein de macromolécules est une manière d'intégrer leur capacité particulière à former des complexes de façon sélective à ces polymères, leur conférant ainsi des propriétés spécifiques difficiles à reproduire sans ces charges, et qui ont fait leur intérêt notamment dans la résolution chromatographique de molécules chirales. Différentes voies de synthèse de molécules de nature polymérique à base de cyclodextrines ont été relatées dans la littérature ou sont mises en œuvre dans la synthèse de produits commerciaux, mais seulement dans des milieux de synthèse liquides à base de solvants organiques liquides émetteurs de composés organiques volatils. La base de cette étude est de réaliser la synthèse de matériaux polymères à forte teneur en cyclodextrine dans un milieu plus en accord avec les principes de la chimie verte, le dioxyde de carbone supercritique (scCO₂). Dans une première approche, la synthèse de polyuréthanes à base d' α -cyclodextrines (α -CyD) et d'hexaméthylène diisocyanate (HDI) a été directement transposée d'un milieu solvant (Diméthylformamide DMF) comme décrit dans la littérature au milieu scCO₂, dans lequel l' α -CyD est insoluble. Contrairement au cas d'autres polymères classiques, comme le polystyrène, synthétisés en scCO₂ malgré leur précipitation, peu de conversion des monomères ont été observés quelles que soient les conditions opératoires adoptées pour un temps de réaction de 7 heures. Une explication de cette faible conversion est la complexation du monomère HDI au sein de la cyclodextrine, l'empêchant de réagir, nécessitant donc un temps de réaction bien supérieur à celui adopté pour observer une conversion plus avancée. Suite à ces résultats, une seconde approche a été envisagée en réalisant les polymérisations à partir d'un monomère original, la peracétyl-6^A, 6^C, 6^E-triisocyanato- α -cyclodextrine, possédant l'avantage d'être soluble en scCO₂ (par la protection des hydroxyles avec des groupements acétates), de posséder un nombre de fonctions fixe de 3 et réparties uniquement sur la face primaire de la CyD. Les résultats de polyaddition avec la 1,4-butanediamine ont montré en milieu solvant une forte influence de la concentration en monomères sur les masses molaires obtenues avec un maximum de $M_n = 16,89$ kg/mol à 50 %pds de monomère. Les faibles masses obtenues sont en accord avec les prédictions sur la formation de gel, nécessitant dans ce cas-ci des concentrations supérieures, de l'ordre de 87 %pds, pour atteindre un gel, posant des problèmes quant à la mise en œuvre en raison de la très faible quantité de solvant. Cette tendance à cycliser plutôt qu'à étendre le réseau polymère tridimensionnel est liée à la faible taille de l'extenseur diamine. L'essai d'un extenseur de chaîne plus long, la 1,12-dodécanediamine, confirme cette tendance prédite par les théories de gélification, par une augmentation du degré de polymérisation moyen à même condition de concentration (passant de 4 à 7 sur les conditions testées). En milieu scCO₂, la conception du monomère original a permis d'atteindre une conversion totale de celui-ci en polymère. La comparaison par rapport au milieu liquide à même condition de concentration montre des masses molaires plus élevées en milieu scCO₂, malgré le dépassement de la solubilité du monomère original dans certains essais. Les concentrations testées demeurent cependant assez faibles (< 5 %pds). D'autres essais à plus fortes concentrations sont nécessaires afin de confirmer l'intérêt du scCO₂ par rapport au milieu solvant. Enfin, il a été démontré la faisabilité de la déprotection des acétates présents sur le monomère original sans atteinte au réseau polymère, afin d'obtenir un dérivé plus hydrophile du matériau.

Mots clés: dioxyde de carbone, fluide supercritique, polymérisation, dérivé de cyclodextrine

Cyclodextrins based Polyurthanes and Polyureas, synthesis in liquid and supercritical carbon dioxide media: To new polymers with supramolecular structure

Given the need for new molecules or materials of improved technicality and taking into account environmental issues through the concept of "green chemistry", research must continually be innovative. The use of cyclodextrins within macromolecules is a way of integrating their particular ability to form complexes in these polymers, and conferring them specific properties difficult to reproduce other ways as for example in chromatographic resolution of chiral molecules. Many synthesis pathways of polymeric material based on cyclodextrins have been described in the literature or are implemented in the synthesis of commercial products, but only in liquid media using organic solvents which are toxic or emit volatile organic compounds. The basis of this study is to synthesize polymers with high cyclodextrin load in a medium which is more in agreement with the principles of green chemistry, that is to say supercritical carbon dioxide (scCO₂). In a first approach, one synthesis procedure, found elsewhere, of polyurethanes produced by reaction of α -cyclodextrin (α -CyD) with hexamethylene diisocyanate (HDI) was directly transposed from solvent medium (Dimethylformamide DMF) to scCO₂ medium although α -CyD is insoluble in it. Unlike the case of conventional polymers such as polystyrene, which are polymerized in scCO₂ with good yields despite the heterogeneous condition, low monomer conversion is observed regardless of the operating conditions used and a reaction time of 7 hours. One may suggest, for this low conversion, a complexation of the HDI monomer inside the cyclodextrin cavity, preventing it from reacting, and thus requiring a reaction time much higher than that adopted for a higher conversion to be observed. Based on this findings, a second approach was considered by performing the polymerizations from an original monomer, the peracetylated α -cyclodextrin 6A,6C,6E-triisocyanate, possessing the advantages to be soluble scCO₂ (by the protection of hydroxyls group with acetates), to bear a fixed number of polymerizable functions (3 isocyanates) being distributed only on the primary side of the CyD. The results of polyaddition with 1,4-butanediamine in a solvent medium show a strong influence of monomer concentration on the molecular weights obtained (up to $M_n = 16.89$ kg/mol at 50%w of monomers). Low molar masses obtained are in agreement with the predictions of gel formation theory, that is to say that a high concentrations of about 87 %w of monomers is required to achieve a gel, causing implementation issues due to the very small amount of solvent. This tendency to cyclize rather than extending the three-dimensional polymer network is related to the small size of the diamine chain extender. A test with a longer chain extender, 1,12-dodecanediamine, confirms this trend predicted by the theories of gelation with an increase of the average degree of polymerization at the same concentration level (from 4 to 7 at the tested conditions). In scCO₂ medium, the design of the original monomer has permit to achieve complete conversion of it into polymer. Compare to liquid medium at the same concentration level, higher molar masses were obtained in scCO₂ medium, even though it exceeds the solubility of the original monomer in some tests. Yet the tested concentration levels remain low (<5 wt% of monomers). Further tests with higher concentration levels are needed to confirm the interest of scCO₂ medium compare to solvent medium. Finally, it has been demonstrated the feasibility of the removing of the acetate group from the cyclodextrins without damaging the polymer network, in order to obtain a more hydrophilic material.

Key words: carbon dioxide, supercritical fluid, polymerization, cyclodextrin derivatives