



HAL
open science

Synthèse et caractérisations de réseaux thermosensibles à base époxy / amine par réactions de Diels-Alder

Mohamed Marref

► **To cite this version:**

Mohamed Marref. Synthèse et caractérisations de réseaux thermosensibles à base époxy / amine par réactions de Diels-Alder. Autre. Université Jean Monnet - Saint-Etienne; Université d'Oran, 2013. Français. ⟨NNT : 2013STET4013⟩. ⟨tel-01004162⟩

HAL Id: tel-01004162

<https://theses.hal.science/tel-01004162v1>

Submitted on 11 Jun 2014

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.



HAL Authorization

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE D'ORAN

UNIVERSITE JEAN MONNET



Faculté des Sciences exactes et appliquées

Faculté de Sciences et Techniques

THESE EN CO-TUTELLE

Présenté à l'Université d'Oran (Algérie)

Pour l'obtention du

DIPLOME DOCTORAT CHIMIE ET SCIENCES DES MATERIAUX

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX POLYMERES

Par

MARREF Mohamed

**Synthèse et caractérisations de réseaux thermosensibles à base époxy/amine
par réactions de Diels-Alder**

Soutenance publique le : 26 Septembre 2013

Jury

Mr M. BELBACHIR	Professeur, Université d'Oran	Président
Mr B.YOUSSEF	Maitre de conférences, HDR, Université de Rouen	Rapporteur
Mme N. MIGNARD	Maitre de conférences, UJM St-Etienne	Co-encadrante
Mr A.YAHIAOUI	Professeur, Université de Mascara	Rapporteur
Mr R.MEGHABAR	Professeur, Université d'Oran	Directeur de thèse (Algérie)
Mr M.TAHA	Professeur, UJM St-Etienne	Directeur de thèse (France)

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit des travaux réalisés dans le cadre d'une thèse en cotutelle internationale réalisée en collaboration entre le laboratoire ingénierie des matériaux polymères, IMP@UJM, CNRS UMR 5223 , de l'université de Saint-Etienne (France) et le laboratoire de chimie des polymères, université d'Oran (Algérie). Je tiens à remercier leurs directeurs respectifs Monsieur Christian CARROT et Monsieur Mohamed BELBACHIR de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Cette thèse n'aurait pu voir le jour sans mes directeurs de thèse :

- Monsieur Mohamed TAHA, Professeur à l'université de Saint-Etienne, (côté Français) pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, son soutien et son suivi de la progression du travail. J'admire en lui sa qualité de pousser à fond les expériences afin de tirer non pas le maximum mais le meilleur ;
- Monsieur Rachid MEGHABAR, Professeur à l'université d'Oran, (côté Algérien) qui m'a fait confiance et m'a laissé une large liberté dans le travail.

C'est un grand honneur que Monsieur Mohamed BELBACHIR me fait, en acceptant de présider ce jury de thèse. Je le prie de croire à ma grande profonde gratitude.

Je suis très honoré que Monsieur Boulos YOUSSEF, maître de conférences à l'université de Rouen, HDR, ait consenti à juger ce travail et de faire partie du jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements et ma reconnaissance vont aussi à Monsieur Ahmed YAHIAOUI, Professeur à l'université de Mascara, pour avoir bien voulu juger ce travail et faire partie du jury.

Je remercie également Madame Nathalie MIGNARD, Maître de conférences à l'université de Saint-Etienne qui a Co-encadré cette thèse. Je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance pour son aide, sa patience ainsi que pour les nombreux conseils qu'elle m'a prodigués tout au long de mon séjour au laboratoire.

Mes remerciements et ma reconnaissance vont aussi à Madame Corinne JEGAT, Maître de conférences à l'université de Saint-Etienne, pour son aide à l'élaboration de cette thèse de Doctorat.

Au cours de cette thèse, j'ai pu mener des collaborations et je remercie chaleureusement Mademoiselle Caroline PILLON, ingénieur d'étude, pour l'aide qu'elle m'a apportée pour réaliser les analyses de la GPC.

Une pensée amicale pour tous les anciens thésards que j'ai rencontrés : Meral AKKOYUN, Domenico BORZACHIELLO, Céline CHEVALIER, Hichem MALLEK, Nidhal OKHAY, Tarik SADIK, et Yiping NI.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Liste des abréviations	4
Chapitre 1 : Rappels bibliographiques.....	5
I. Réactions de Diels-Alder en chimie organique	6
I.1. Définition de la réaction de Diels-Alder.....	6
I. 2. Les réactifs de la réaction de Diels-Alder.....	7
I. 2.a. Le diène.....	7
I.2.b. Le diénophile.....	9
I.3. mécanisme réactionnel.....	9
I.4. La réactivité de la réaction.....	11
I.5. Les facteurs influençant la réactivité.....	13
I.5.a. Le solvant.....	13
I.5.b. Le catalyseur.....	14
I.5.c. La pression.....	16
I.6. Stéréochimie.....	18
II. Réactions de rétro Diels-Alder (rDA).....	20
III. Applications des réactions de Diels-Alder (DA) et rétro-Diels-Alder (rDA) à la synthèse des polymères	23
III.1. Synthèse des adduits à partir du couple (furanne/maléimide)	24
III.1.1. Mono-adduit.....	24
III.1.2. Bis-adduit.....	31
III.1.3. Tri-adduit.....	35
III.2. Synthèse des adduits à base du couple (anthracène/maléimide)...	37
Conclusion.....	39
III.3. Synthèse de polymères et de copolymères par la réaction de DA	39
III.3.1. Entre un groupe diénophile et le motif diène greffé.....	39
ou incorporé à la chaîne d'un polymère	
III.3.2 Entre un diène et le motif diénophile incorporé à la chaîne	40
d'un polymère	

III.3.3	Entre le diène d'un bout de chaîne et un groupe diénophile	42
III.4.	Synthèse de copolymères à partir de la DA	44
III.4.1.	A partir des monomères bifonctionnels porteurs de	44
	deux fonctions diène et diénophile (AB)	
III.4.2.	A partir des monomères bifonctionnels porteurs des	
	deux fonctions diènes AA et diénophiles BB.....	48
IV.	Synthèse de réseaux.....	53
IV-1	Par la réaction entre un polymère portant la fonction	
	diénophile, entre un polymère portant la fonction diène.....	53
IV.2.	Par la réaction d'une bis-maléimide avec un pré-polymère.....	54
	diène	
IV.3.	Par la réaction de tri-maléimide avec un pré polymère diène.....	61
	Conclusion.....	63
	Chapitre 2 : Synthèse et caractérisations des agents de couplage	64
	multi-diène furanne ester	
	Introduction.....	65
	I. Partie expérimentale.....	65
I.1	Caractérisation des monomères réactifs acides	65
I.1.a	2-acide furoïque (AF)	
I.1.b	Acide 3-(2-furfuryl) propanoïque (FAP)	67
I.2	Caractérisation des monomères réactifs alcools	68
I.2.a	Glycérol (Gly).....	68
I.2.b	Le penta-érythritol éthoxylate (tétra-alcool)	70
I.3	Synthèse des agents de couplage multi-diène furanne ester.....	71
	II. Résultats et discussions.....	73
II.1	Caractérisations physico-chimiques des agents de couplage	73
	multi-diène furanne ester	
II.1.a	Structures chimiques des agents de couplage multi-diènes	73
	furanne ester	

II.1. b Caractérisations des agents de couplage multi diènes furanne ester	75
II.1.b.1 Caractérisations par l'IR-TF.....	75
II.1.b.2 Caractérisations par RMN- ¹ H.....	76
II.1.b.3 Caractérisation par l'analyse thermogravimétrique (ATG)	79
II.1.b.4 Caractérisations par la DSC.....	80
II.4 Conclusion.....	81
Chapitre 3 : Synthèse et caractérisations des agents de couplage acides multi-fonctionnels (diénophiles ouverts) et de la tri- maléimide diénophile (diénophile fermé)	82
Introduction.....	83
Partie expérimentale.....	83
I. Synthèse des pré-polymères acides multi-diénophiles (diénophiles ouverts)	83
I.1. Caractérisations des monomères réactifs multi-amines	83
I.1.a Polyéther amine (PEA)	83
I.1.b Amino-éthyl pipérazine (AEP)	85
I.1.c Hexaméthylène diamine (HMDA)	87
I.1.d Tri-éthylène tétra-amine (TETA)	88
I.2 Caractérisations du monomère diénophile : anhydride maléique (AM)	90
I.3 Caractérisations du monomère réactif : Le poly (oxypropylène) tri-amine [Jeffamine T-3000]	91
I.4 Caractérisations de la diglycidyl éther du Bisphénol A (DGEBA)	94
II. Synthèse des acides multi-diénophiles.....	96
II.1 Mode opératoire	96
III. Synthèse de l'agent de couplage tri-maléimide diénophile (diénophile fermé)	97
Résultats et discussions.....	100
I. Structures chimiques des différents acides multi-diénophiles	100

II. Caractérisations des acides multi-diénoophiles	100
II.1 Caractérisations par l'IR-TF.....	100
II.2 Caractérisations par RMN- ¹ H	102
II.3 Caractérisations par la DSC	105
II.4 Caractérisations par l'ATG.....	106
III Conclusion.....	107
IV Caractérisations de l'agent de couplage tri-maléimide diénoophile	107
IV.1 Caractérisations par l'IR-TF.....	107
IV.2 Caractérisation par la RMN- ¹ H	108
IV.3 Caractérisation par la DSC	110
IV.4 Caractérisation par l'analyse thermogravimétrique (ATG)	111
IV.5 Caractérisation par la chromatographie SEC	112
Chapitre 4 : Synthèse et caractérisations des pré-polymères	113
multi-diène furanne	
Introduction.....	114
Partie expérimentale.....	114
I. Caractérisations des réactifs utilisés	114
I.1 Caractérisations des monomères époxydes.....	114
I.1.b Le Phényl glycidyl éther(PGE).....	114
I.2 Caractérisations du monomère furfuryl amine (FAM).....	116
II. Synthèse des pré-polymères multi-diènes furanne	118
II.1 Synthèse des pré-polymères multi-diène furanne	118
Mode opératoire.....	118
Résultats et discussions.....	120
1. Structures chimiques des différents multi-diènes furanne	120
2. Caractérisations des différents multi-diènes furanne	120
2. a Caractérisations par l'IR-TF.....	120
2. b Caractérisations par la RMN- ¹ H	121
2. c. Caractérisation par la chromatographie d'exclusion stérique.....	123
(SEC)	

2. d. Caractérisations par l'analyse thermogravimétrie (ATG)	124
2. e. Caractérisations par la DSC	125
3. Conclusion.....	126
Chapitre 5 : Synthèse et caractérisations des réseaux	128
thermosensibles synthétisés par la réaction de DA entre pré-	
polymères multi-diène furanne et agent de couplage tri-	
maléimide diénophile	
Introduction.....	129
Partie expérimentale.....	129
I Synthèse des réseaux formés par la réaction de DA entre les agents	129
de couplage multi-diène furanne ester et la tri-maléimide diénophile	
I.1 Synthèse et mode opératoire	129
II. Synthèse des réseaux thermosensibles formés par la réaction de	130
DA entre la tri-maléimide diénophile et des pré-polymères multi-	
diènes furanne.	
II.1 Synthèse et mode opératoire.....	130
II.2 Etudes rhéologiques	130
II.2.a Etude des modules de conservation et de perte (G' et G'')	130
Mode opératoire.....	130
II.2.b Calcul de M_c d'un réseau par gonflement.....	131
b1 Détermination de la fraction d'insoluble dans le polymère	131
b2 Détermination du degré du gonflement.....	131
Résultats et discussions.....	133
I. Caractérisations des réseaux formés par la réaction de DA entre les	
agents de couplage multi-diène furanne ester et la tri-maléimide	
diénophile.	133
I.1 Tests de solubilité	
I.2 Caractérisations par l'IR-TF	134
I.3 Caractérisations par la DSC	135
I.4 Caractérisations par l'ATG.....	136

II Caractérisations des réseaux thermosensibles formés par la réaction de DA entre la tri-maléimide diénophile et des pré-polymères multi-diènes furanne.	137
II.1 Caractérisations par l'IR-TF.....	137
II.2 Caractérisations par l'analyse thermogravimétrique (ATG)	138
II.3 Caractérisations par la DSC	139
II.4 Tests de solubilité	140
II.5. Tests de gonflement.....	141
III. Caractérisations rhéologiques des réseaux formés par la réaction de DA entre la tri-maléimide diénophile et des pré-polymères multi-diènes furanne	142
III.1 Introduction.....	142
III.2 Interprétations de résultats.....	143
IV. Conclusion.....	149
Références bibliographiques.....	150
Techniques de caractérisation.....	162
Conclusion générale.....	164

Introduction générale

Pour des raisons d'environnement, les chercheurs se trouvent confrontés à des axes de recherches qui leur permettent de développer des systèmes de polymères capables d'une part d'être recyclables à la fin de leur cycle de vie et d'autre part de subir plusieurs cycles de vie. Les résines époxydes sont largement utilisées dans diverses applications telles que les adhésifs, les domaines médicaux et électroniques, dans l'aéronautique et l'aérospatiale avec des formulations de type composites à base époxyde. Pour ces résines époxydes, le problème reste dans leur difficulté à être recyclées en raison de leur forme réticulée. De plus, l'élimination des déchets de résines époxydes est actuellement, majoritairement, l'enfouissement.

Plusieurs technologies ont émergé pour trouver des solutions permettant l'élimination ou le recyclage des systèmes à base époxyde. Par exemple, Zhang et al [1] suggèrent la dépolymérisation catalytique hygrothermique d'une résine époxy/amine.

Luciagnano et al [2] ont étudié le recyclage sous forme de mousses de résine époxy-polyester. Parmi ces méthodes, l'une concerne la réticulation/déréticulation de polymères utilisant des réactions dynamiques tels que la réaction de Diels-Alder.

Les réactions de Diels-Alder (DA) sont connues pour leur thermo-réversibilité. A basse température, le diène et les fonctions réactives diénophile réagissent ensemble par la réaction de (DA) pour donner l'adduit, en général les deux formes endo ou exo qui se dissocient par l'intermédiaire de la réaction de rétro Diels-Alder (rDA) à une température plus élevée. Après dissociation, les pré-polymères diène et diénophile sont régénérés. Dans le cas de petites molécules, la température de (rDA) dépend des structures diène et diénophile, ainsi que de l'état physique et de la forme de l'adduit formé et du milieu réactionnel [3].

Au cours de ces dernières vingt années, les réactions de DA et rDA, et grâce à leur réversibilité, connaissent une attraction croissante dans le domaine des polymères.

Divers polymères avec différentes structures tels que les polymères linéaires, les dendrimères ont été utilisés pour l'élaboration des polymères réticulés, et plus récemment dans la fabrication d'hydrogels.

En général, différentes voies ont été suivies pour la synthèse de matériaux réticulés en utilisant la réaction de DA. Toutefois, et au mieux de notre connaissance, il n'existe aucune trace ni sur l'analyse rhéologique systématique d'une résine époxyde thermoréversible réticulée, ni sur l'effet de la fonctionnalité réactive sur les propriétés du réseau, les propriétés thermiques ainsi que seuls des effets structurels.

Le but de cette thèse est d'élaborer des réseaux réticulés thermoréversibles à base époxy-amine en utilisant des réactions de Diels-Alder.

La thèse est composée de cinq chapitres dont le premier est consacré à la partie bibliographique. Celle-ci résume une partie des travaux réalisés sur la synthèse d'adduits et expose les différentes conditions utilisées pour aboutir à la synthèse, ainsi que les différentes méthodes d'analyse pour la caractérisation de ces adduits.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse et caractérisations des pré-polymères diène à partir de la réaction entre des acides furoïques et des multi-alcools tels que le glycérol sous des conditions opératoires bien définies.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse et caractérisations d'agents de couplage diénophile qui sont des pré-polymères acides multi-fonctionnels (diénophiles ouverts). Ces composés ont été réalisés par la réaction de l'anhydride maléique avec une résine époxyde/ amine (DGEBA + une multi-amine) selon le choix des coefficients stœchiométriques et sous conditions opératoires bien définies.

La synthèse de l'agent de couplage tri-maleimide diénophile a été réalisée par la réaction de copolymérisation entre le poly (oxypropylène) tri-amine (Jeffamine T-3000) avec de l'anhydride maléique en référence à la méthode de G. Kossmehl et al [4].

Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse et caractérisations de pré-polymères multi-diène furane. Ceux-ci ont été réalisés par la réaction de copolymérisation entre les fonctions époxydes de la DGEBA et la phényl diglycidyl éther (PGE) avec la fonction amine de la furfurylamine (FAM) en proportions molaires.

Enfin, dans le cinquième et dernier chapitre, la synthèse de réseaux thermoréversibles obtenus par la réaction de Diels-Alder entre les pré-polymères diène et la tri-maléimide diénophile sera présentée. La thermo-réversibilité des réseaux sera étudiée par diverses techniques telles que les propriétés rhéologiques.

Liste des abréviations

AEP.....	Aminoéthyl pipérazine
AF.....	Acide furoïque
AM.....	Anhydride maléique
DCC.....	N, N'-dicyclohexylcarbodiimide
DGEBA.....	Diglycidyl éther du Bisphénol A
DMF.....	Diméthyl formamide
FAM.....	Furfuryl amine
FAP.....	Acide 3(2-furfuryl) propanoïque
Gly.....	Glycérol
HMDA.....	Hexaméthylène diamine
Jeffamine T-3000.....	Poly (oxypropylène) tri-amine
Mi.....	Maléimide
PEA.....	Polyéther amine
Penta-époxyde.....	Résine de l'huile de soja
PGE.....	Phényl glycidyl éther
Tétra-alcool.....	Penta-érythritol éthoxylate
TETA.....	Tri-éthylène tétra-amine
Tri-époxyde.....	Triméthylol propane triglycidyl éther

CHAPITRE 1
RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I. Réactions de Diels-Alder en chimie organique

I.1. Définition de la réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels – Alder (DA) reste une des réactions de synthèse organique les plus étudiées [5-37]. Cette réaction a été réalisée pour la première fois en 1928 par Otto Diels et Kurt Alder [38] à partir du cyclopentadiène et du furanne ou de l'anhydride maléique, et c'est grâce à cette découverte qu'ils obtinrent le prix Nobel de chimie en 1950.

La réaction de DA est l'addition 1,4 d'une molécule de type diène-1,3 conjuguée à une molécule diénophile ou philodiène (alcène substitué) comme représentée sur le schéma 1. Le composé formé est cyclique, c'est donc une cycloaddition. Elle est appelée cycloaddition [4+2], car elle nécessite la combinaison d'un système à quatre électrons (le diène-1, 3) et d'un système à deux électrons (le philodiène).

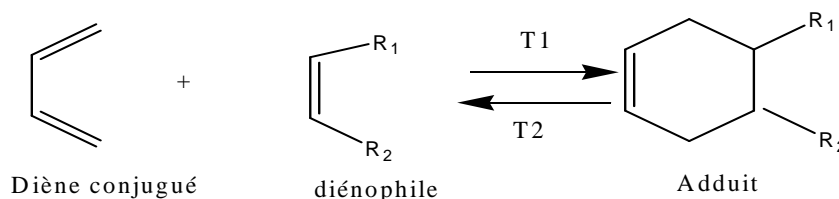


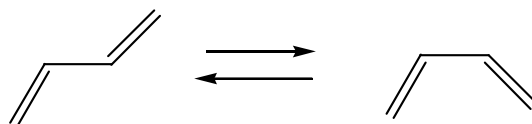
Schéma 1 : Réaction de Diels-Alder entre un diène et un diénophile

Sous l'effet de la température, certaines réactions de Diels-Alder sont réversibles, la réaction de dissociation de l'adduit est appelée rétro-Diels-Alder (rDA). La cycloréversion est obtenue lorsque les réactifs sont très stables. Dans le cas où les réactifs ne sont pas obtenus, la cycloréversion s'accompagne alors d'une décomposition ou d'une transformation [39,40].

I. 2. Les réactifs de la réaction de Diels-Alder

I. 2.a. Le diène

Ce composé possède deux doubles liaisons conjuguées, c'est un système à quatre électrons π . Il ne peut réagir qu'en conformation s-cis, c'est le cas entre autres des diènes cycliques. Cette dernière est essentielle pour obtenir un recouvrement des orbitales entre le diène et le diénophile. La plupart des diènes acycliques (ou à chaîne ouverte) se trouvent sous la forme s-trans, mais la barrière de conversion en s-cis est faible (de l'ordre de 5kcal/mol). Ainsi, les deux conformations s-cis et s-trans sont possibles. Elles sont en équilibre:



Les diènes peuvent être classés en différentes catégories (voir figure 1) car la fonction peut se trouver sur une chaîne ouverte (1), à l'extérieur d'un cycle (2), à l'extérieur et l'intérieur du cycle (3), à l'intérieur du cycle (4) ou entre les deux cycles (5).

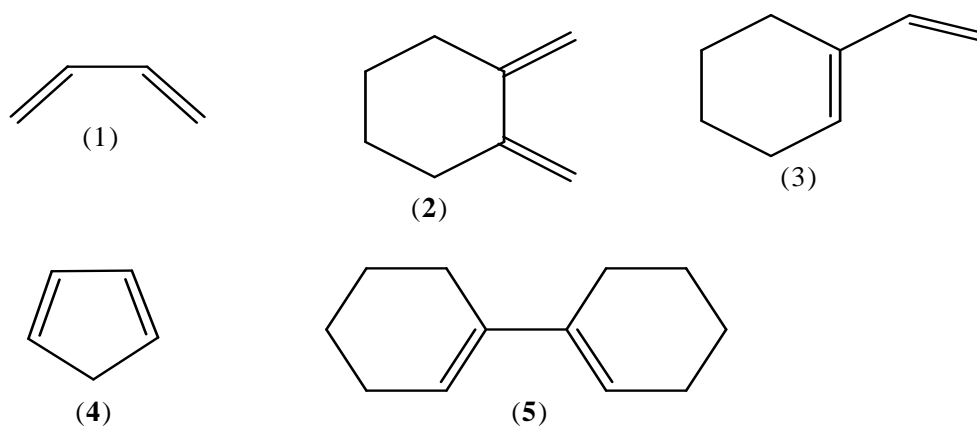


Figure 1 : Les différentes catégories de diènes.

Par contre, les exemples de diènes, représentés sur la figure 2, n'ont aucune réactivité vis-à-vis de la réaction de DA, en raison de leur conformation s-trans.

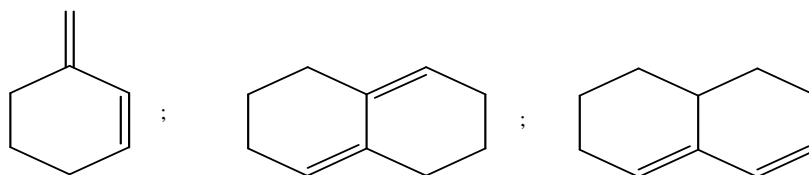


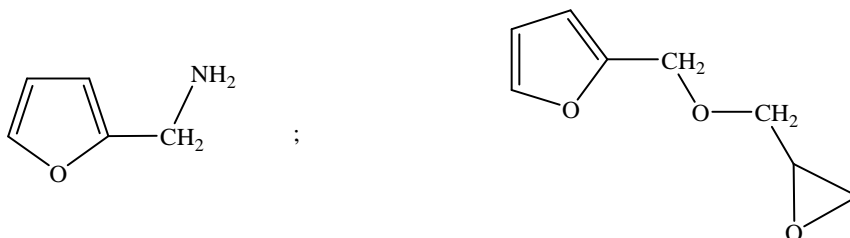
Figure 2 : Exemples de diènes n'ayant aucune réactivité vis-à-vis de la réaction de Diels-Alder.

La réaction de DA est influencée par la nature des substituants portés par le diène. Elle est plus rapide et donne un meilleur rendement dans le cas de substituants donateurs d'électrons (groupes alkyles). D'autre part, l'encombrement stérique a tendance, pour les diènes à chaîne ouverte, à déplacer l'équilibre vers la conformation E de l'isomère.

Certains composés aromatiques comme les composés de type anthracène sont également très réactifs. Par contre, le benzène ne donne aucun résultat en présence de diénophile. Le naphthalène, lui, réagit mais à des températures élevées.

Le groupement furanne est la fonction diène la plus rencontrée parmi les précurseurs de la DA.

En effet, le noyau furanique présente une grande réactivité vis-à-vis de la réaction de DA (due à son caractère diénique fort). La plupart des adduits thermosensibles sont préparés à partir de structures de base : furfurylamine (FAM), furfuryl glycidyl ether (FGE), furfural (FAL) et 5-hydroxy furfural (HFAL). Les deux premiers sont représentés sur la figure 3.



Furfurylamine (FAM)

Furfuryl glycidyl éther (FGE)

Figure 3 : Structures chimiques de la (FAM) et (FGE)

I.2.b. Le diénophile

Ce type de composé possède une liaison π , qui se présente sous la forme soit d'une double liaison soit d'une triple liaison. Les allènes ($C=C=C$) sont également utilisés comme diénophiles.

Les substituants, portés par le diénophile, ont une influence importante sur la réactivité. La réaction est, par exemple, plus rapide dans le cas d'un substituant attracteur d'électrons tels que $-COR$ (un aldéhyde ou une cétone conjuguée), $-COOR$ (un acide ou un ester conjugué), ou $-CN$ (un nitrile conjugué) (figure 4).

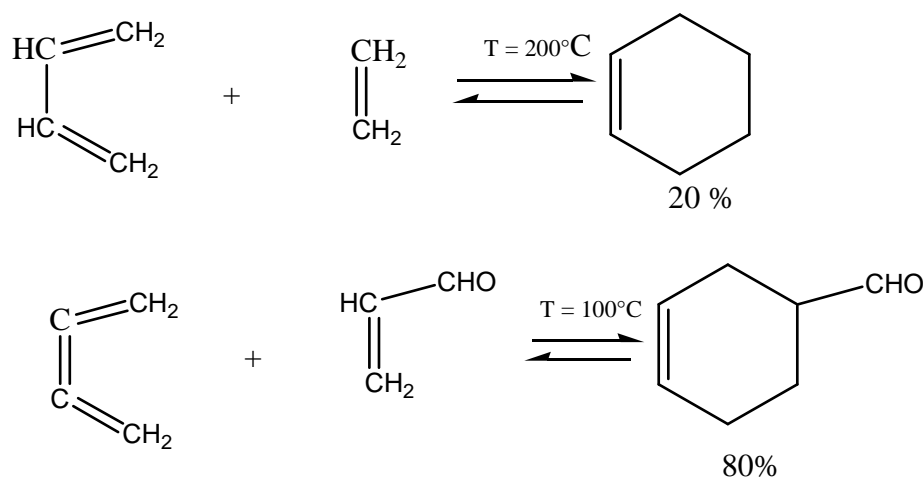


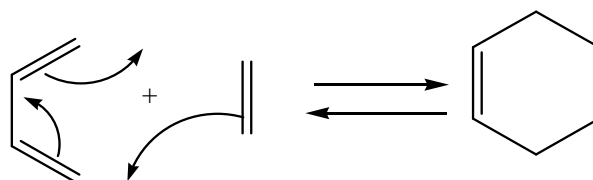
Figure 4 : Effet du substituant, portés par le philodène sur la DA [40]

Les diénophiles les plus utilisés sont l'anhydride maléique, les maléimides et les quinones.

I.3. mécanisme réactionnel

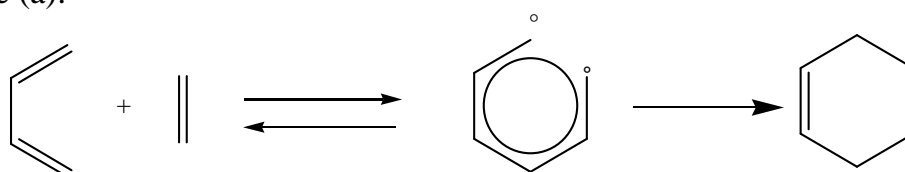
Le mécanisme le plus souvent envisagé pour la réaction de DA est le mécanisme concerté [41-44]. La DA est sous contrôle orbitalaire, et non sous contrôle de charges [45].

Le mécanisme concerté est montré par le schéma suivant :

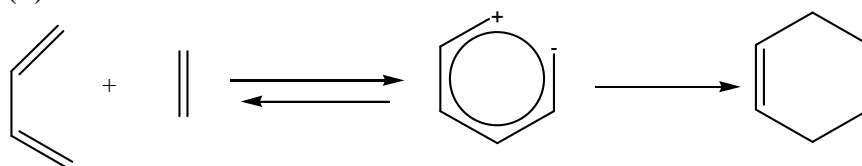


Il existe deux autres mécanismes, le (a) et le (b). Ces deux mécanismes se décomposent en deux étapes, avec la formation d'un intermédiaire qui peut être soit un biradical (mécanisme (a)), soit un zwitterion (mécanisme (b)) :

-Mécanisme (a):



- Mécanisme (b)



En général, la formation des deux liaisons σ a lieu en même temps. C'est pour cette raison que le mécanisme concerté est le plus souvent envisagé. Cependant, le mécanisme en deux étapes ne peut être ignoré.

La figure 5 illustre le mécanisme impliqué dans la réaction de DA et rétro-DA, entre un furanne diène et une maléimide diénophile pour la synthèse d'un cyclo-adduit.

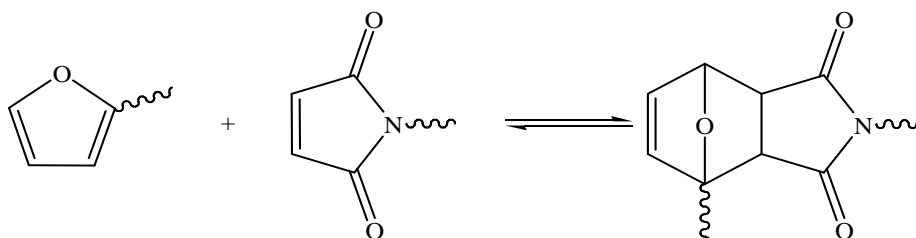


Figure 5 : Réactions de DA et de rétro-DA entre un diène (le furanne) et un diénophile (la maléimide).

I.4. La réactivité de la réaction

La théorie FMO (orbitales moléculaires frontières) est souvent utilisée pour expliquer la réaction et la sélectivité de la réaction. Elle peut être énoncée de la façon suivante :

- les réactions sont seulement permises si la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) d'un réactif et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) de l'autre réactif sont positionnées de manière à ce que les lobes de même signe se recouvrent [46] (figure 6),
- les réactions ont été classées en trois catégories (classe A, classe B, classe C) par Sustmann [47] en fonction des trois arrangements possibles des orbitales moléculaires (figure 6).

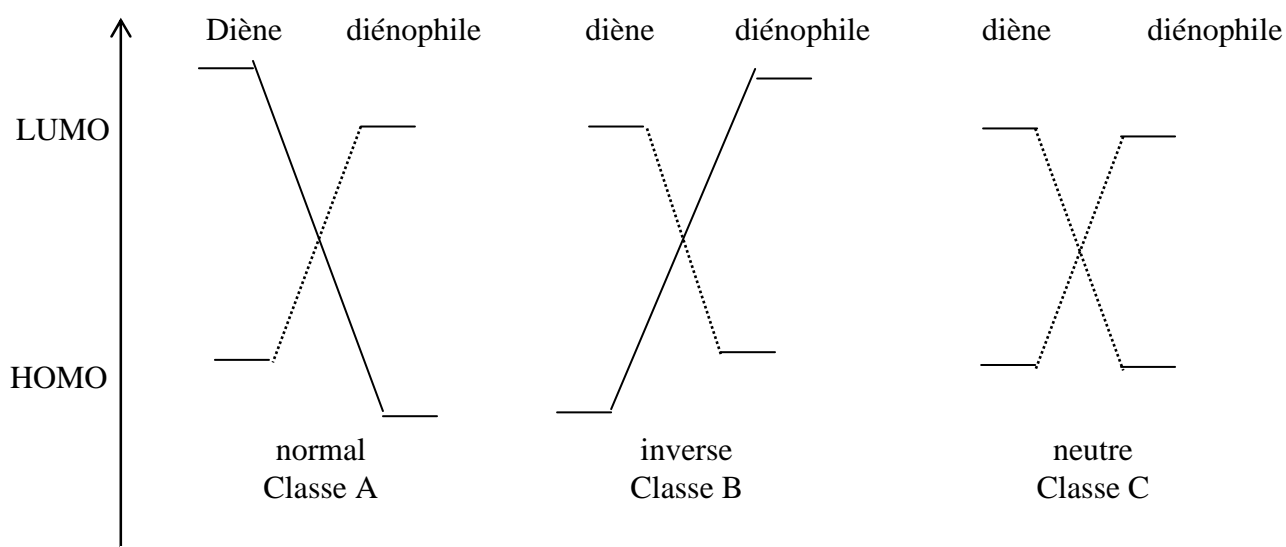


Figure 6 : Les différents arrangements possibles des orbitales moléculaires du diène et du diénophile.

La réactivité dépend de la plus faible énergie de séparation entre les orbitales HOMO et LUMO. Les substituants ont une influence quant à l'abaissement de ces niveaux d'énergie (Figure 7).

Classe A : C'est la réaction la plus rencontrée. Elle est appelée « demande normale en électrons » et a lieu entre l'HOMO du diène et la LUMO du diénophile. Les substituants

donneurs d'électrons pour le diène et attracteurs pour le diénophile accélèrent la réaction. Une réaction à caractère électronique normale est réalisée entre un diène riche en électrons et un diénophile pauvre en électrons.

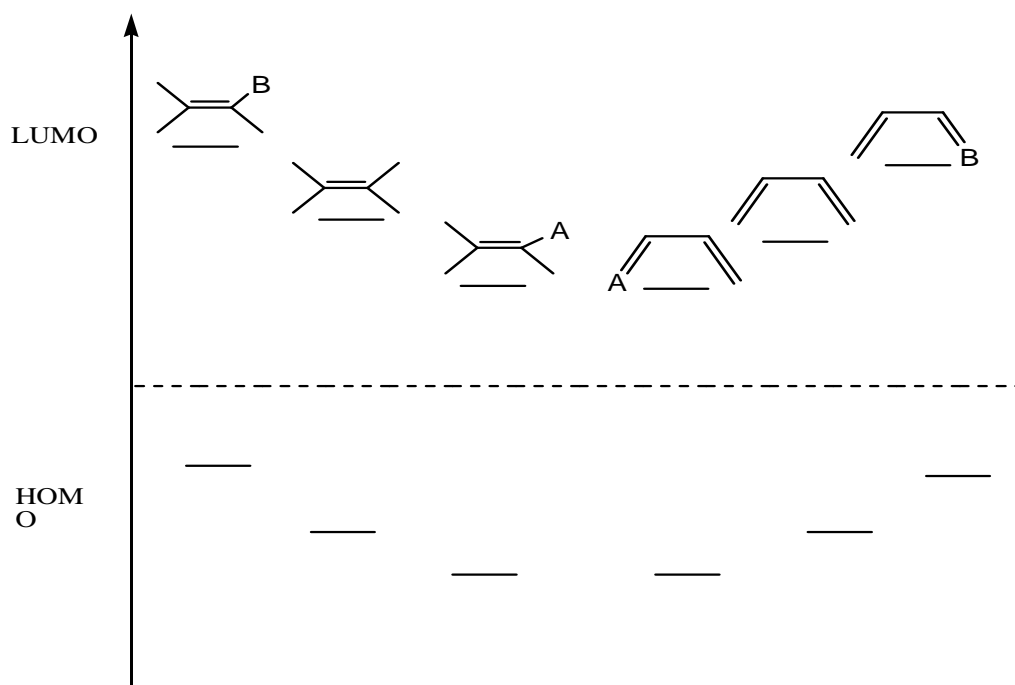


Figure 7 : Influence du substituant sur les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires.

Classe B : La réaction est appelée « demande inverse en électrons » et a lieu entre la LUMO du diène et l'HOMO du diénophile. Les substituants électro attracteurs du diène et électro donneurs du diénophile accélèrent la réaction. Cette classe de réaction est réalisée entre un diène déficitaire en électrons et un diénophile riche en électrons.

Classe C : La réaction est dite « neutre » si les deux types de combinaison sont possibles entre la LUMO et l'HOMO du diène et du diénophile.

I.5. Les facteurs influençant la réactivité

I.5.a. Le solvant

Berson et al. [48] ont montré que le solvant, par sa polarité, a une influence sur la stéréosélectivité de l'adduit. Ils ont même établi que le rapport (endo/exo) augmente avec la polarité du solvant. Mais, la nature du solvant affecte peu le rendement de la réaction [49,50]. Quant à Goussé et al. [51], ils ont montré l'effet de la polarité des solvants utilisés dans la synthèse de l'adduit, par la réaction de DA, entre le 2-méthyl furanne et la phénylmaléimide, à température ambiante pendant 7 jours (tableau 1 et schéma 2).

Tableau 1: Différentes conformations correspondant à des adduits obtenus avec différents solvants [51]

Adduit	Solvant utilisé	Moment dipolaire	Conformation de l'adduit obtenu
1	Ether	1.14	Endo+exo
2	THF	1.40	Endo
3	Dichlorométhane	1.50	Endo
4	Acétone	2.72	Endo

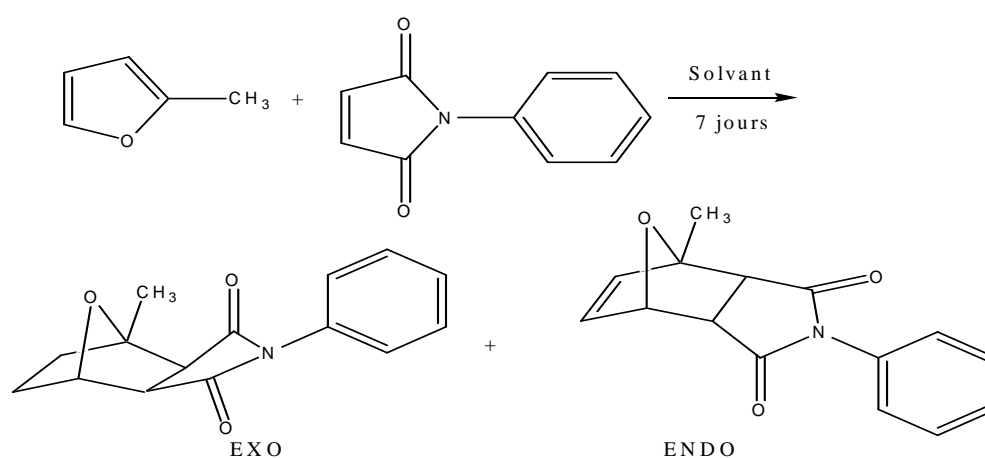


Schéma 2 : Adduit synthétisé à partir du (furanne et de la phénylmaléimide) [51].

Breslow et al. [52] ont utilisé l'eau comme solvant de la réaction de DA. Les travaux ont montré un accroissement considérable de la vitesse de réaction et une influence de l'eau sur la sélectivité de la réaction, avec une augmentation importante du rapport endo/exo.

I.5.b. Le catalyseur

L'effet d'un catalyseur peut être expliqué par la théorie de la frontière des orbitales moléculaires. Il introduit une diminution de la différence d'énergie de séparation entre les orbitales frontières. Les catalyseurs agissent non seulement sur la vitesse de réaction mais également sur la stéréochimie des adduits résultants.

Les acides de Lewis (ZnCl_2 , AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4) sont les plus employés dans ce type de réaction. Les complexes de métaux de transition tels que le fer ou les lanthanides de type europium ou ytterbium sont employés également comme catalyseurs [53]. D'autres types de catalyseurs ont été testés avec succès tels que les argiles et les zéolites [54]. En effet, Avalos et al. [55] ont réalisé la synthèse d'un mono-adduit à partir de la réaction de DA entre le furanne et le diénophile méthyl vinyl cétone (schéma 3), en utilisant la montmorillonite K10 comme catalyseur, à différentes températures et à différents temps de réaction. A une température de -30°C et au bout de 6 heures, le rendement des conformations des adduits obtenus devient plus intéressant [53]. Le tableau 2 rassemble les conditions de synthèse et les divers rendements obtenus au cours de cette synthèse.

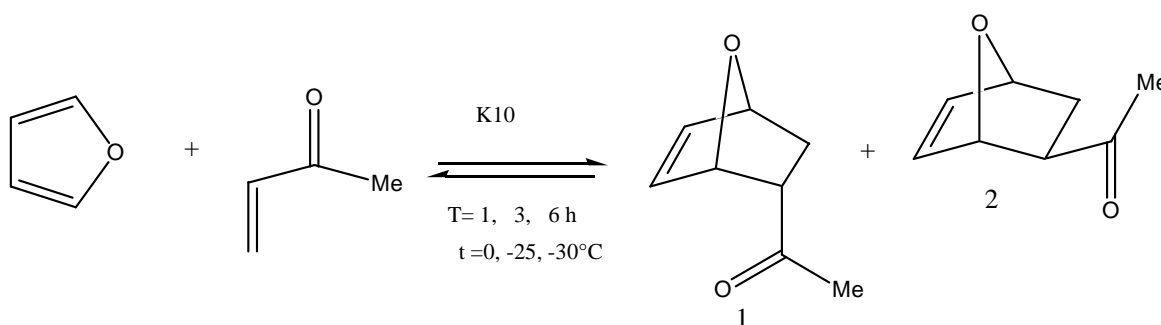


Schéma 3 : Réaction de DA entre le furanne et le diénophile méthyl vinyl cétone [55].

Tableau 2 : Conditions de synthèse de la réaction de DA entre le furanne et le diénophile méthyl vinyl cétone [55]

Température (°C)	temps (h)	Rendement (%)	
		1	2
0	1	5	16
-25	3	13	19
-30	6	38	34

Diatzner et al. [56] ont utilisé le même catalyseur pour la synthèse de différents adduits à partir de la réaction de DA entre le 2,3-diméthyl, 1,3-butadiène et le benzaldéhyde substitué (schéma 4).

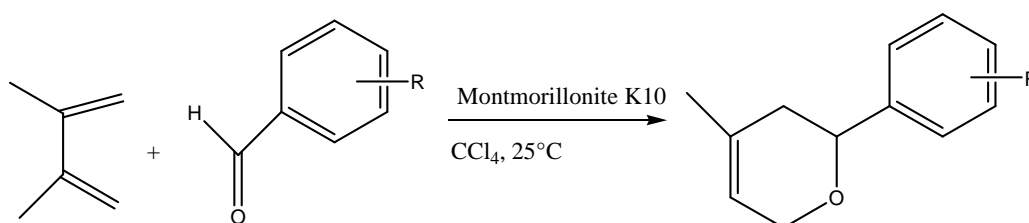


Schéma 4 : Réaction de Diels-Alder entre le 2,3 diméthyl, 1,3- butadiène et le benzaldéhyde substitué [56].

Les meilleurs taux de conversion obtenus correspondent aux adduits synthétisés à partir de benzaldéhydes substitués avec des groupements électro-négatifs en position ortho, en particulier l'O-anisaldéhyde (Tableau 3) [56].

Tableau 3 : Effets des groupements substitués au benzaldéhyde sur le taux de conversion [56]

Essai	Aldéhyde (diénophile)	Temps (min)	Conversion (%)
1	O-anisaldéhyde	60	81
2	O-fluorobenzaldéhyde	30	49
3	O-bromobenzaldéhyde	60	68
4	O-nitrobenzaldéhyde	60	75
5	p-anisaldéhyde	60	1
6	p-nitrobenzaldéhyde	45	56

Par la suite, l'o-anisaldéhyde a été choisie comme diénophile pour réagir avec le diène initial en faisant varier la quantité de catalyseur. Il a été observé que le taux de conversion de l'adduit augmentait avec la quantité de catalyseur utilisée (Tableau 4) [56].

Tableau 4 : Effet de la quantité de catalyseur sur le taux de conversion de l'adduit obtenu [56].

Essai	% massique [masse (catalyseur) / masse (aldéhyde)]	Conversion(%)
1	0.2	10
2	0.4	14
3	1.0	23
4	1.2	34
5	1.4	72
6	1.6	73
7	1.8	79
8	2.0	81

I.5.c. La pression

Les hautes pressions n'ont pas d'influence sur la vitesse de la réaction mais présentent plusieurs intérêts [57]. En effet, elles permettent la réaction entre des diènes et diénophiles faiblement réactifs et améliorent le rendement de la réaction par déplacement de l'équilibre vers le produit. Comme elles permettent également des réactions à basses températures, notamment pour un couple diène et diénophile thermosensible.

Lomberget et al [58] ont étudié la réaction de cycloaddition de Diels-Alder du 1-benzylidène, 2-méthylène cyclohexane-3 substitué avec plusieurs diénophiles. L'utilisation de diénophiles très réactifs a permis la formation des structures polycycliques avec de bons rendements (Tableau 5).

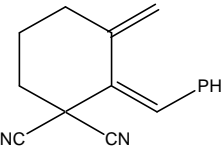
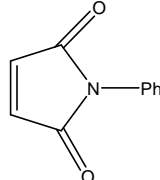
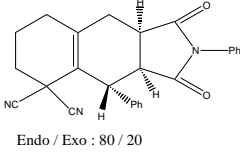
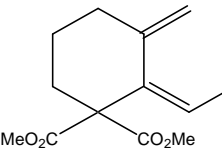
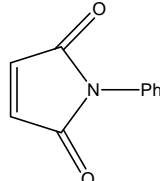
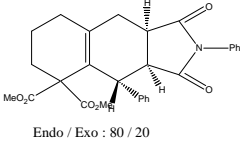
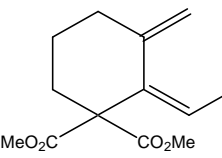
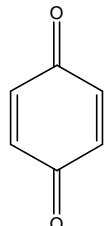
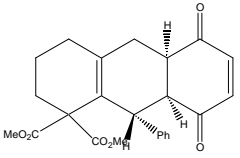
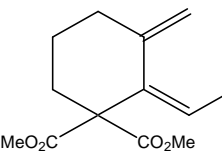
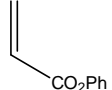
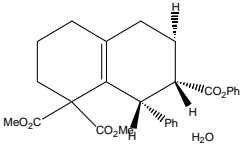
Tableau 5 : Conditions de synthèse des cyclo-adduits avec des diénophiles très réactifs [58]

Essai	Diène	Diénophile	Conditions de réaction (h)	Adduit	Rendement (%)
1			Toluène, reflux, 6h		88
2			Toluène, reflux, 6h		89
3			Toluène, reflux, 6h		100
4			CH ₂ Cl ₂ , T _{amb} , 6h		82

Par contre, à une pression de 16 Kbar et une température de 50°C, des adduits ont pu être formés avec des diénophiles moins réactifs (Tableau 6). De plus, les substituants diènes les plus donneurs favorisent la réaction de DA et donnent les meilleurs rendements.

Tableau 6 : Synthèse des cycloadduits avec des diénophiles de faible réactivité à

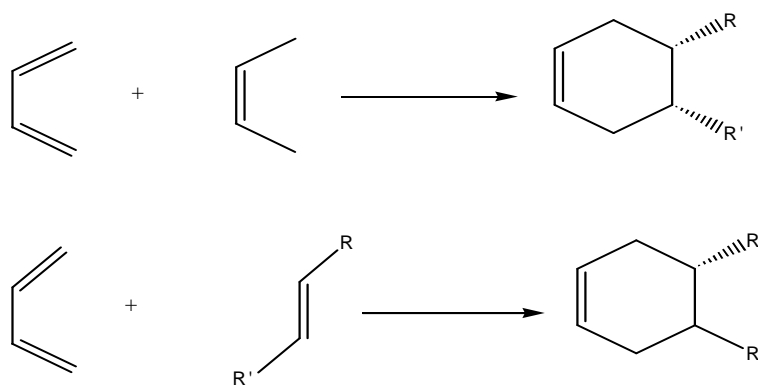
P= 16 Kbar , T=50°C [58].

Essai	Diène	Diénophile	Temps(h)	Adduit	Rendement(%)
1			60	 Endo / Exo : 80 / 20	81
2			65	 Endo / Exo : 80 / 20	83
3			110	 Endo / Exo : 100 / 00	69
4			90	 Endo / Exo : 40 / 60	70

I.6. Stéréochimie

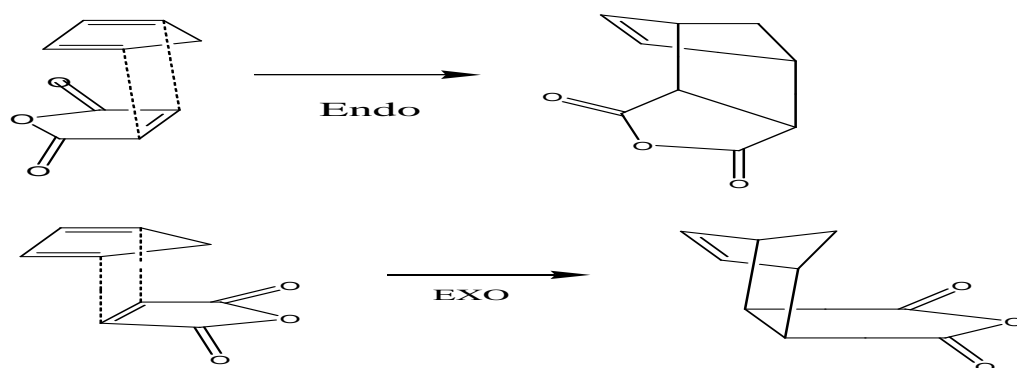
La réaction de DA est une réaction stéréospécifique car elle requiert l'arrangement cis du diène avec conservation de la stéréochimie des réactifs. Elle est prédite par deux règles :

1. Règle cis : la stéréochimie des substituants du diène et du diénophile est maintenue dans le produit de cycloaddition :



Cette observation a été faite pour la première fois, en 1937, par Alder et Stein [59].

2. Règle de l'endo : le diène et le diénophile se placent en plans parallèles, de manière à obtenir un état de transition stable avec le maximum de recouvrement possible. La conformation est généralement endo. La conformation exo peut avoir lieu ainsi qu'un mélange des deux conformères, dont les proportions sont indépendantes des solvants, des catalyseurs et de la pression utilisée [48, 60].



Les isomères sont identifiés par leurs différents points de fusion ainsi que par la RMN [60]. La nature du produit, qui est l'isomère exo ou endo ou encore un mélange des deux, est liée aux conditions expérimentales utilisées (schéma 5).

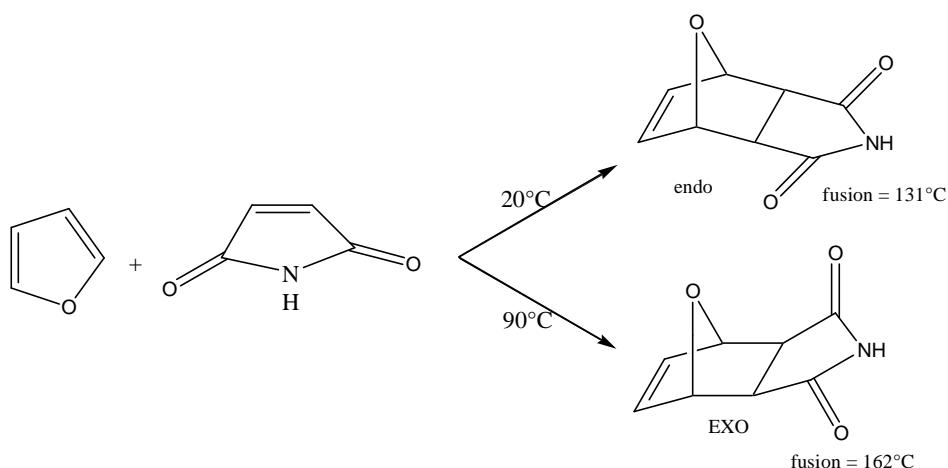
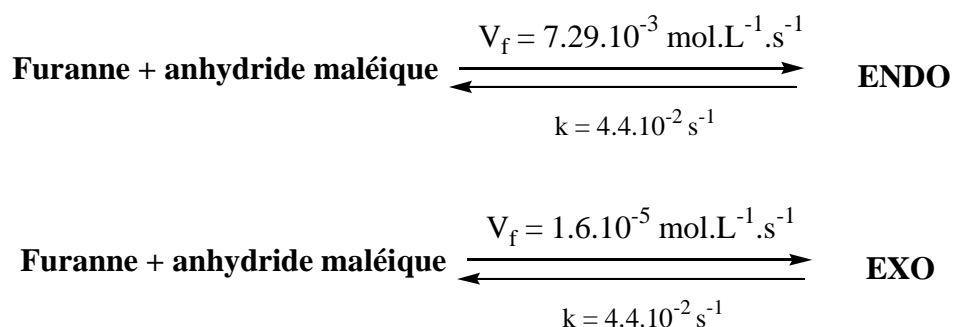


Schéma 5 : Réaction de cycloaddition Diels-Alder à partir du furanne et de l'anhydride maléique à différentes températures [60]

Les travaux de Soloveva et al. [61] ont permis de déduire que la vitesse de formation V_f de l'isomère endo est 500 fois plus rapide que celle de l'exo.



Où k est la constante de vitesse.

On dit souvent que l'isomère endo est cinétiquement stable, tandis que l'isomère exo est thermodynamiquement stable.

II. Réactions de rétro Diels-Alder (rDA)

La réaction de rétro Diels-Alder permet de retrouver les réactifs initiaux : diènes et diénophiles [62] (figure 8).

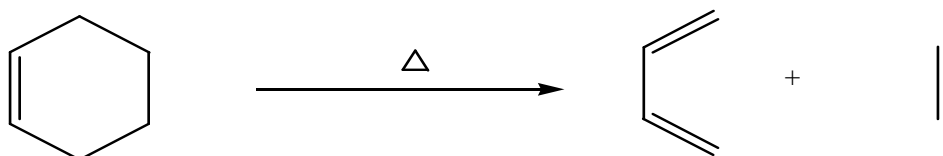


Figure 8 : Dissociation de l'adduit

Elle se produit sous l'effet d'une augmentation de température, et les deux espèces réactives obtenues (réactifs initiaux) peuvent se recombinaer, lors du refroidissement du milieu pour redonner l'adduit.

Les études sur la rétro Diels-Alder sont moins nombreuses que celles publiées sur la réaction de Diels-Alder, mais elles ont fait l'objet de plusieurs travaux [63].

Chung et al. [64] ont réalisé une étude approfondie sur plus de 40 adduits synthétisés à partir de l'anthracène substitué avec un diénophile substitué, dans le diphenyl éther. L'analyse des adduits nous informe sur l'influence des substituants R' du diène et R du diénophile sur la réaction de DA (schéma 6).

La présence de substituants électrodonneurs du diène augmente le rendement et la vitesse de réaction de DA. Des substituants électro-attracteurs sur le diénophile augmentent la vitesse de réaction, d'autant plus que ceux-ci sont conjugués. Généralement, l'encombrement stérique empêche la réaction de se dérouler.

La réaction de rDA se déroule à haute température.

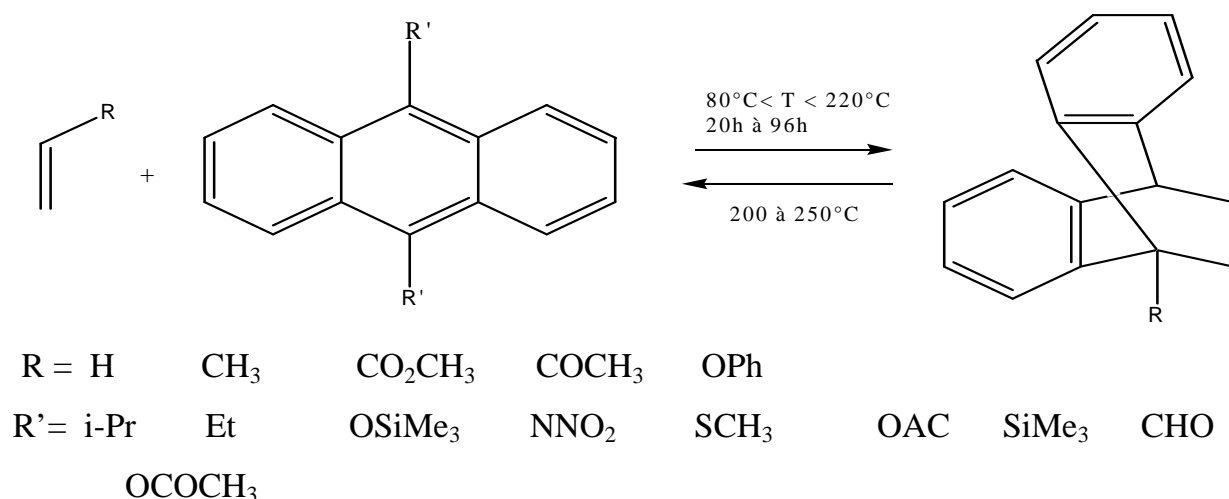


Schéma 6 : Exemples d'adduits étudiés en fonction des substituants [64].

Paquette [65] a donné un ordre de réactivité de la réaction de rDA suivant le type de réactifs diènes avec les pré-polymères diénophiles éthyléniques:

Furanne > pyrrole > benzène > naphtalène > fulvène > cyclopentadiène > anthracène > butadiène.

Avec le cyclopentadiène, la réaction de rDA n'est possible que si la double liaison du diénophile a une structure aromatique [65].

D'après Jegat et al. [3], la réaction de rDA, des systèmes basés sur le couple (alcool furfurylique/phénylmaléimide), intervient à plus basse température quand l'adduit est solubilisé dans une matrice polymère ou en solution à condition qu'il ne soit pas greffé au polymère.

La température de rDA de l'adduit pur correspond à celle de la fusion des adduits et les températures des réactions de rDA sont au-delà de 100°C [66-69].

Zhang et al [70] ont étudié la rDA de l'adduit synthétisé à partir du couple, polycétone-furanne/bismaléimide (Schéma 7), en dissolvant l'adduit dans le (DMSO) à 150°C, pendant 5 minutes. Le mélange DMSO-adduit est ensuite refroidi dans l'eau glacée et, le produit est immédiatement analysé par RMN-¹H.

R=CH₃ ou H

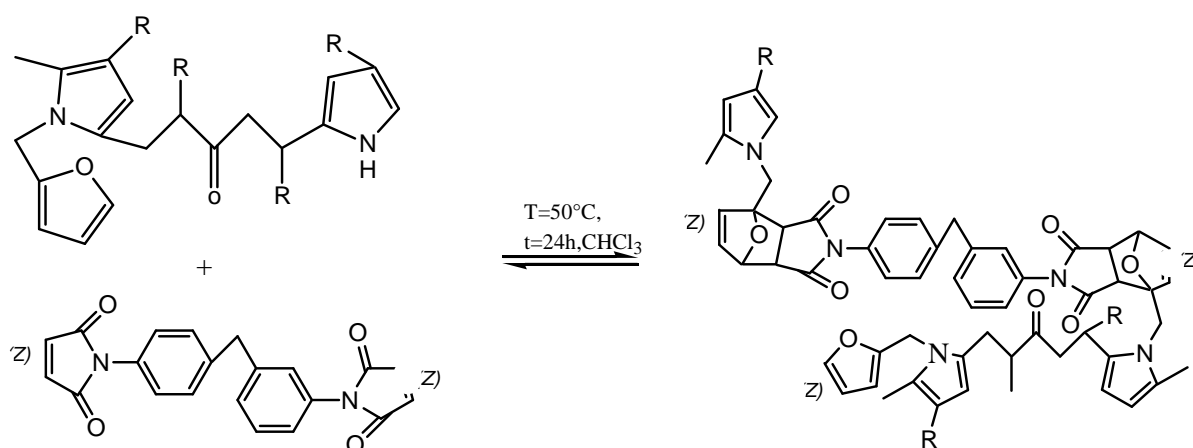


Schéma 7 : Adduit de type (polycétone-furanne/bismaléimide) [70]

Lee et al. [71] ont montré que la réaction de rDA de l'adduit formé entre le furanne et l'anhydride maléique se produit plus rapidement avec l'isomère endo que l'exo qui est thermodynamiquement plus stable.

Quant à Tobia et al. [72], ils ont montré que les adduits formés à partir des maléimides sont plus stables que ceux formés à partir de l'anhydride maléique. Ils ont prouvé que les substituants présents sur le diénophile maléimide pour la synthèse d'adduits de type furanne/maléimide, dans l'acétonitrile, augmentent la vitesse et le rendement de la rDA.

Les températures de la rDA dépendent largement des pré-polymères diènes et diénophiles utilisés dans la synthèse des adduits. Elles sont comprises entre 50 et 250°C. Ces températures sont plus élevées pour les adduits synthétisés à partir des pré-polymères anthracène.

Le type isomère de l'adduit ainsi que la nature des substituants ont une influence sur la température de la rDA et sur le rendement.

III. Applications des réactions de Diels-Alder (DA) et rétro-Diels-Alder (rDA) à la synthèse des polymères

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit les conditions opératoires ainsi que les facteurs influençant la synthèse d'adduits simples à partir des réactifs diènes et diénophiles. Nous allons élargir, dans ce qui va suivre, la description à des pré-polymères multifonctionnels, notamment la synthèse d'adduits à partir des pré-polymères multidènes avec des pré-polymères bis-maléimides.

Il faut tenir compte du fait que la plupart des études faites sur l'application des réactions de DA et rDA aux polymères, sont d'abord menées sur des molécules modèles. Les couples pré-polymères diènes et diénophiles modèles les plus utilisés sont des dérivés (anthracène/maléimide) et particulièrement (furanne/maléimide).

III.1.Synthèse des adduits à partir du couple (furanne/maléimide)

La plupart des adduits synthétisés, que ce soit en solution ou en masse, sont de type (furanne/maléimide).

III.1.1. Mono-adduit

Ce sont des adduits synthétisés à partir du couple (furanne/maléimide) monofonctionnel. Ils sont simples, porteurs de groupes alkyle, phényl ou éther.

Goussé et al. [73] ont synthétisé et étudié successivement 2 mono-adduits à partir du 2-méthyl furanne et de l' α -chloroxylène, modifié par estérification, d'une part et du N-phényl-maléimide d'autre part. La synthèse a eu lieu dans le dichlorométhane, à reflux pendant 24 heures (schéma 9). Quant à Gandini et al [73, 74], ils ont réalisé différents mono-adduits sous différentes conditions opératoires (schéma 10, tableau 7).

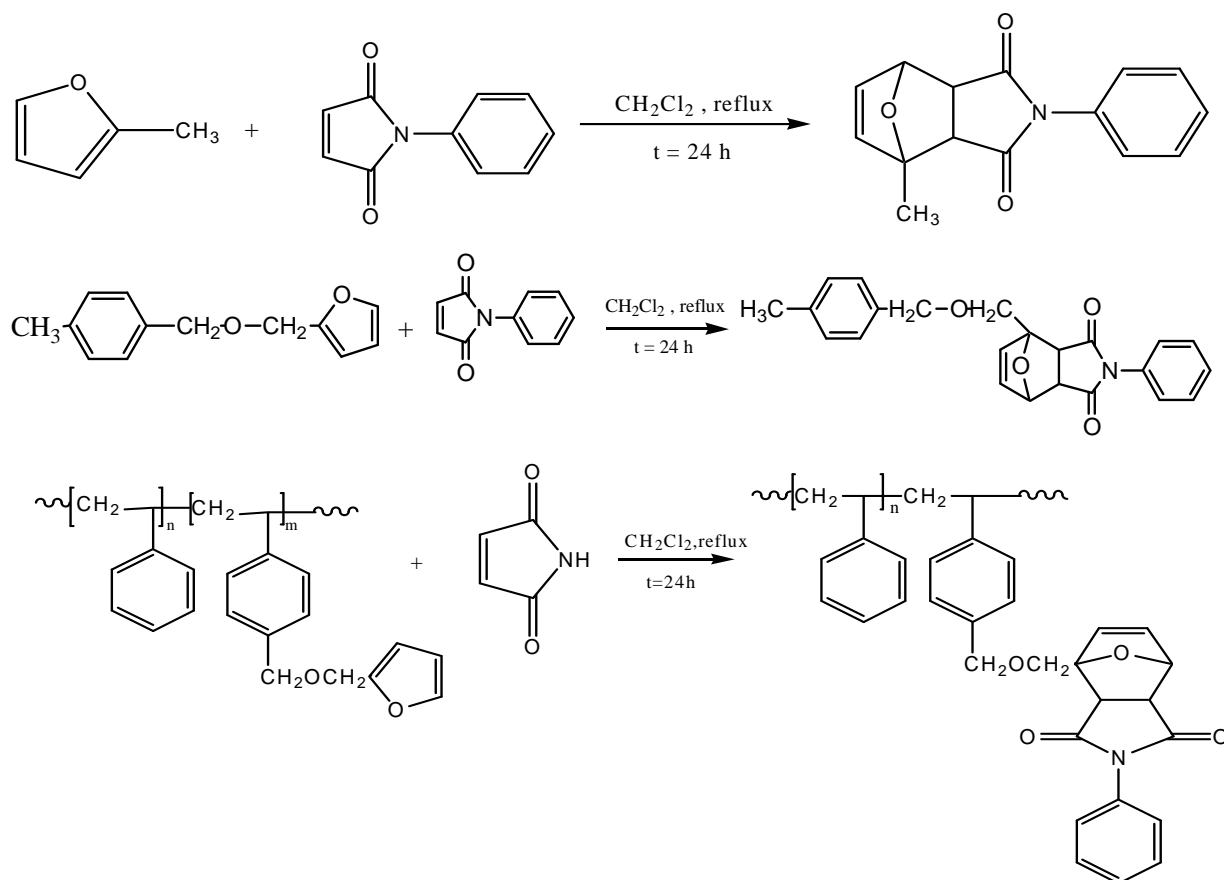


Schéma 8 : Mono-adduits de type (furanne / maléimide) [73]

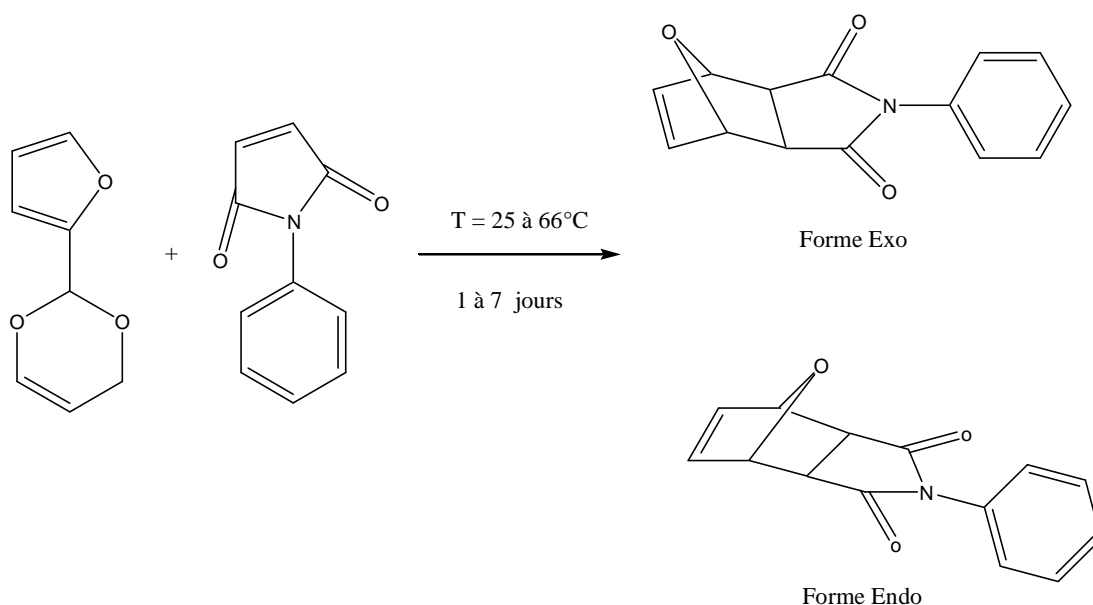


Schéma 9 : Mono-adduits de type furanne/ maleimide [74].

Tableau 7 : Conditions de synthèse et les diverses conformations obtenues [74].

Adduit	Solvant	T (°C)	T (jours)	conformation
1	Et ₂ O	25	7	Endo/exo (2.5/1)
2	CH ₂ Cl ₂	25	7	Endo
3	Acétone	25	7	Endo
4	THF	25	7	Endo
5	THF	66	1	Endo

Comme indiqué dans le tableau 7, la synthèse la plus rapide se déroule à 66°C et en une journée dans le THF. Le pourcentage d'isomère endo formé dépend du solvant utilisé comme nous l'avons indiqué au paragraphe I.5.a.

L'étude cinétique, suivie par UV et RMN-¹H, réalisée sur des molécules modèles semblables montre que les températures optimales sont situées entre 60 et 100°C en présence du solvant [73].

Elhanon et al [75] ont synthétisé un adduit, dans l'acétone, à 55°C et pendant 7 jours. La rDA se fait entre 60 et 95°C (schéma 10). Au-delà de la température de la rDA, les résidus, les diènes et les diénophiles, perdent leurs propriétés tensioactives.

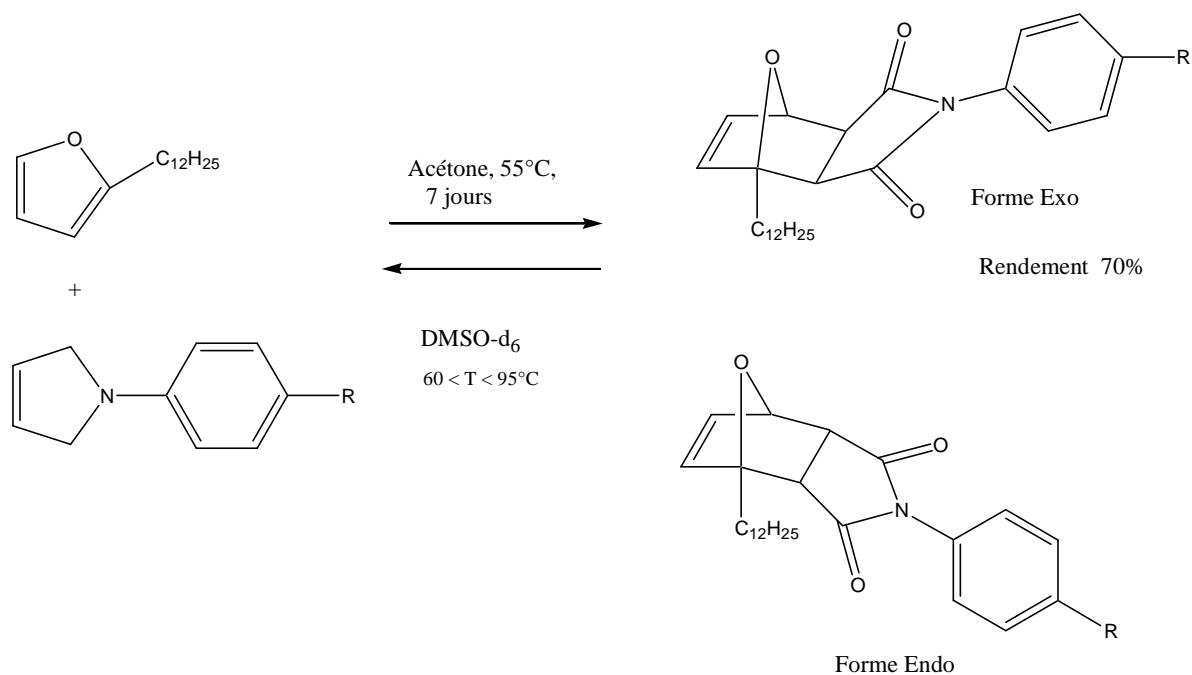


Schéma 10 : Adduit de type (phényl-maléimide/ furanne substitué) [75]

Plusieurs adduits ont été synthétisés en masse. Parmi ceux-ci, on cite les travaux de Jegat et al. [3] sur la synthèse d'un adduit par la DA, entre l'alcool furfurylique et la phényl-maléimide. Dans cette synthèse, Jegat et al. ont étudié l'effet de la température sur les proportions des isomères endo/exo et sur l'isomérisation d'une forme à l'autre, (schéma 11).

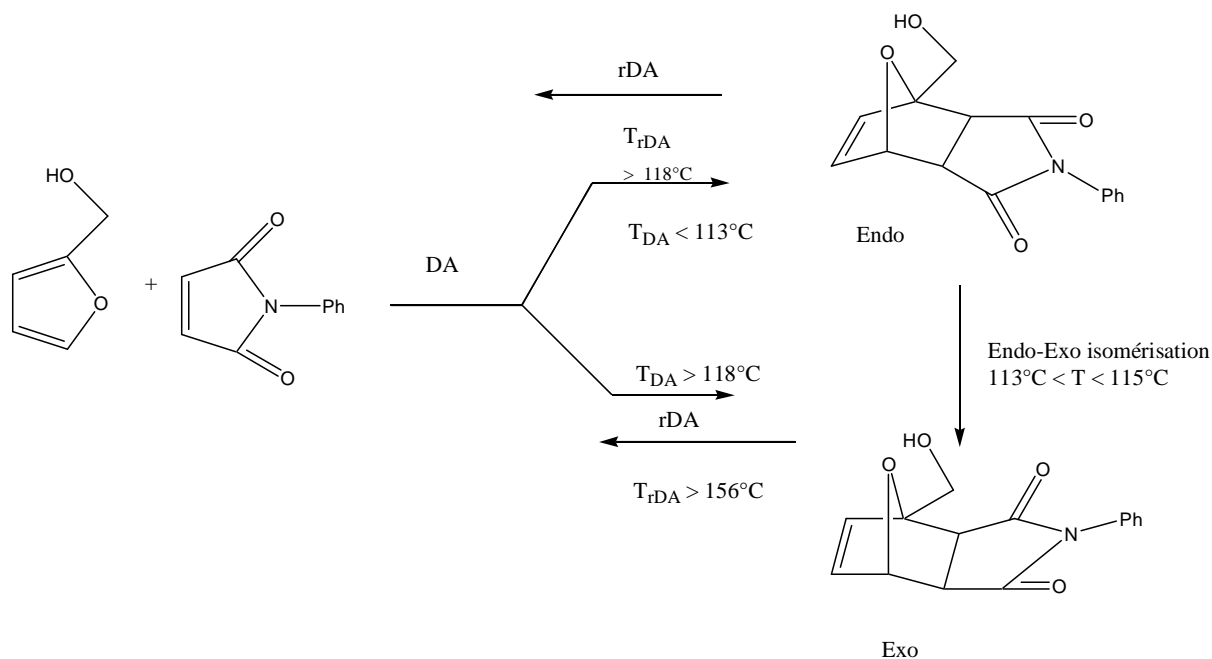


Schéma 11 : Réactions de DA et rDA et isomérisation des adduits [3].

L'isomérisation de la forme endo vers la forme exo se produit à des températures comprises entre 113 et 115°C.

Watanabe et al [76] ont fait les mêmes observations concernant l'influence de la température sur le rapport des isomères endo/exo, lors de la synthèse en masse entre un acétate de furfuryle et la N-éthylmaléimide. Effectivement, ils ont observé qu'après 5 heures de réaction, un rendement de 67% est obtenu avec un rapport, endo/exo, de 5/1.6 contre 95% pour un rapport de 2/1, à 60°C.

Le même rendement a été atteint à la température ambiante au bout de 48 heures. La réaction de rDA permet d'obtenir 44% des réactifs à la température de 145°C (schéma 12).

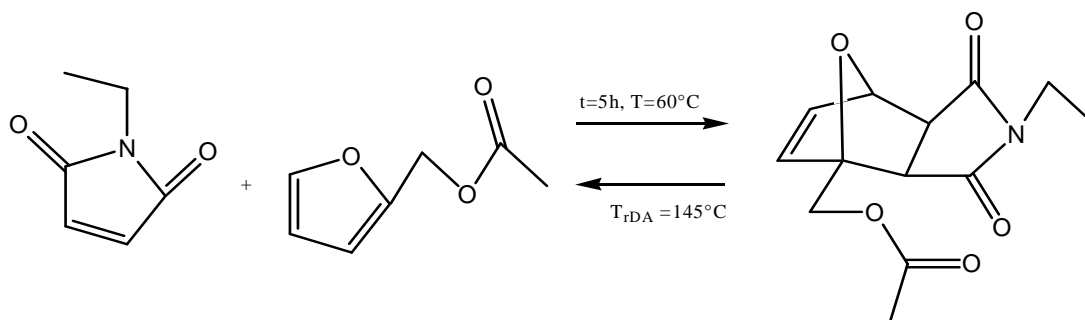


Schéma 12 : Adduit obtenu par la DA entre l'acétate de furfuryle et l'éthylmaléimide [76].

Afin de réaliser le greffage sur le polyéthylène-co-glycidyle méthacrylate de molécules d'acide 3-(2-furyl) propanoïque et d'acide 11-maléimidoundécanoïque, Magana et al. [68] ont synthétisé, en masse, 3 mono-adduits.

Ces adduits sont formés à partir des couples, furanne / acide 11-maléimidoundécanoïque, acide 3-(2-furyl) propanoïque / N-phénylmaléimide (schémas 13) et acide 3-(2-furyl)propanoïque/acide 11-maléimidoundécanoïque (schéma 14).

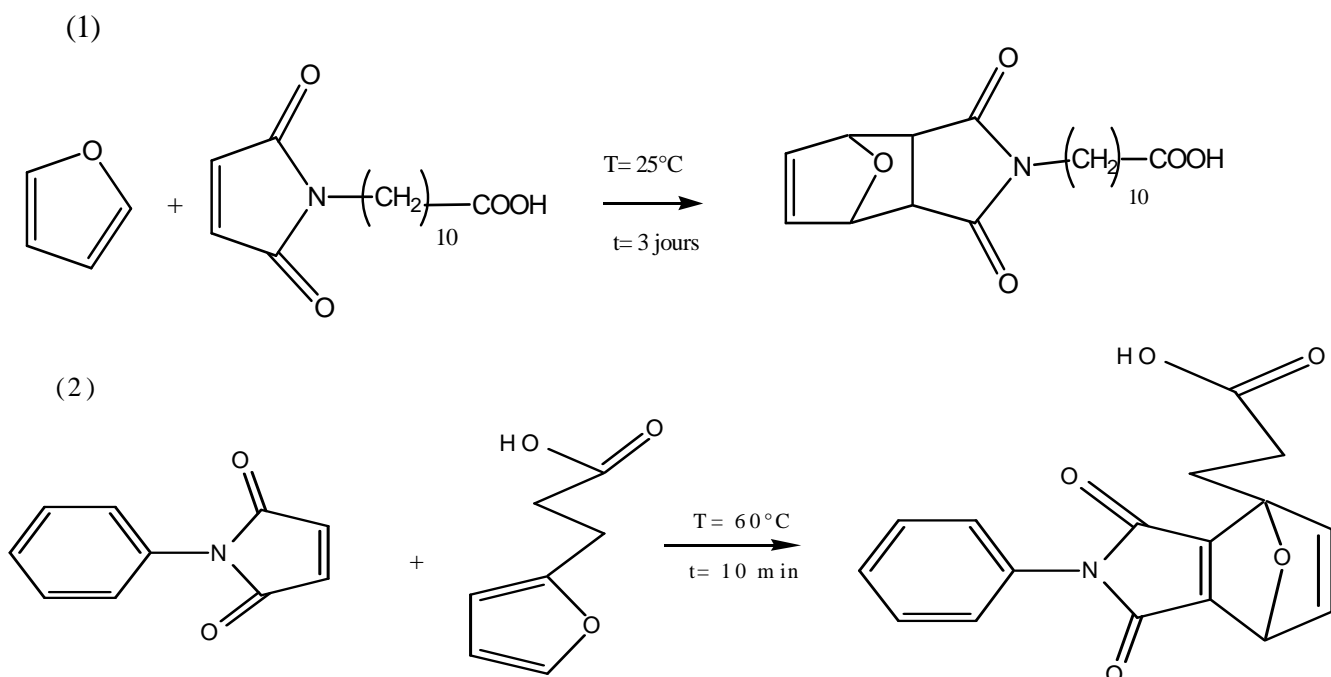


Schéma 13 : Synthèse de mono-adduits à partir (1) du furanne avec l'acide 11-maleimidoundécanoïque et (2) de l'acide 3-(2-furyl) propanoïque avec la phénylmaleimide [68].

Le troisième adduit a été réalisé entre l'acide 3-(2-furyl) propanoïque et l'acide 11-maleimidoundécanoïque, à l'état condensé. L'isomérisation de la forme endo vers la forme exo se produit dans un intervalle de température entre 80 et 113°C.

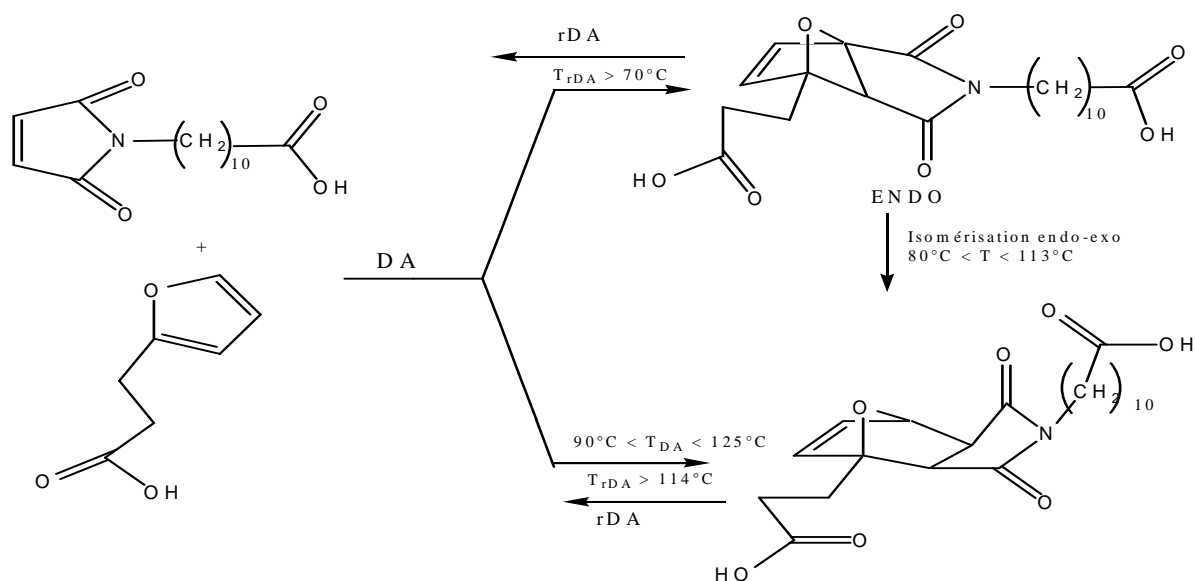


Schéma 14 : Réactions de DA et rDA et isomérisation de l'adduit formé entre l'acide 3-(2-furyl) propanoïque et l'acide 11-maleimidoundécanoïque [68].

Avalos et al. [55] ont pu synthétiser un mono-adduit à partir de la réaction de DA entre un diène de type furanne et un diénophile, avec différents substituants, en utilisant une argile de type montmorillonite (K-10) (schéma 15).

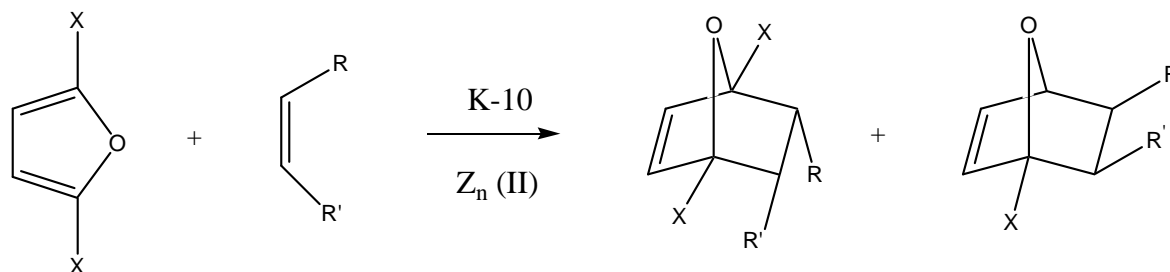


Schéma 15 : Réaction de DA entre un furanne et un diénophile [55].

Le tableau 8 rassemble les conditions de synthèse et les diverses conformations obtenues lors de la synthèse des adduits avec différents substituants, ainsi que les rendements correspondants [55].

Tableau 8: Conditions de synthèse et les diverses conformations obtenues [55].

X	R	R'	Température (°C)	Temps	Rendement (%)	Endo/exo
H	-CO-NPh-CO	-CO-NPh-CO	0	24h	85	1.3/1
Me	-CO-NPh-CO	-CO-NPh-CO	0	90min	77	2.3/1
H	-CO-O-CO	-CO-O-CO	0	3h	36	1/3
Me	-CO-O-CO	-CO-O-CO	0	45min	60	1/1
Me	-CO-CH ₃	H	-50	7h	52	2.5/1

Dans la réaction de Diels-Alder, Rosa et al. [77] ont utilisé le nitrofuranne substitué sous ses trois formes, le 2-nitrofuranne (1a) ; le méthyl,3-carboxylate, le 5-nitrofuranne (1b) et le méthyl, 2-carboxylate, le 5-nitrofuranne (1c), avec différents diènes tels que l'isoprène (2) ; le N-acétyl-N-propyl, 1,3-butadiène (3) ; le 1-diéthyl,3-amino, tert-butyldiméthyl-siloxy, 1,3-butadiène (4) et le 1-méthoxy-3méthylsilyloxy-1,3-butadiène (5) (figure 11). Les différentes réactions ont été faites à haute température (150 et 200°C) (tableau 9).

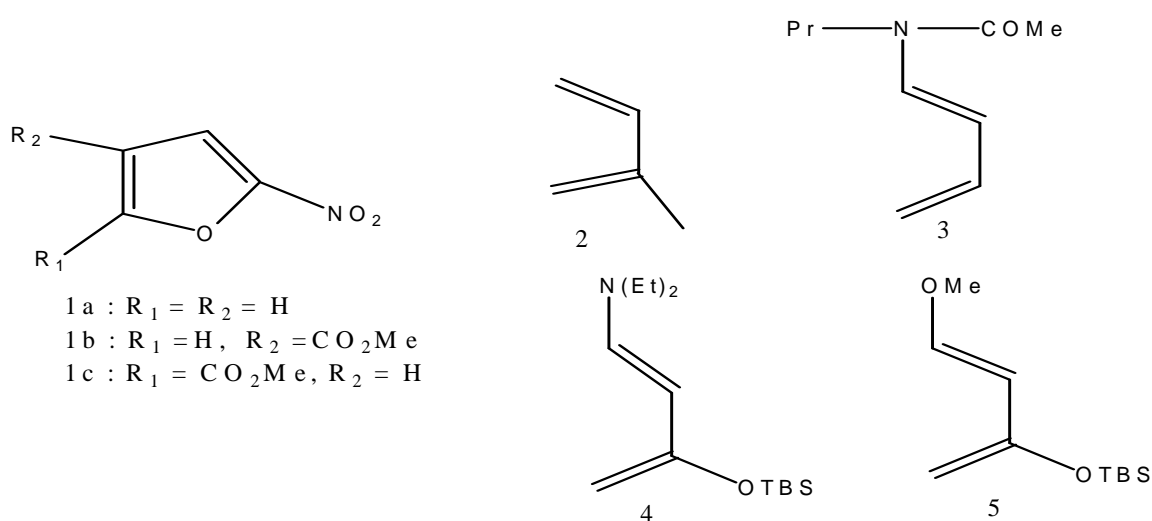


Figure 11 : Structures chimiques des différents diènes et diénophiles utilisés pour la synthèse des mono-adduits à partir de la réaction de Diels-Alder [77]

Tableau 9 : Réactions de Diels-Alder entre les dérivés du 2-nitrofuranne avec l'isoprène [77]

Essai	Diénophile	Conditions	Produits	Mélange de produits	Rendement %
1	1a	200°C, 72h	6a,b ; 7a,b	1:1 ; 3:3	62
2	1a	150°C, 72h	6a,b ; 7a,b	1:1 ; 3:3	53
3	1b	200°C, 72h	7c,d ; 8a,b,c,d ; 9a,b,c,d	1:3; 1:3; 1:2; 1:3 ; 1:2	70
4	1b	150°C, 72h	7c,d ; 8a,b,c,d ; 9a,b,c,d	1:3; 1:3; 1:2; 1:3 ; 1:2	60
5	1c	200°C, 72h	7e,f	1 : 3	55
6	1c	150°C, 72h	7e,f	1 : 3	51

Les travaux réalisés ont montré que les adduits obtenus (figure12) sont sous forme de mélanges de stéréoisomères et que pour chaque expérience, le rendement augmente avec l'augmentation de la température (tableau 9)

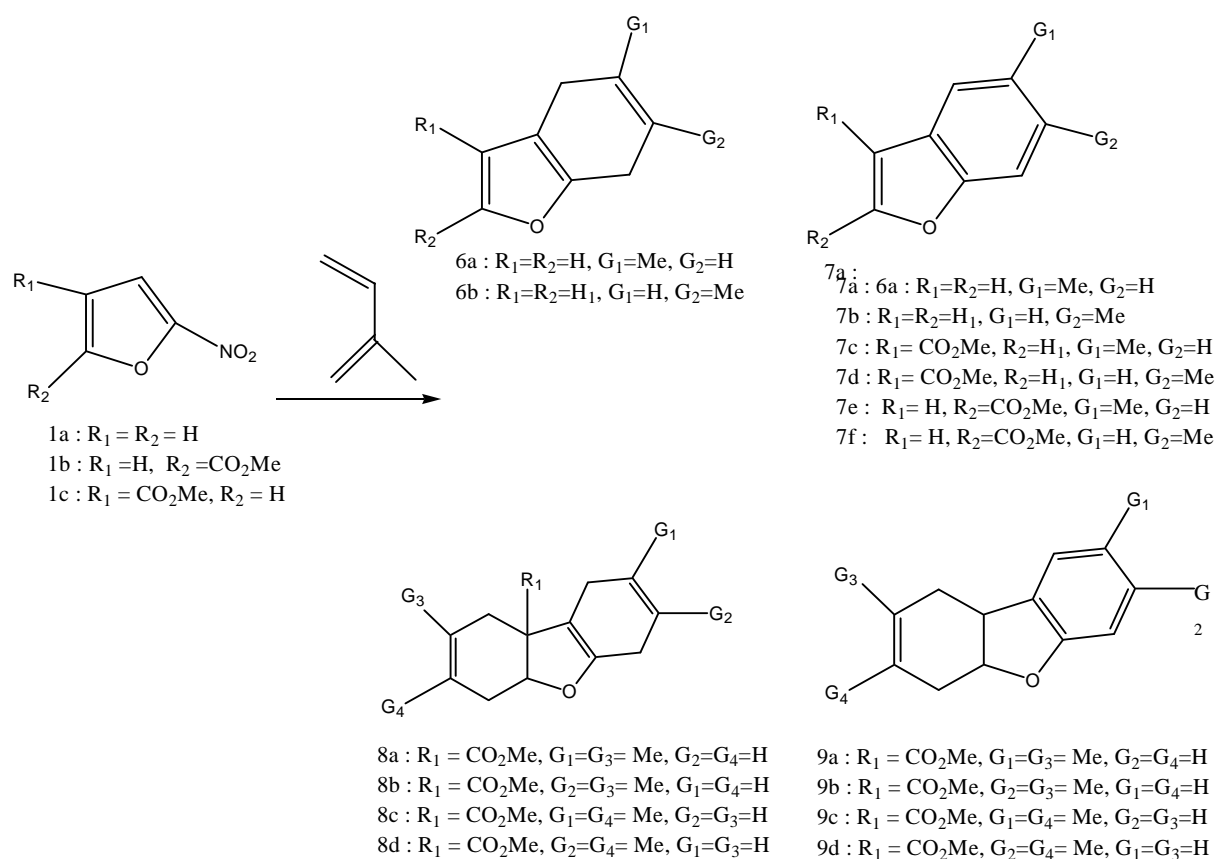


Figure 12 : Synthèse des différents mono-adduits à partir du nitrofuranne substitué comme diène [77]

III.1.2. Bis-adduit

Un bis-adduit est formé à partir d'un composé portant deux groupes diène et/ou diénophile. Les bis-adduits les plus rencontrés sont synthétisés à partir de molécules bis-diénoophiles de type bis-maléimide avec divers mono-diènes [78-82]. Dans ce paragraphe, nous décrivons les conditions de mise en œuvre de la réaction de Diels-Alder sur des systèmes bi-fonctionnels

Gandini et al. [78] ont synthétisé un bis-adduit à partir de la réaction de DA entre un bis-furanne et la N-butylmaléimide dans le dichlorométhane, à la température ambiante pendant 16 heures (schéma 16). La réaction de rDA a été observée à 110°C

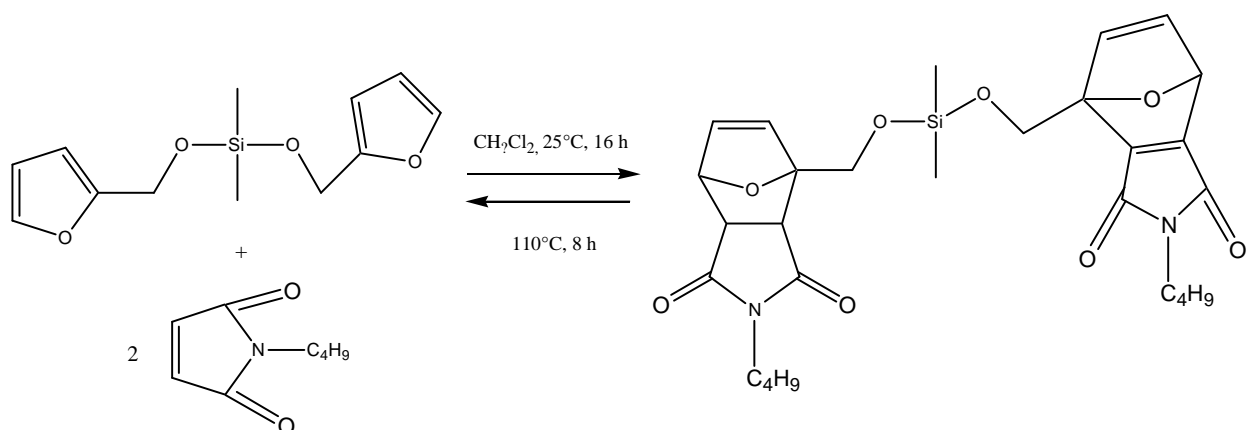


Schéma 16 : Synthèse d'un bis-adduit entre un bis-furanne et la N-butylmaléimide [78]

Gheneim et al. [79] ont étudié l'adduit formé par la réaction de DA entre le furfuryl acétate et un bis-diénoophile dans le dichlorométhane, à la température ambiante pendant toute une journée. Le rendement est de 62%. A partir des analyses RMN-¹H et IR-TF, ils ont relevé une structure 100% exo pour l'adduit. L'étude de la rDA a été effectuée dans 10 mL de toluène chauffé à reflux durant 8 heures, en présence de la N-phénylmaléimide qui sert à piéger l'acétate de furfuryle libéré.

Goussé et Gandini [78] ont synthétisé un bis-adduit en utilisant d'autres bis-furannes en présence d'un large excès de la N-phénylmaléimide dans le tétrahydrofurane, à la température de 66°C pendant 24 heures. L'adduit obtenu est exclusivement de forme exo (schéma 17).

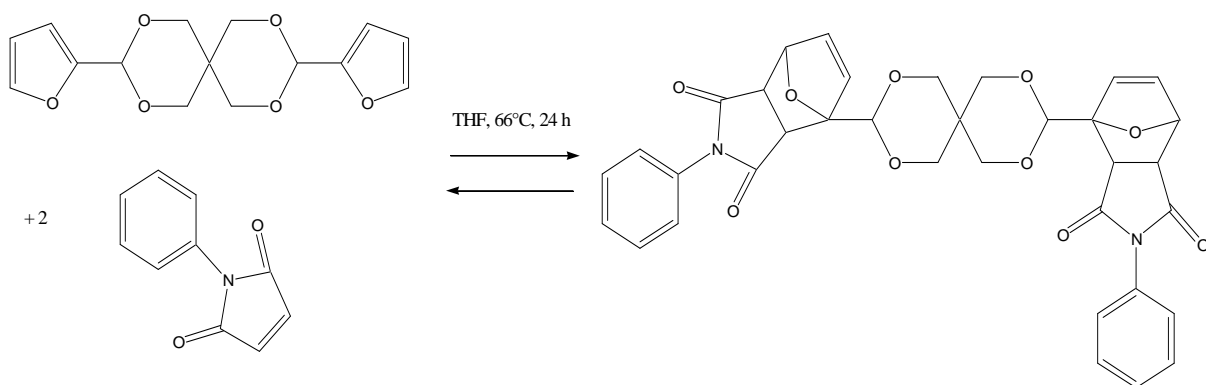
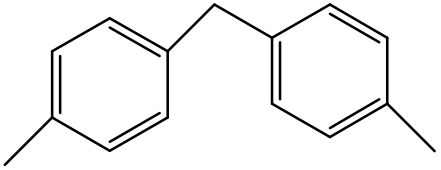
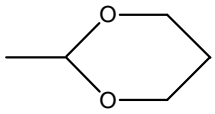


Schéma 17 : Bis-adduit de type (bis-furanne / phénylmaléimide) [78]

Les mêmes auteurs ont réalisé une autre étude [78], où un ensemble d'adduits a été mis au point, en exploitant les propriétés de bis-diénofiles possédant divers groupements R et R' (tableau 10, schéma 18), et où l'effet des substituants sur le rendement a été mis en évidence. Toutes les synthèses ont été réalisées dans le THF, à la température de 66°C pendant 24 heures.

Tableau 10 : Nature des différents substituants et leur effet sur le rendement [78].

R	R'	Rendement (%)
		80
$-(CH_2)_8-$	$-CH_3$	50

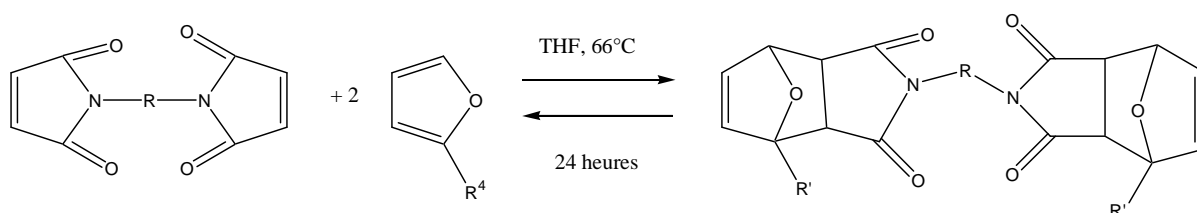


Schéma 18 : Bis-adduit de type (furanne / bis-maléimide) [78].

Chiu et al. [80] ont étudié l'effet du type de diénofile utilisé ainsi que de la position des groupements R' du furfuryle (figure 13) sur le rendement des adduits obtenus. Les conditions de synthèse sont les mêmes pour la synthèse de tous les adduits (Tableau 11).

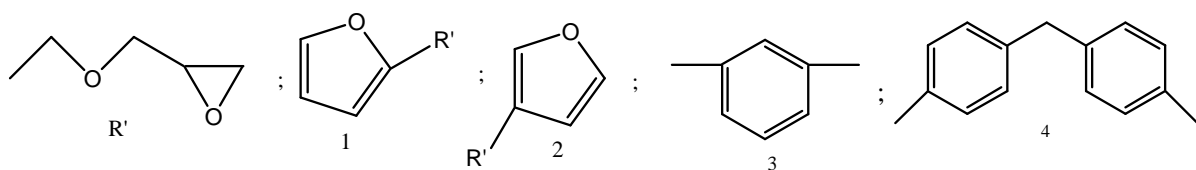


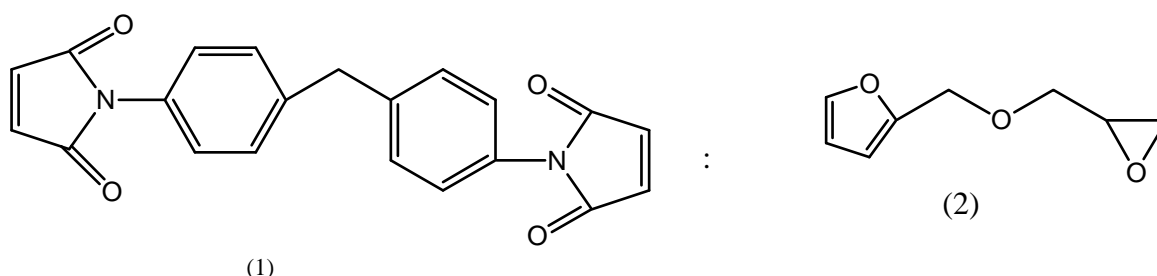
Figure 13: Diènes (1,2) et diénofiles (3,4) utilisés pour la synthèse des adduits [80]

Tableau 11 : Rendements et conditions de synthèse des 4 adduits [80]

Adduit	Rendement (%)	Conditions opératoires
1 + 3	40	Solvant : THF T= 66°C t = 24 heures
1 + 4	80	
2 + 3	40	
2 + 4	60	

Aubert et al. [81] ont également synthétisé un bis-adduit de type époxy en masse. La bis-maléimide est dissoute puis mélangée avec le furfuryl glycidyl éther, en présence d'une diamine aliphatique (figure 14). L'adduit obtenu est un adhésif thermoréversible. Il présente une température de transition vitreuse T_g égale à -40°C et un module de cisaillement constant jusqu'à environ 90°C . La réaction de rDA est observée à une température supérieure à 90°C .

La réversibilité de la réaction offre la possibilité de décoller et recoller l'adhésif, soit désassembler puis recycler un système collé sans le détériorer.

**Figure 14** : Bis-maléimide (1) et furfuryl glycidyl éther (2) utilisées dans la synthèse de l'adduit [81]

Zhang et al. [82], dans le but de synthétiser, par la réaction de DA, un matériau polymère de type bis-adduit entre un poly cétone-furanne et une bis-maleimide, ont étudié la synthèse d'un adduit modèle (schéma 19). La synthèse de l'adduit a été réalisée à 50°C au bout de 24 heures. L'adduit obtenu est un mélange d'isomères d'endo et exo (70 / 30), avec un rendement de 96%. Afin d'étudier la réaction de rDA de l'adduit formé, 5 mg du produit synthétisé ont été dissous dans 0.6 mL du DMSO puis mis dans un bain d'huile pendant 5 minutes à la température de 150°C . Enfin, le mélange est

refroidi à l'ambiante. Ce dernier est immédiatement analysé par RMN-¹H. En effet, par cette méthode, les réactifs de départ ont pu être identifiés.

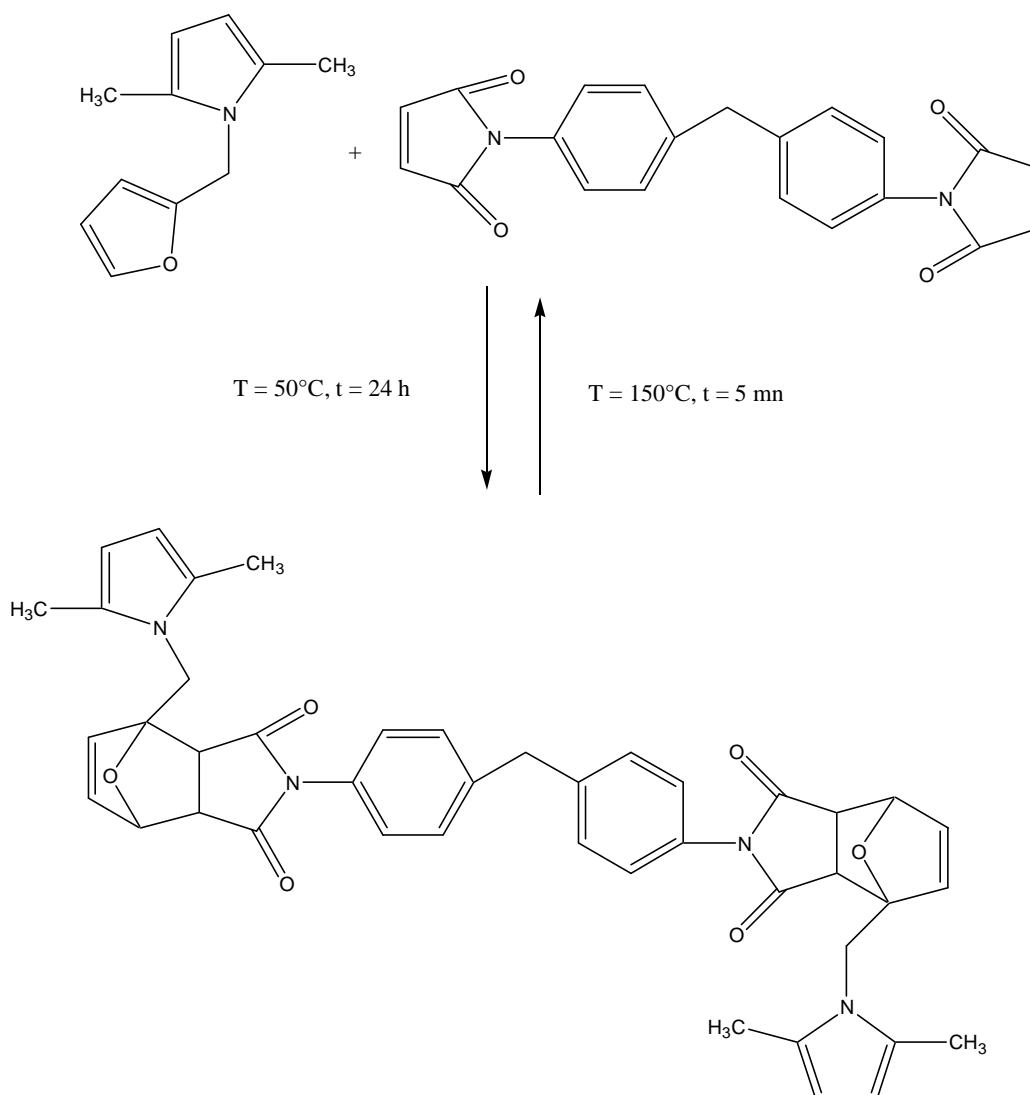


Schéma 19 : Synthèse du bis-adduit de type (polycétone-furanne / bis-maléimide) [82]

III.1.3. Tri-adduit

Un tri-adduit est issu généralement de la réaction de Diels-Alder entre une molécule comportant trois fonctions diènes ou diénophiles avec trois molécules comportant une fonction diénophile ou diène.

Mc Elhanon et al. [75] ont formé des dendrimères à partir des dendrons précurseurs (3). Ce dernier est un mono-adduit obtenu par la réaction de DA entre une maléimide alcool (1) et un furanne fonctionnel (2) dans l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle, à la température ambiante et pendant 9 jours. L'adduit (3) obtenu permet de former la dendrite (4) à 6 branches représentée par le schéma 20.

Des groupes R constitués de 4 et 8 molécules benzyles permettent d'obtenir successivement des dendrimères à 12 et 24 branches en utilisant la même procédure.

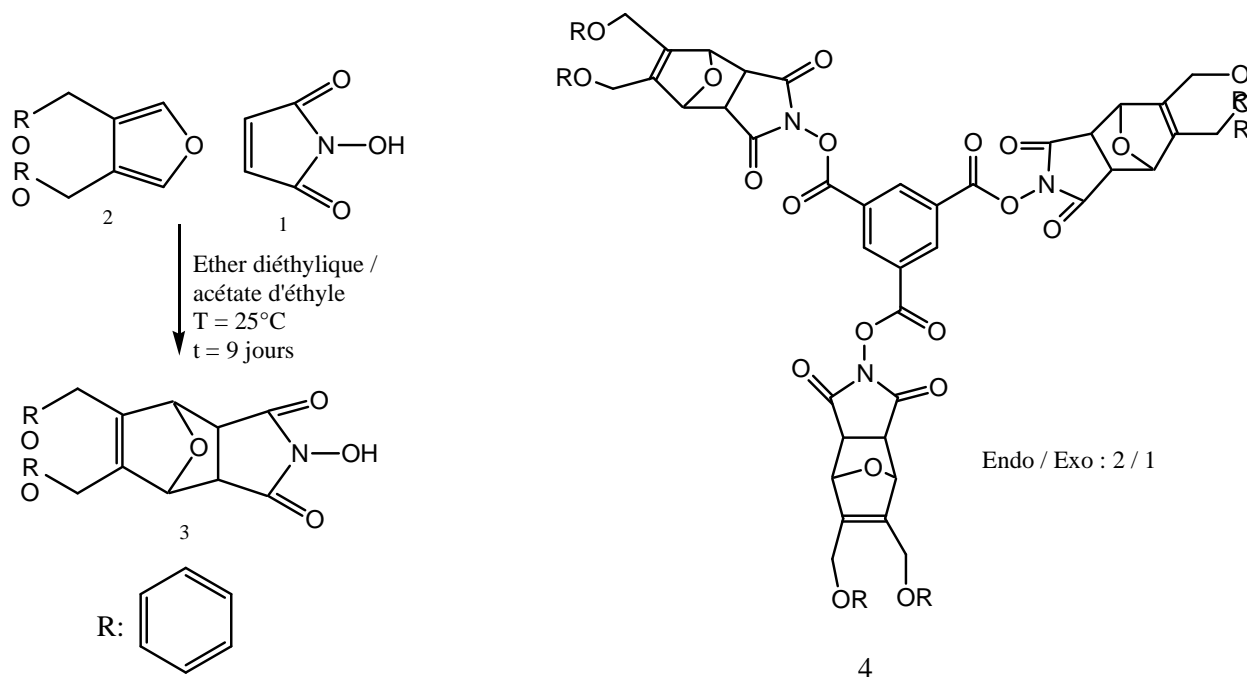


Schéma 20 : Structure de la dendrite à 3 branches et les conditions de synthèse [75]

Il est possible d'obtenir 100% de forme exo pour chaque dendrimère après chauffage à 65°C durant 48 heures. La réaction de rDA est effectuée à 110°C en 48 heures dans le diméthyle formamide (DMF).

Le taux de réassemblage est possible, mais la réaction est très lente et se produit en 5 jours, avec un rendement de 82%.

Comme indiqué auparavant, l'utilisation de composés tri-maléimide comme agent diéophile avec des diènes multifonctionnels conduit à des réseaux thermoréversibles.

Les conditions opératoires utilisées pour la synthèse des adduits à partir de composés tri-maléimide sont les mêmes que celles utilisées dans les systèmes simples décrits précédemment. Les températures de rDA sont souvent supérieures à 110°C.

Les proportions endo/exo sont en faveur de la forme exo comme pour les bis-adduits et contrairement aux mono-adduits.

Nous avons vu jusqu'à présent que les molécules diènes et diénophiles les plus utilisées dans la formation d'adduits sont respectivement les dérivés du furanne et de la maléimide. L'autre molécule diène utilisée et que nous allons mettre en évidence est l'anthracène.

III.2. Synthèse des adduits à base du couple (anthracène/maléimide)

Les adduits synthétisés à base du couple (anthracène/maléimide) sont peu nombreux par rapport à ceux synthétisés à base du couple (furanne/maléimide).

Cependant, les adduits de type (anthracène/maléimide) présentent un grand intérêt pour un nombre important d'applications.

Dans cette partie, nous citons les travaux de Durmaz et al. [83] qui ont synthétisé des copolymères à bloc polystyrène-polyméthacrylate de méthyle (PS-PMMA) par la réaction de Diels-Alder. En effet, les polymères polystyrène-anthracène et polyméthacrylate de méthyle-maléimide réagissent à 110 °C, sous azote et dans le toluène, durant 12 heures pour former des blocs polystyrène-polyméthacrylate de méthyle avec un rendement de 97% (schéma 21).

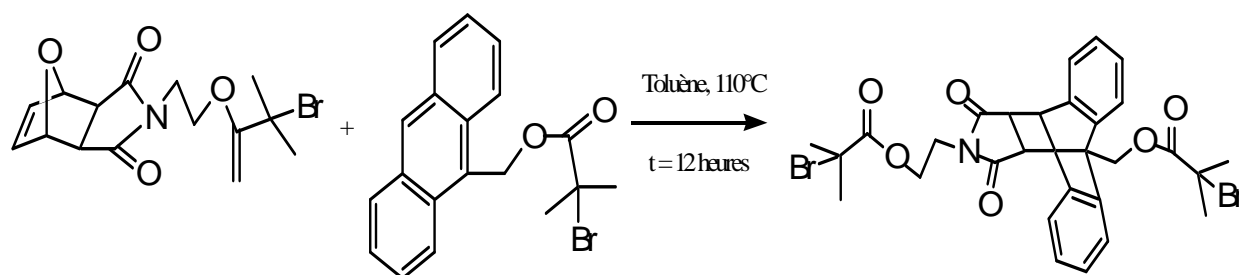


Schéma 21 : Synthèse d'un mono-adduit de type (anthracène-maléimide) applicable à la formation d'un copolymère à bloc [83]

Les analyses par la RMN-¹H et la spectroscopie UV ont confirmé la structure de l'adduit obtenu. Ces résultats ont ouvert la voie à d'autres synthèses pour d'autres copolymères à blocs, tels que le polyéthylène glycol-polystyrène et polyterbutyl-acrylate-polystyrène, à partir de polymères fonctionnalisés en bout de chaîne.

Afin de synthétiser des matériaux polymères de structures complexes, Durmaz et al. [84-86] ont utilisé la réaction de DA à partir de composés de type anthracène/maléimide (schéma 22).

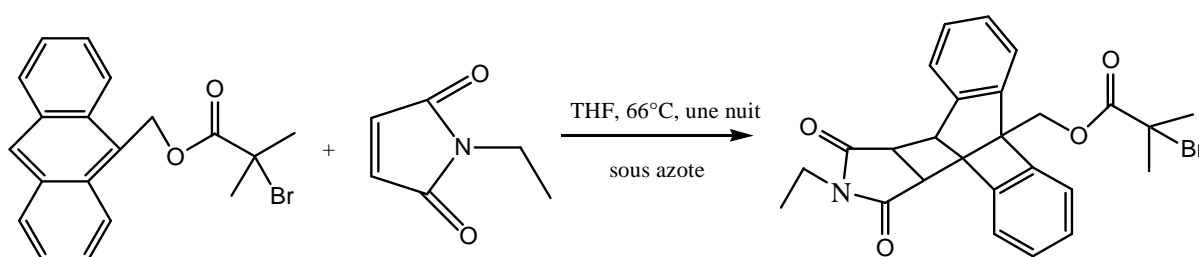


Schéma 22 : Schéma de synthèse d'un adduit de type (anthracène / maléimide) [84]

La réaction est effectuée dans le THF sous balayage d'azote. Les temps de réaction sont de l'ordre de 12 à 24 h et les températures sont dans la gamme de 60 à 110°C. Les rendements obtenus sont très élevés et de l'ordre de 96%.

Quant à Jones et al. [87], ils ont pu déterminer les conditions de la DA et de la rDA et de prévoir la réticulation d'un copolymère PET-anthracène dicarboxylate grâce à la synthèse d'un bis-adduit à partir d'un bis-maléimide et d'un diester-anthracénique en présence d'anthracène (schéma 23).

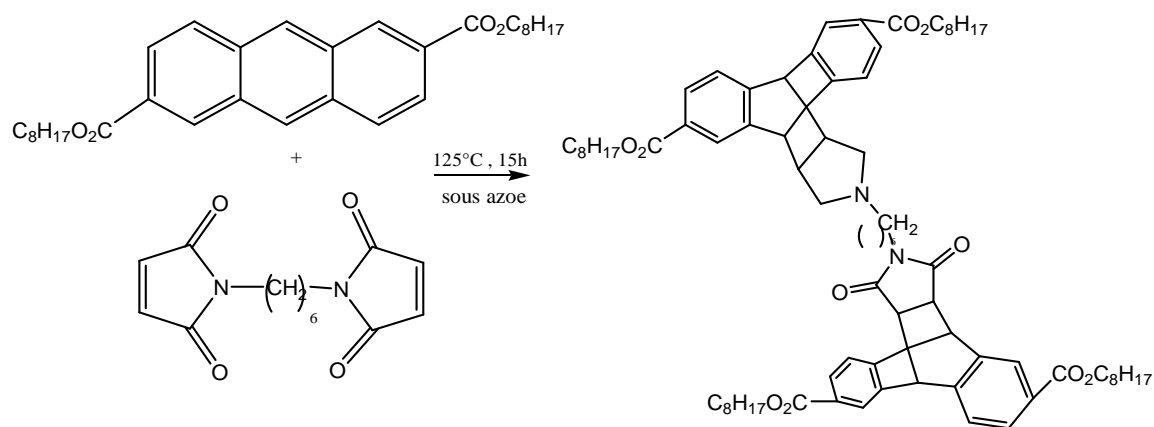


Schéma 23 : Bis-adduit (anthracène / bis-maléimide) [87]

Le rendement en bis-adduit est faible par rapport à ceux correspondants aux mono-adduits, il est d'environ 20%.

Enfin, les travaux, plus récents, de Durmaz et al. [88] convergent vers la synthèse de polymères formés à partir d'un tri-anthracène et de polymères fonctionnalisés maléimide en bout de chaîne.

Conclusion

Les molécules diènes et diénoophiles les plus utilisées pour la synthèse des adduits sont respectivement les dérivés du furanne et de la maléimide. Cependant, le couple (anthracène / maléimide) est utilisé pour la synthèse d'adduits de type polymères linéaires possédant souvent des températures de fusion et de dégradation très élevées.

III.3.Synthèse de polymères et de copolymères par la réaction de Diels-Alder

Cette partie traite de la fonctionnalisation de polymères grâce à la réaction de DA. Dans ce cas, la rDA n'est pas toujours souhaitée. Nous verrons aussi que la DA est utilisée pour la protection de la fonction maléimide ou encore pour la synthèse de polyimides aromatiques.

III.3.1. Entre un groupe diénophile et le motif diène greffé ou incorporé à la chaîne d'un polymère

Dans le but de préparer des polymères ayant des propriétés électro-optiques, Kim et al. [89,90] ont fonctionnalisé, dans une première étape, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) avec des groupes pendants anthracènes, en utilisant la réaction de DA. La deuxième étape concerne le greffage d'un chromophore, ayant des propriétés optiques, sur le polymère fonctionnalisé (schéma 24).

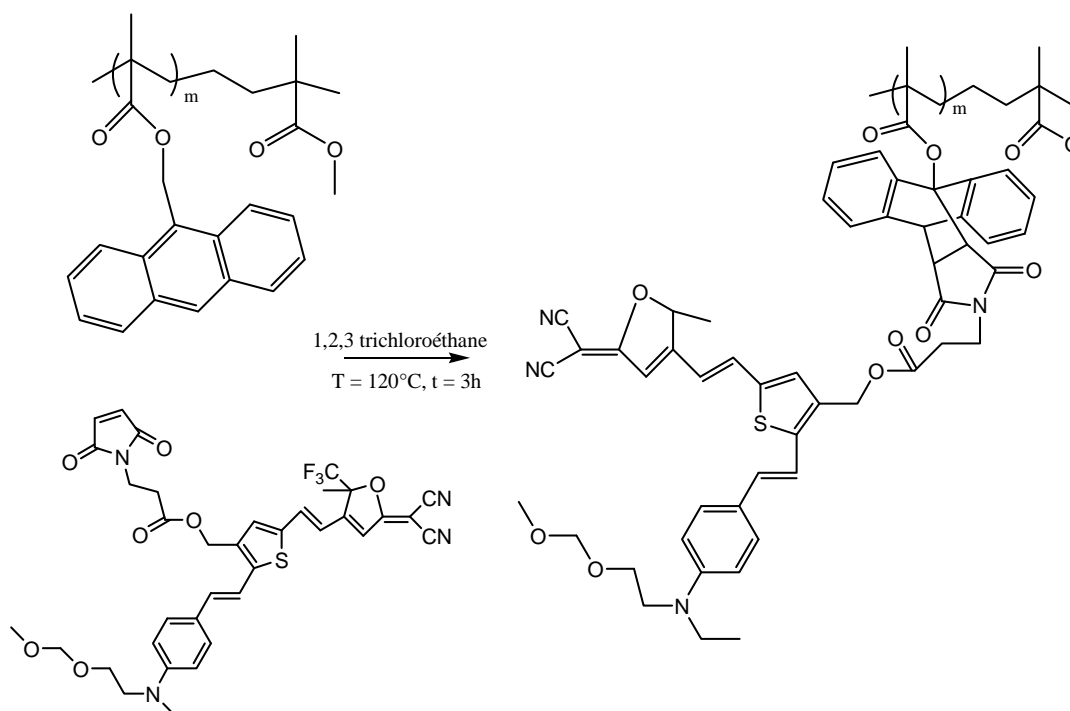


Schéma 24: Greffage d'un chromophore par la DA sur la chaîne du PMMA [89,90]

III.3.2 Entre un diène et le motif diénophile incorporé à la chaîne d'un polymère

Les travaux sur la fixation de groupes diènes sur une molécule diénophile, souvent la maléimide, incorporée dans un polymère, sont très rares. On cite Dispinar et al. [91] qui se sont appuyés sur la réaction de rDA pour former un polyméthacrylate fonctionnalisé par la fonction maléimide (schéma 25). Le polyméthacrylate formé est de type polyimide.

Les polyimides sont des polymères possédant des propriétés de hautes performances, ils sont connus pour leur faible solubilité et leur température de synthèse très élevée, ce qui les rend difficile à mettre en œuvre.

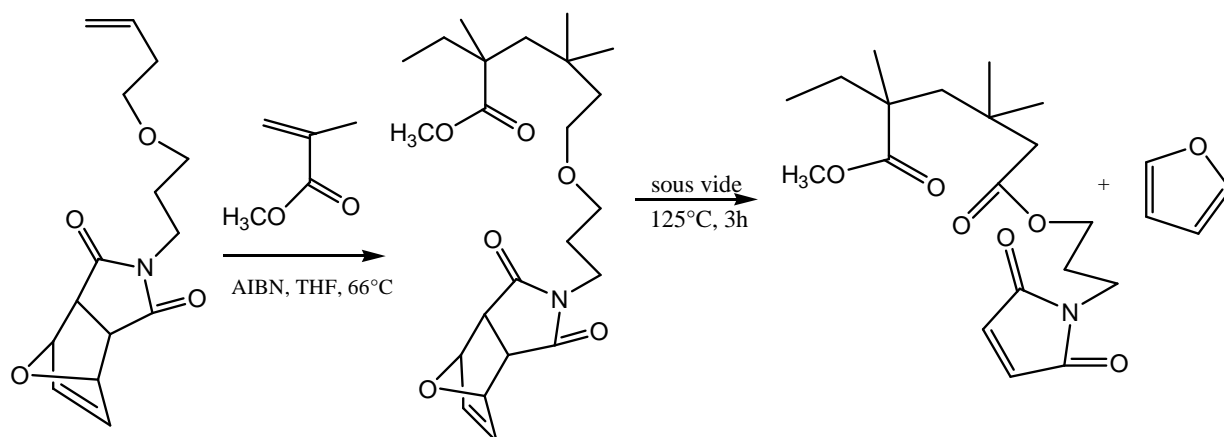


Schéma 25 : Synthèse d'un polyméthacrylate fonctionnalisé par la maléimide [91]

Patel et al. [92] ont également synthétisé des polyimides par la réaction de DA, dans le dioxane, à la température ambiante, à partir de polymères linéaires fonctionnalisés par la maléimide avec des molécules furannes (schéma 26). Les adduits obtenus peuvent être aromatisés par chauffage ou traitement chimique, ce qui modifie leurs structures et rend la réversibilité impossible.

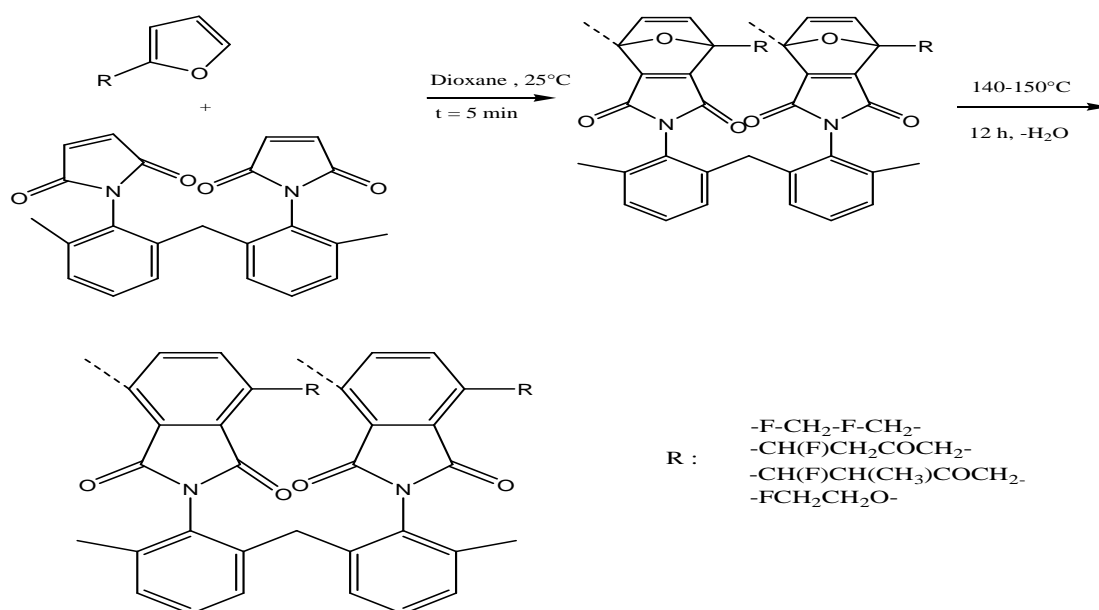


Schéma 26: DA entre le polymère linéaire fonctionnalisé par la maléimide avec des résines furanniques suivi d'une aromatisation [92].

III.3.3 Entre le diène d'un bout de chaîne et un groupe diéophile

La réaction de DA sur les extrémités des polymères offre un large domaine d'applications.

Dans cette partie, on cite les travaux de Sedaghat et al. [93] qui, grâce à la réaction de DA entre le polyéthylène glycol (PEG) fonctionnalisé à son extrémité par la fonction furanne (1) et différents diéophiles, ont pu apporter diverses fonctions actives au PEG. Les diéophiles utilisés sont l'anhydride maléique (2), la N-phénylmaléimide (3), le N-glycidylmaléimide (4), l'ester de succinimidyl (5), la N, N'-hexaméthylène bis-maléimide (6) et le benzyl mercaptane (7) (schéma 27).

Les réactions de DA ont été faites à différentes températures dans divers solvants (tableau 12).

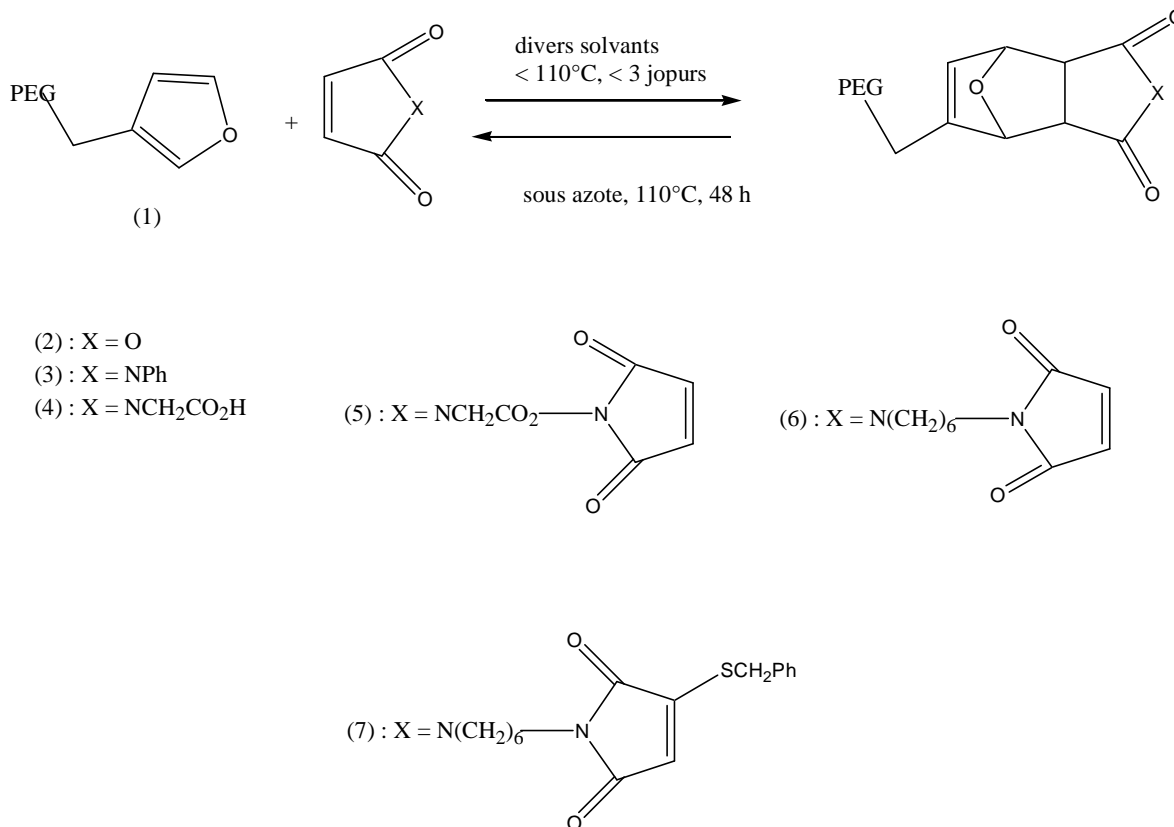


Schéma 27 : Adduits obtenus par DA entre le PEG fonctionnalisé par le furanne et divers diéophiles [93]

Tableau 12 : Les rendements des adduits obtenus sous différentes conditions de synthèse [93].

Diénoophile	T (°C)	Solvants	Temps de réaction	Rendement (%)
(2)	40	Dichlorométhane	3 jours	91
(3)	40	Dichlorométhane	4 jours	70
(4)	110	Toluène	1 jour	65
(5)	25	Dichlorométhane	2 h	64
(6)	120	Tétrachloroéthane	24 h	74
(7)	25	Toluène	24 h	57

La solubilité du PEG dans divers solvants, dont l'eau, ainsi que sa non-toxicité, et la réactivité de la N, N'-hexaméthylène bis-maléimide (6) permet, avec les groupes sulfhydryl des protéines, d'envisager des applications biomédicales.

Dans le but de réaliser des films, Constanzo et al. [94] ont synthétisé un système qui permet de disperser et réaliser la migration de particules additives d'or dans un copolymère à bloc. Ce système est réalisé par la réaction de DA entre un polyéthylène glycol (PEG) fonctionnalisé maléimide (1) et un polystyrène (PS), porteur d'une fonction furanne greffée sur des nanoparticules d'or (2).

La synthèse de tels films est réalisée par la dissolution du PEG dans le THF et l'ajout de 1 à 4 % en masse de l'adduit (polymère 3). Une évaporation lente de solvant à 60°C conduit à la formation de films. La rDA a lieu à 90°C et après 12 heures (schéma 28). Le produit (2) migre alors en surface et engendre une diminution de l'énergie de surface.

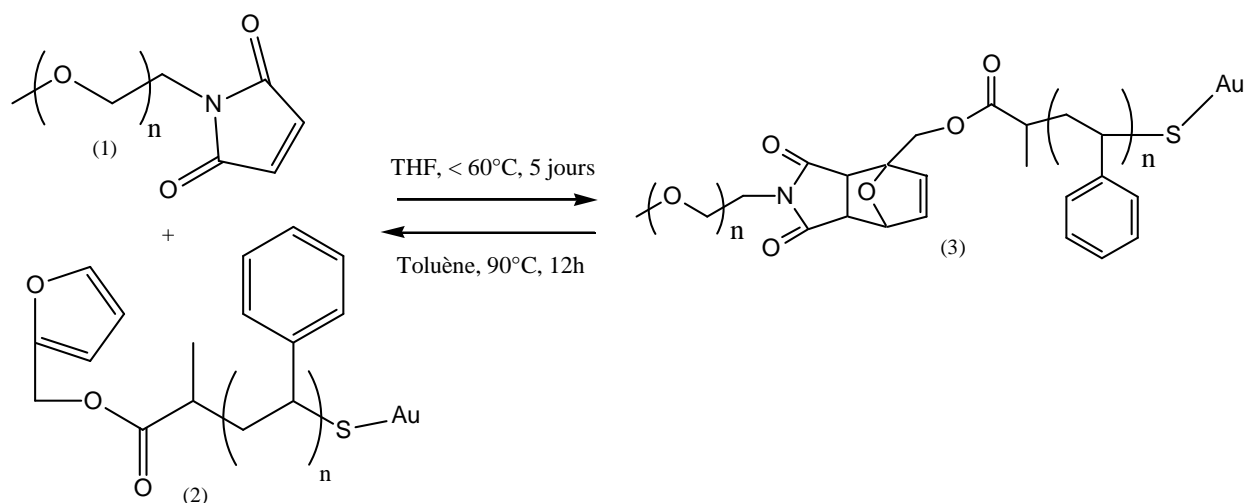


Schéma 28 : Formation d'un adduit à partir d'un (PEG / PS-Au) [94]

III.4. Synthèse de copolymères à partir de la DA

Des copolymères linéaires peuvent être obtenus à partir de monomères diènes (A) et/ou diénophile (B).

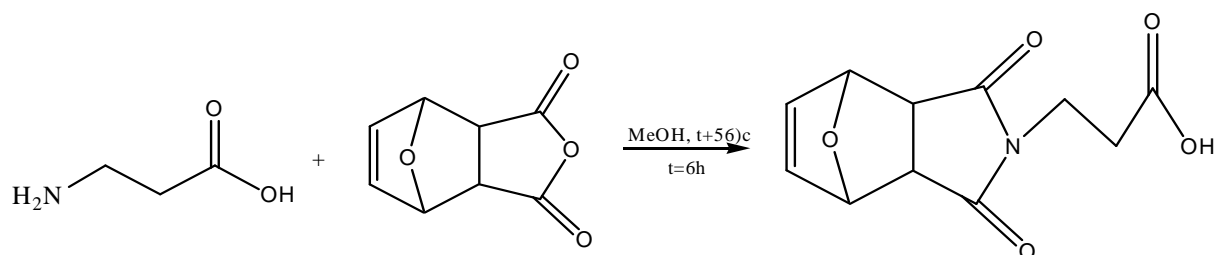
La réaction de DA permet de synthétiser des copolymères linéaires thermoréversibles, soit à partir d'un monomère difonctionnel portant à la fois les fonctions diène et diénophile (AB), soit à partir de monomères bifonctionnels porteurs des deux fonctions diènes (AA) et diénophile (BB).

III.4.1. A partir des monomères bifonctionnels porteurs de deux fonctions diène et diénophile (AB)

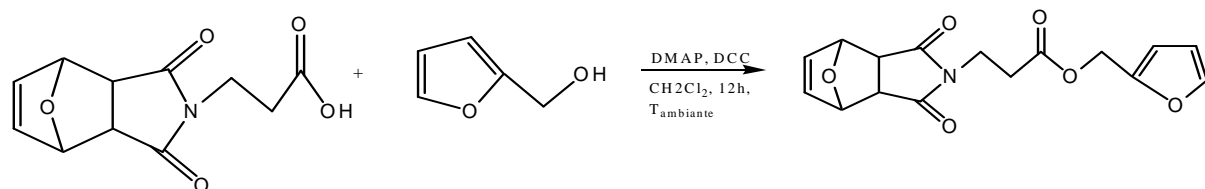
Gandini et al. [95] ont synthétisé un polymère thermoréversible linéaire à partir d'une molécule difonctionnelle réactive de type AB portant à la fois le groupement diène et le groupement diénophile. La synthèse de la molécule difonctionnelle passe par deux étapes (schéma 29), la synthèse du diénophile acide dont la double liaison est protégée par formation d'un adduit de Diels-Alder (a), puis la synthèse de l'adduit difonctionnel par réaction entre la fonction acide du diénophile et la fonction alcool portée par le diène

alcool furfurylique (b). Le polymère est ensuite obtenu par polycondensation de la molécule difonctionnelle (c).

(a)- Synthèse de l'acide 3-(exo-3,6-époxy-1, 2, 3,6-tétrahydrophthalimido) propanoïque



(b)- Synthèse du (2-furfuryl)-3-(exo-3,6-époxy-1, 2, 3,6-tétrahydrophthalimido) propanoate



(c)- Polycondensation des monomères A-B (furanne / maléimide)

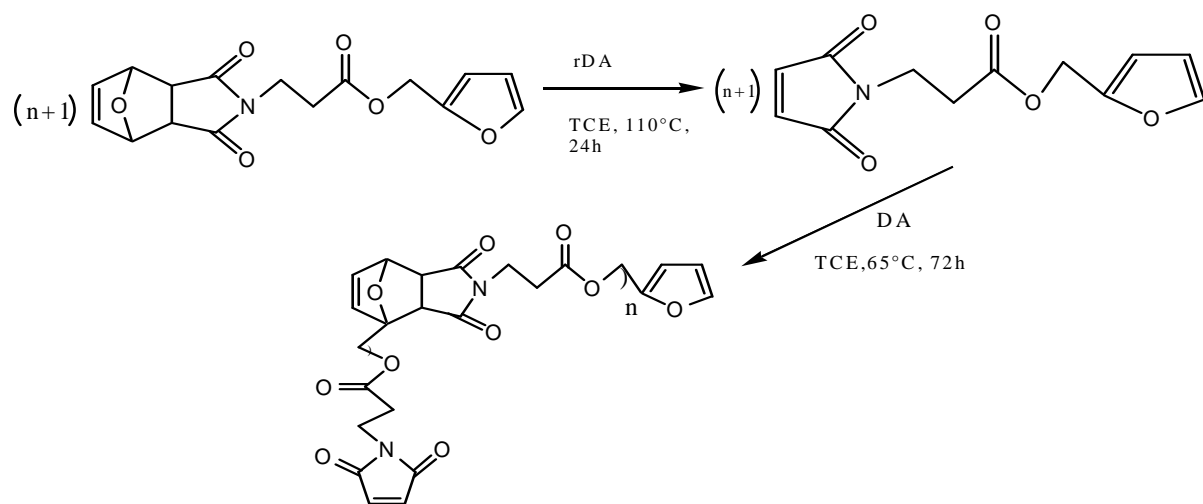


Schéma 29: Etapes de synthèse d'un polymère thermoréversible linéaire [95].

Goussé et al. [96] ont également synthétisé un copolymère linéaire (schéma 30) à partir de la polymérisation d'un monomère porteur de la fonction diène et diénoophile. La polymérisation a eu lieu dans le dichloroéthylène, sous vide, à la température de 160°C et

durant 7 jours. Le polymère obtenu reste stable thermiquement jusqu'à 850°C, suggérant une aromatisation de l'adduit. Le monomère utilisé est sensible à l'humidité et peut produire une ouverture de cycle maléimide par hydrolyse.

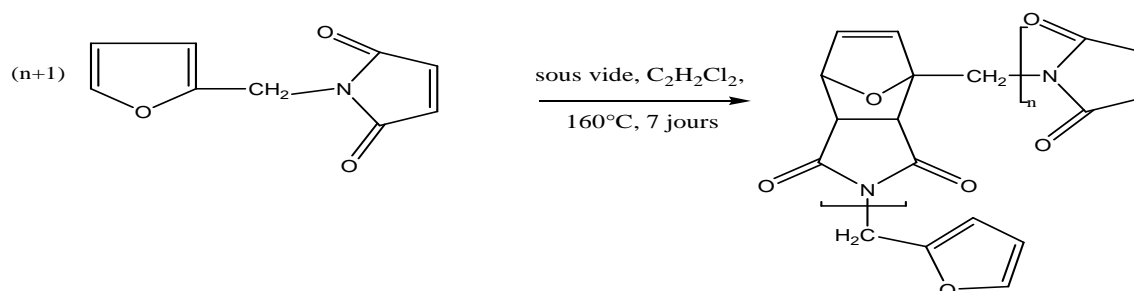


Schéma 30: Synthèse d'un copolymère à partir de la polymérisation d'un monomère (diène-diénoophile) [96]

Mikroyannidis et al. [97] ont synthétisé en masse et caractérisé des copolymères à partir de la polymérisation d'une classe de pré-polymères formés à partir d'acides maléamiques porteurs des substituants furfurylidène (1) et furfuryle (2) (schéma 31).

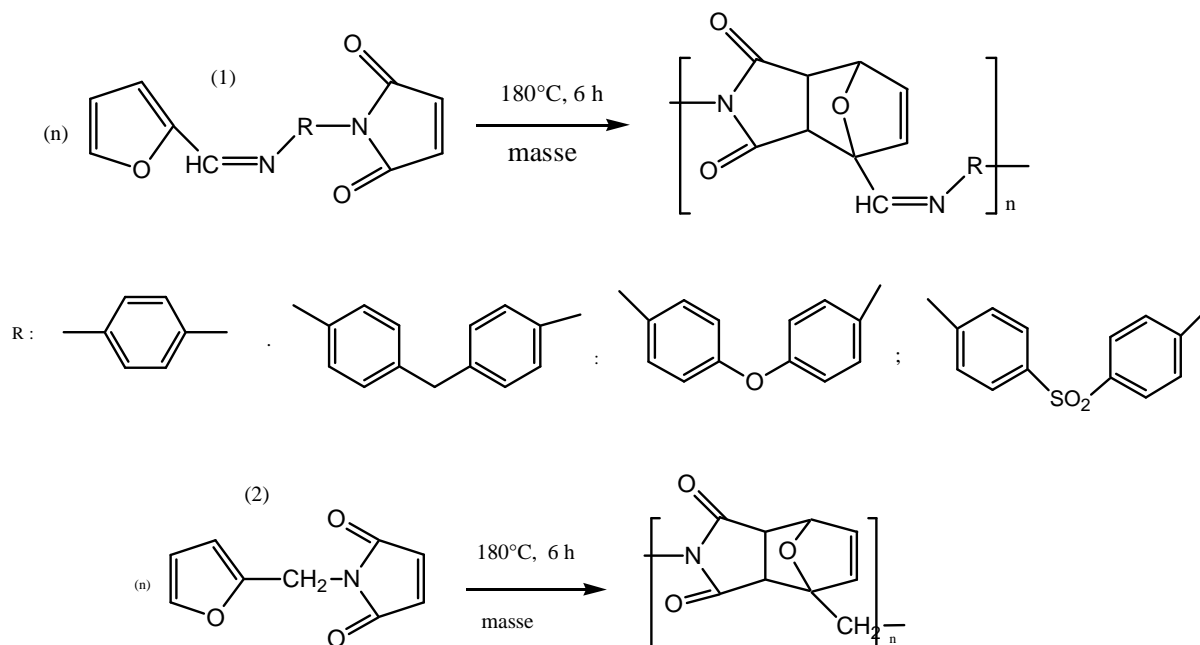


Schéma 31 : Synthèse de polymères à partir de type de monomères diènes et diénophiles [97]

Les polymères sont obtenus avec un faible degré de polymérisation. Leur étude thermique révèle une aromatisation par déshydratation des adduits formés dès 220°C.

Gaina et al. [98] ont utilisé d'autres types de monomères bi-fonctionnels comportant les fonctions furannes et maléimides dans la synthèse de polymères linéaires. La première voie utilise une copolymérisation par Diels-Alder du pré-polymère bifonctionnel (1) et la seconde est une polycondensation du pré-polymère (2), comme mentionné sur le schéma 32. Les deux pré-polymères sont synthétisés dans le dioxane à 100°C et pendant 10 heures.

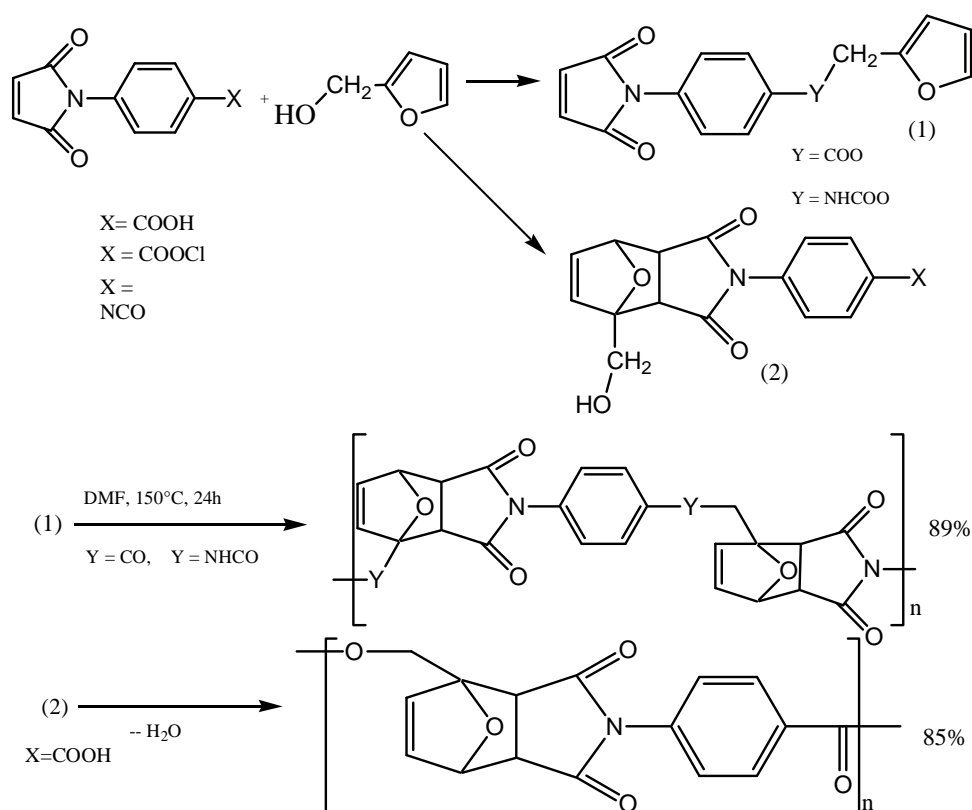


Schéma 32: Conditions et méthodes de polymérisation des pré-polymères (1) et (2) synthétisés [98]

Les méthodes proposées par ces auteurs permettent de réaliser de nouveaux poly imides contenant des groupes ester ou uréthane et possédant une bonne tenue thermique [98].

III.4.2. A partir des monomères bifonctionnels porteurs des deux fonctions diènes AA et diénophiles BB.

Nous citerons dans ce cas Kuramoto et al. [99] qui ont synthétisé des polymères linéaires par la réaction de DA entre des pré-polymères diènes et diénophiles bifonctionnels. Les conditions opératoires sont données sur le Schéma 33.

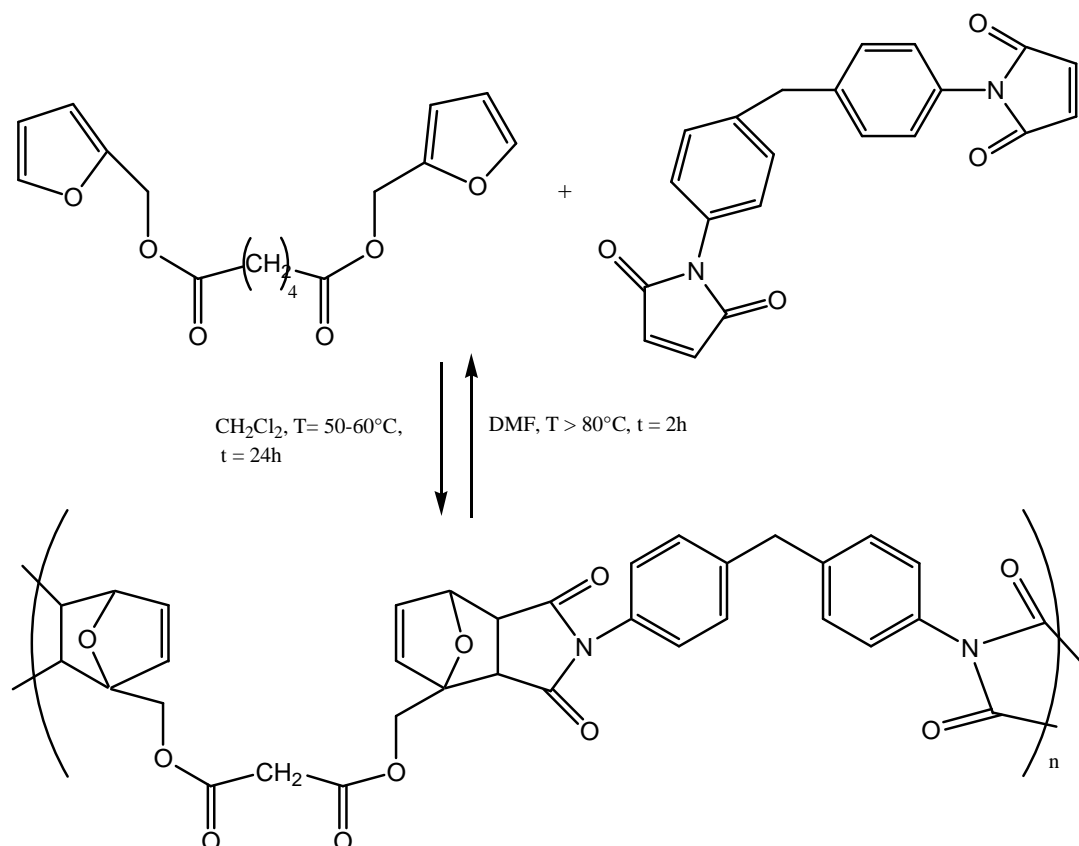


Schéma 33 : Synthèse des polymères à partir de la polymérisation des pré-polymères diènes et diénophiles bifonctionnels [99]

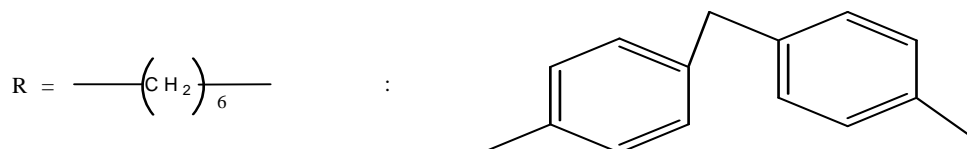
Kuramoto et al. [99] ont étudié l'effet de la température et de la concentration des pré-polymères diènes et diénophiles sur la masse molaire moyenne en nombre des polymères (adduits) obtenus (tableau 13). Les polymères ont été synthétisés dans le dichlorométhane à diverses températures durant 24 heures.

Tableau 13 : Effet de la température et de la concentration des pré-polymères sur la masse molaire moyenne du polymère [99].

Echantillon	C _{Diène} (mol.L ⁻¹)	C _{Diéophile} (mol.L ⁻¹)	T (°C)	Mn (g.mol ⁻¹)
1	0.82	0.82	50	24800
2	0.82	0.82	40	24000
3	0.82	0.82	30	22000
4	0.43	0.43	60	21000
5	1.25	1.25	60	30000

A une température et une concentration plus élevée en pré-polymères, les masses molaires moyennes en nombre deviennent plus importantes [99].

Kuramoto et al. [99] ainsi que Teramoto [100] et al. se sont intéressés à la synthèse de matériaux polymères recyclables et réutilisables. Ces polymères représentent un intérêt notoire sur le plan environnemental. Ils sont synthétisés via la réaction de DA à partir de composés naturels tels que le 4,4'-bismaléimidodiphénylméthane, le 1,6-bismaléimidohexane, et du tréhalose fonctionnalisé par le furfural en difurfuryliène tréhalose. La réaction a été effectuée dans le DMF, à des températures comprises entre 20 et 70°C et avec des temps de réaction allant de 24 à 72h (schéma 34).



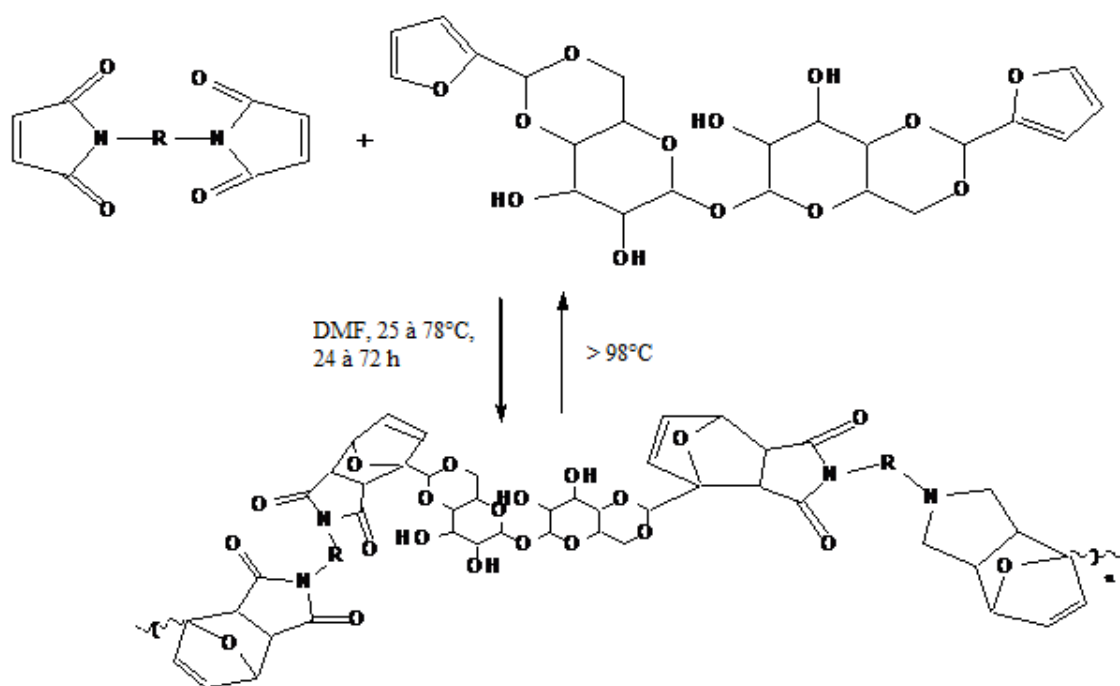


Schéma 34 : Synthèse des polymères à partir des pré-polymères diènes et diénophiles bifonctionnels [99]

L'analyse par la GPC a montré que les masses molaires les plus élevées sont obtenues pour des températures avoisinant 60°C. La régénération des réactifs par la rDA a été observée à une température supérieure à 90°C (schéma 35).

Teramoto et al. [100] ont synthétisé également deux types de bis-adduit à partir de la réaction entre la difurfurylidène tréhalose avec la 4,4' bismaléimidodiphénylthane (1) d'une part, et avec la 1,6 bismaléimidohexane (2) d'autre part, dans le diméthylformamide pendant 2 heures à 65°C (schéma 35).

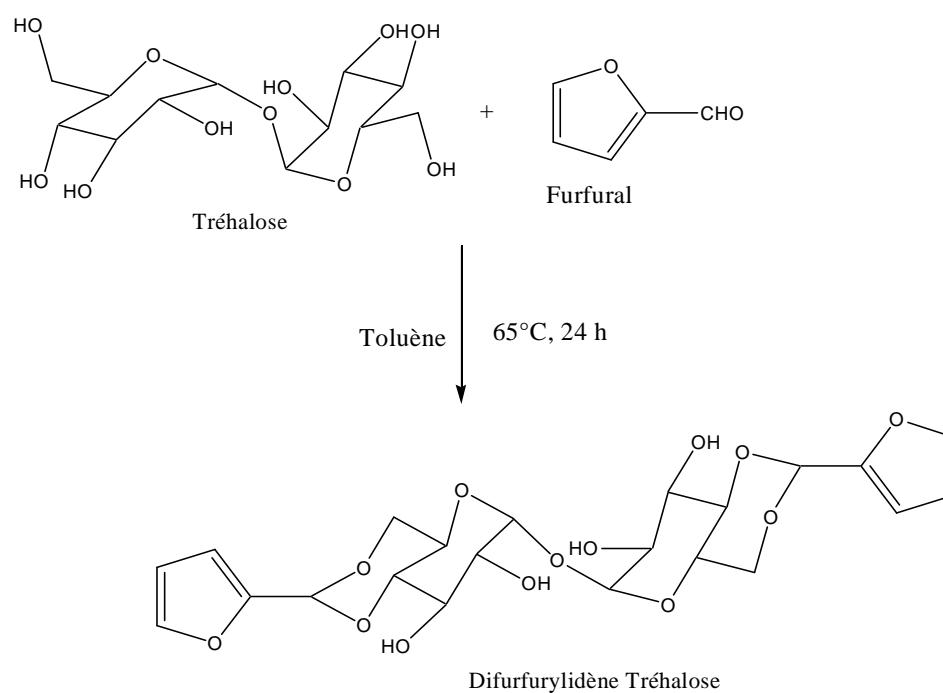
Ils ont étudié l'effet de la nature de la bismaléimide utilisée sur la masse molaire moyenne en nombre ainsi que le rendement de l'adduit obtenu (tableau 14 et 15). Ils ont remarqué que les masses molaires et le rendement sont plus importants dans le cas de l'adduit synthétisé avec la 4,4' bismaléimidodiphénylthane que pour l'adduit synthétisé avec la 1,6 bismaléimidohexane.

Tableau 14 : Conditions opératoires de la synthèse de l'adduit1 à partir de la réaction de la difurfurylidène tréhalose avec la 4,4' bismaléimidodiphénylthane [100]

Essai	Température (°C)	Temps(h)	Rendement(%)	M _n (g.mol ⁻¹)	M _w (g.mol ⁻¹)	M _w / M _n
1	25	24	24	6600	4600	1.4
2	40	24	92	11200	7100	1.6
3	55	24	88	8500	5600	1.5
4	70	48	74	13800	4200	1.5
5	70	48	89	15300	10200	1.5

Tableau 15 : Conditions opératoires de la synthèse de l'adduit2 à partir de la réaction de la difurfurylidène tréhalose avec la 1,6 bismaléimidohexane [100]

Essai	Température (°C)	Temps(h)	Rendement(%)	M _n	M _w	M _w / M _n
1	25	24	14	4500	5000	1.1
2	40	24	73	5500	9300	1.7
3	55	24	93	6800	12900	1.9
4	55	48	91	7600	15400	2.0
5	70	24	85	7000	12000	1.7



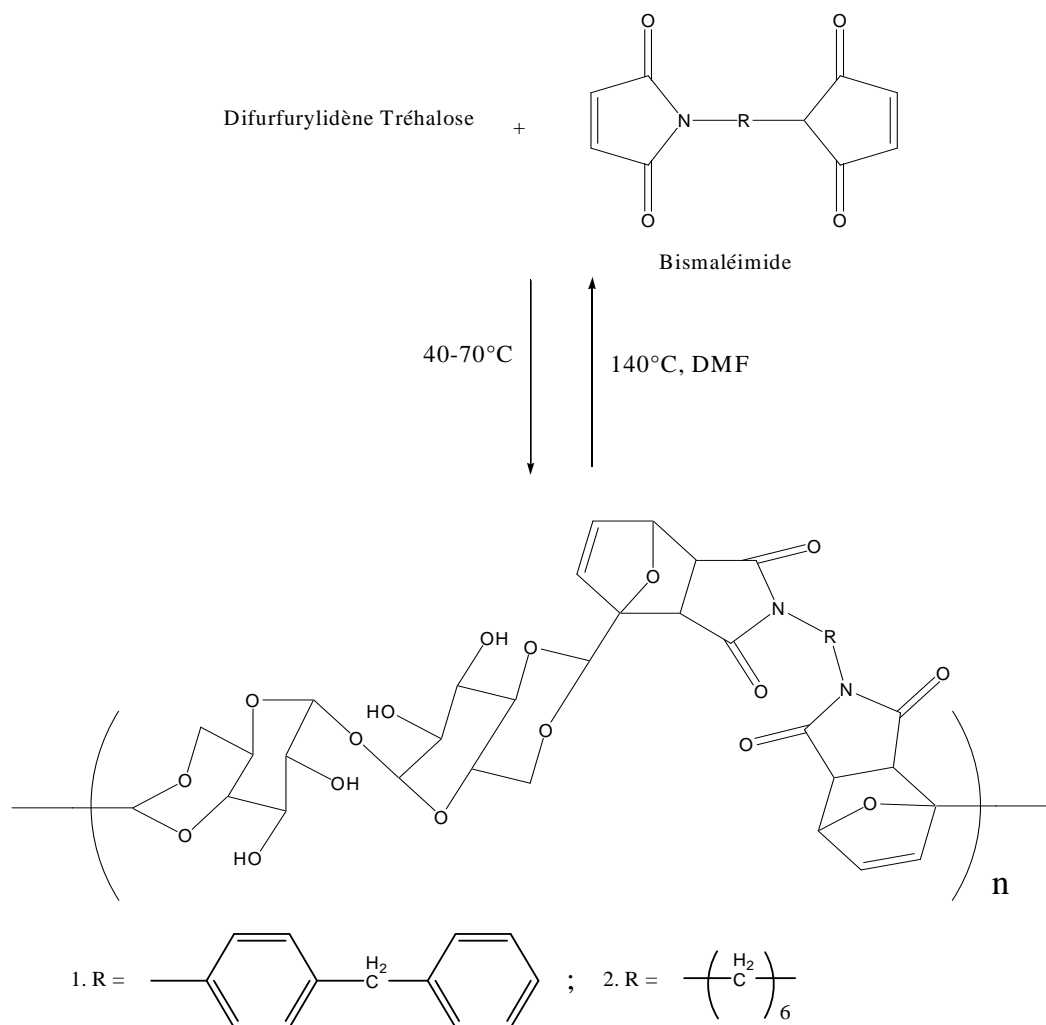


Schéma 35: Conditions opératoires de synthèse d'un bis-adduit à partir de la réaction de la difurfurylidène tréhalose avec une bismaléimide [100]

IV. Synthèse de réseaux

La synthèse des réseaux attire beaucoup l'intention des polyméristes. En effet, la structure en réseau confère aux matériaux des propriétés mécaniques supérieures.

La réaction d'un pré-polymère ou molécule bifonctionnel(le) ou trifonctionnel(le) avec un polymère porteur de la fonctionnalité complémentaire (i), le mélange réactionnel de pré-polymères ou molécules polyfonctionnel(le)s (ii) ou de polymères fonctionnalisés diènes et diénophiles (iii) sont les trois voies permettant l'obtention de polymères réticulés par la DA. Dans ce qui suit, nous nous limitons aux travaux sur les méthodes les plus rencontrées, à savoir la formation de réseaux thermosensibles à partir de la réaction de DA entre un polymère portant la fonction diène et un polymère portant la fonction

diénophile, entre un polymère portant la fonction diène et un diénophile multifonctionnel, bis-maléimide et tris-maléimide.

IV-1 Par la réaction entre un polymère portant la fonction diénophile et un polymère portant la fonction diène

Chujo et al. [101] ont étudié le couplage entre des polymères ayant des groupements pendants furaniques et maléimides (schéma 36). Ils ont montré que la réticulation des polymères s'est faite en masse et que la réaction de rDA s'est déroulée en milieu dilué à 80°C au bout de 2 heures.

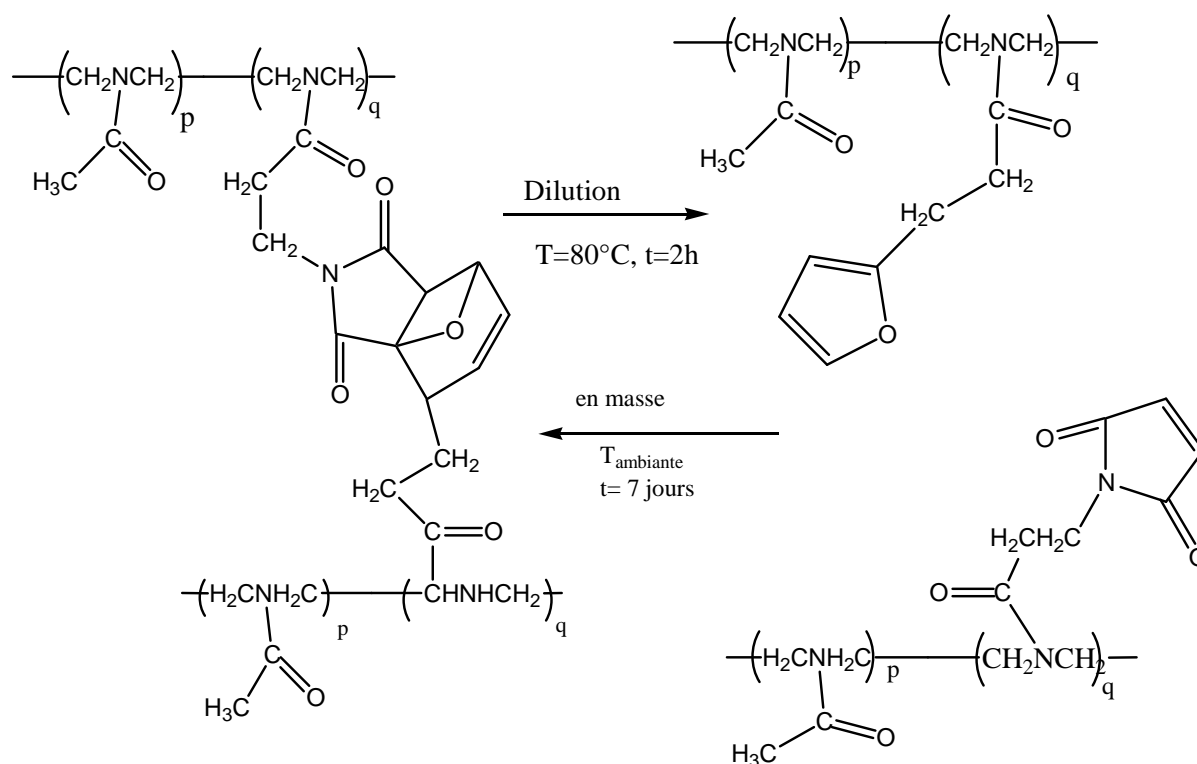


Schéma 36 : Synthèse des adduits polymères [101]

IV.2. Par la réaction d'une bis-maléimide avec un prépolymère diène

Les bis-maléimides ont souvent été utilisées pour la formation de réseaux de polymères fonctionnalisés par le furanne. Ainsi, Goussé et al. [67] sont parvenus à la synthèse d'un polymère réticulé à partir de la réaction de DA entre un copolymère greffé

par un diène de type furanne avec une bis-maléimide, effectuée dans le dichlorométhane, à la température de 40°C et durant 24 heures (schéma 37).

La réaction de rétro-Diels-Alder est obtenue dans le chlorobenzène, en présence d'un excès de 2-méthylfuranne pour piéger le diénophile restitué au cours de la rDA, à la température de 130°C et durant 24 heures.

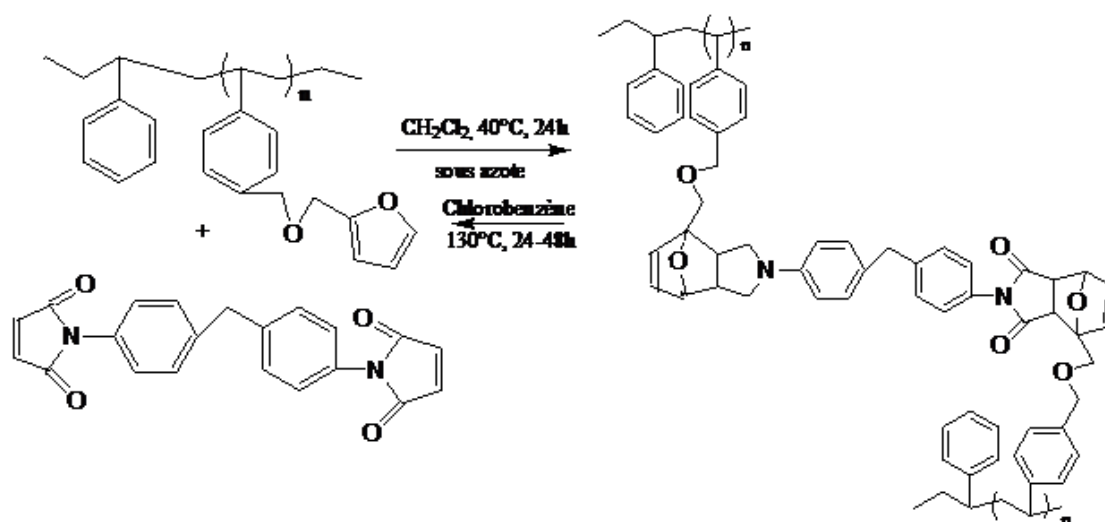


Schéma 37 : Polymère réticulé de type (PS-g-furyl/bis-maléimide) [67]

Wei et al. [102-104] ont synthétisé un bis-adduit de type hydrogel à partir de la réaction de DA entre un polymère portant la fonction diène et un pré-polymère diénophile de synthèse. Le diène (PFMVP), qui est un copolymère formé à partir du furfuryl méthacrylate et de la N-vinyl-2-pyrrolidone, a été synthétisé par polymérisation radicalaire, dans le toluène, en utilisant l'AIBN comme amorceur à 70°C. Le diénophile (PEG-AMI), est un polymère préparé par la réaction de la N-alaninyl maléimide avec le poly(éthylène glycol), en utilisant la N, N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) comme déshydratant. Enfin, le bis-adduit est le produit de la réaction entre le pré-polymère bis-diène et le pré-polymère diénophile (schéma 38).

L'effet du solvant et de la température sur la réaction de rDA a été étudié (tableau 16). En effet, les auteurs ont remarqué que, lorsque la température est inférieure à 70°C, les gels ne sont dissociés dans aucune des quatre solutions pendant 12 heures. Mais,

lorsque la température est portée à 100°C, les gels, dans l'eau, le dioxane et l'éthanol se dissocient en 12 heures, alors que le gel dans le DMF se dissocie en 3 heures. Cette différence indique que les deux températures et le solvant ont eu un impact sur la réaction de rDA.

Des températures élevées augmentent la vitesse de réaction et raccourcissent le temps nécessaire pour transformer les gels polymères en polymères solubles. Par contre, le DMF pourrait piéger les fragments furannes et maléimides, et empêcher leurs recombinaison.

Tableau 16 : Temps de dissociation à différentes températures et dans différents solvants [102]

Solvant	Eau	DMF	Dioxane	Ethanol
Dissociation (12h à 70°C)	Non ^a	Non ^a	Non ^a	Non ^a
Dissociation (100°C)	12h	3h	12h	12h

^a Le gel n'est pas dissocié en 12 heures

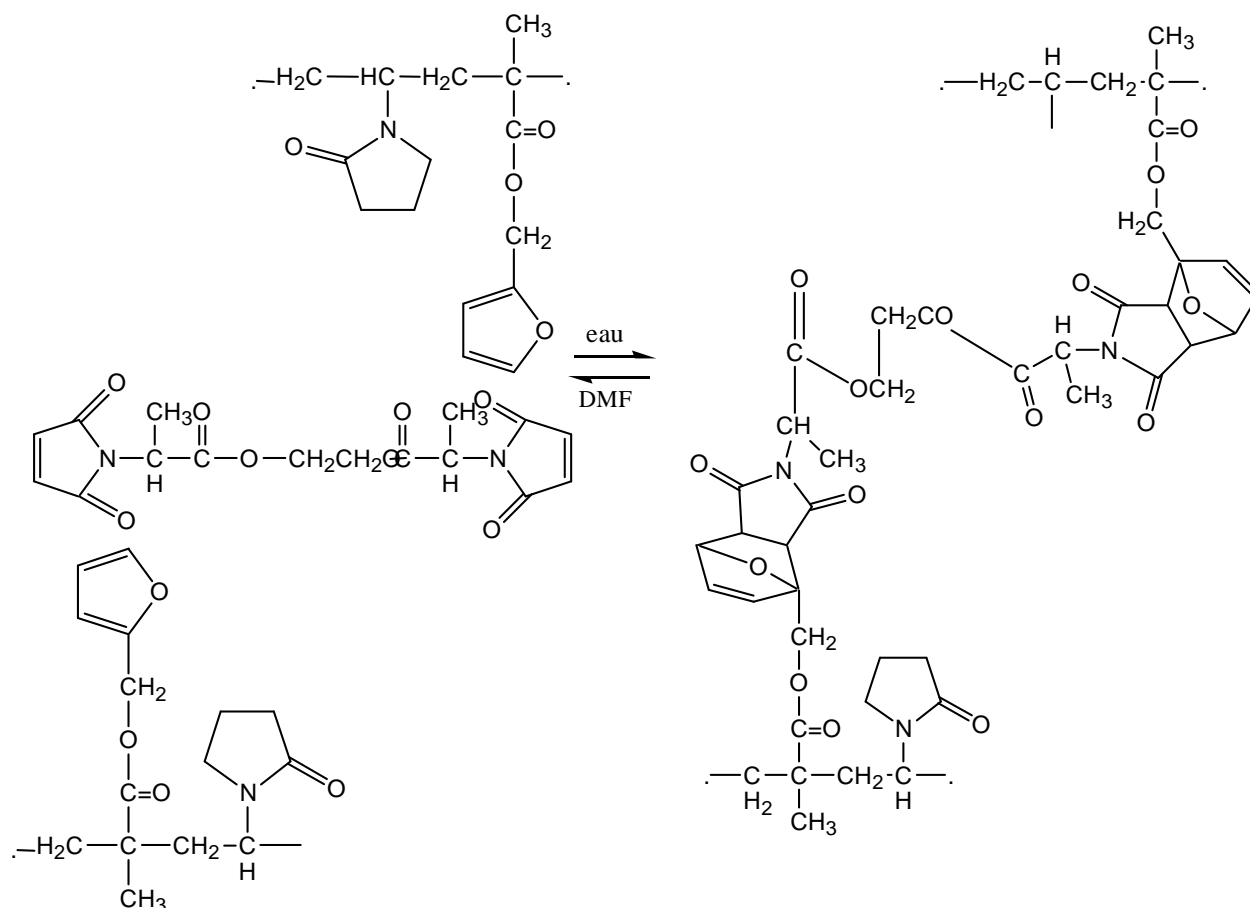


Schéma 38 : Structure chimique du bis-adduit sous forme de l'hydrogel formé par la réaction de Diels-Alder [102]

Kavitha et al. [105,106] ont également utilisé une bis-maléimide, la N, N' phénylmaléimide, avec un polymère de type polyfurfuryl méthacrylate (PFMA) pour former des réseaux. La réaction a lieu dans le dichlorométhane, à 25°C, sous azote et durant 24 heures (schéma 39).

L'analyse thermique par DSC du réseau obtenu révèle par l'apparition d'un pic endothermique aux alentours de 122°C, que la réversibilité du système a lieu, vu à cette température

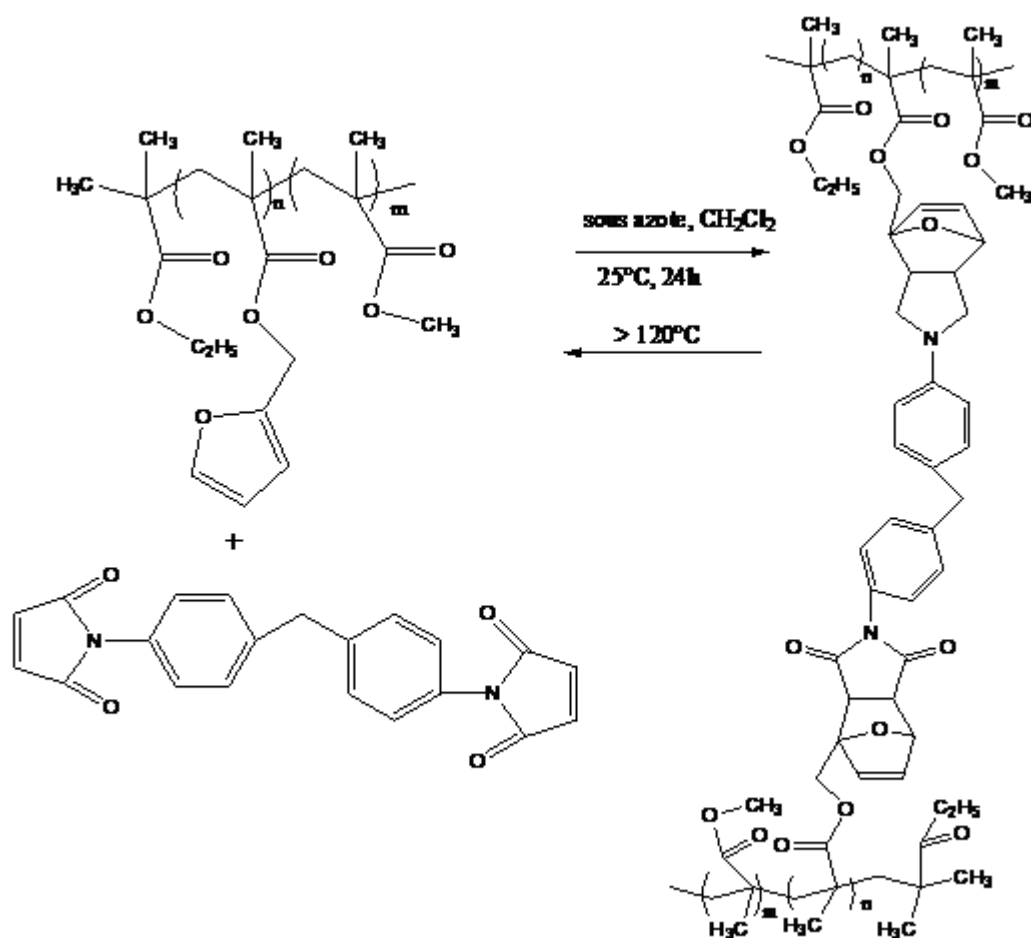


Schéma 39 : Réticulation du PFMA par une bis-maléimide [105, 106]

Nous citerons également le travail d'Adzima et al. [107] qui ont synthétisé un réseau réticulé en deux étapes. La première concerne la synthèse du polymère tri-diène furanne (PPTF). En effet, le (PPTF) (1) (figure 15) a été synthétisé par un mélange équifonctionnel du pentaérythritol propoxylate triacrylate (PPTA) avec la furfuryl mercaptane, en présence de triéthyl amine comme catalyseur, à 40°C et pendant 24 heures. La seconde étape porte sur la synthèse du réseau réticulé. Le polymère a été synthétisé par la combinaison équimolaire entre le pentaérythritol propoxylate tris [3-(furfurylthiol)-propionate] (PPTF) avec la 1,1'-(méthylènedi-4,1-phénylène) bismaléimide (DPBM) (2). Le mélange réactionnel a été chauffé jusqu'à 155°C, température de fusion de la (DPBM), puis refroidi à 110°C jusqu'à ce que le matériau soit liquide et homogène.

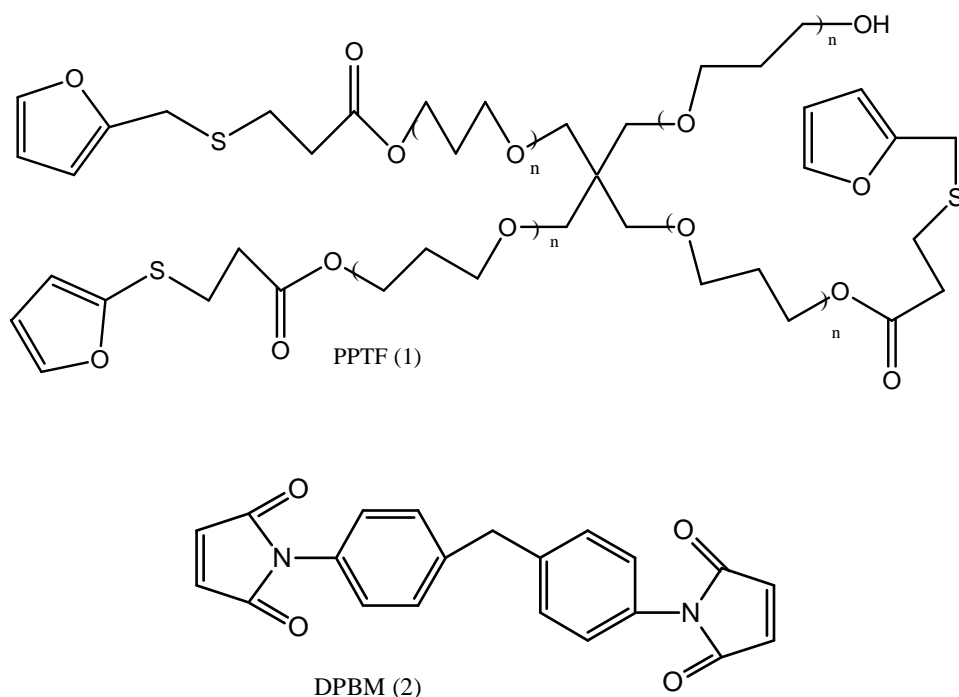


Figure 15 : Pré-polymère PPTF (1) et la bismaléimide (2) utilisés pour la synthèse du réseau [107].

L'étude rhéologique des réseaux et notamment le suivi des modules G' et G'' en fonction de la fréquence et à diverses températures, a permis de déterminer la température du point de gel égale à $(91.2 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$.

Sur la même voie, Goiti et al. [108-111] ont synthétisé un réseau réticulé en mélangeant le poly (styrène-co-furfuryl méthacrylate) et les fonctions diénophiles de la bis-maléimide, introduits en proportions stœchiométriques (schéma 40).

Une étude cinétique, à l'aide des spectroscopies UV et RMN- ^1H , a donné une constante de vitesse comprise entre 1.9 et $3.6 \cdot 10^{-5} \text{L}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{h}^{-1}$ selon la proportion maléimide / furanne.

L'étude cinétique de la rDA du polymère réticulé formé en 8 jours permet d'établir une loi cinétique du premier ordre ($3.14 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1} < k < 9 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$; $77^\circ\text{C} < T < 110^\circ\text{C}$) et une énergie d'activation de $21 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

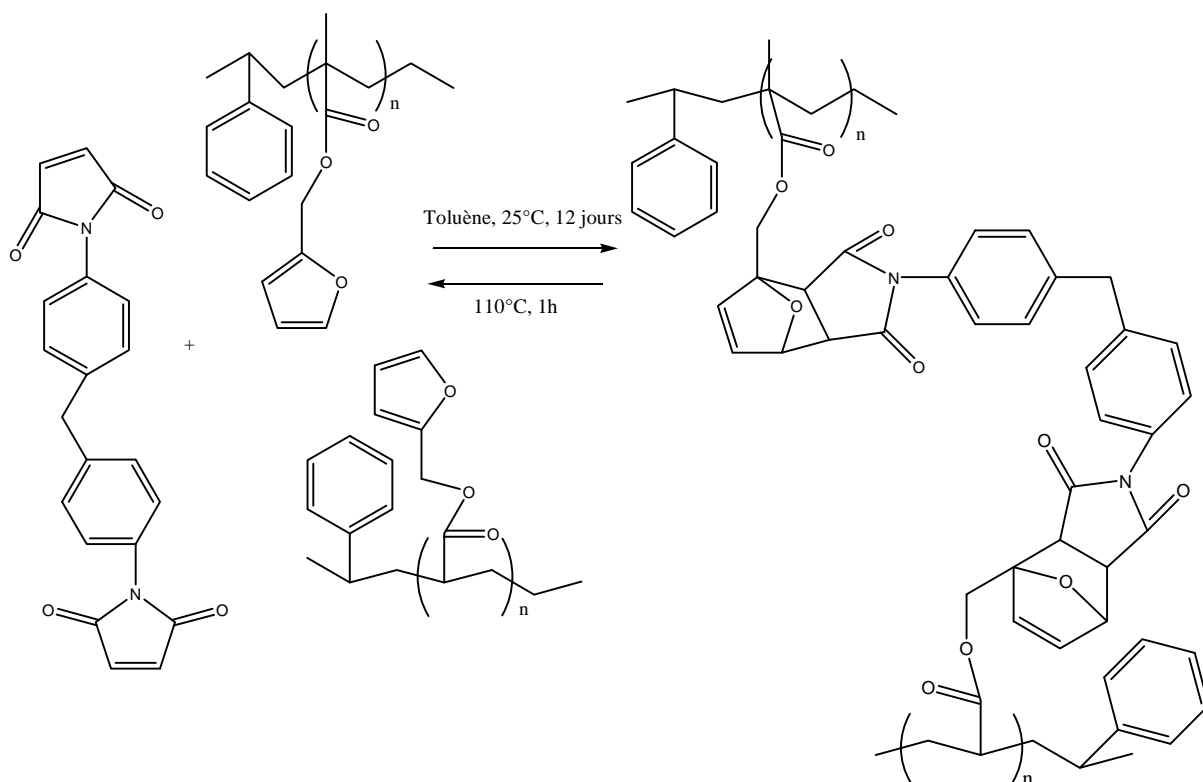


Schéma 40 : Réticulation du polymère linéaire [108]

Plus récemment, Gaina et al [112] ont préparé des réseaux thermoréversibles de polymères par la réaction de Diels-Alder entre des poly (vinyl furfural) (PVF) et des monomères multifonctionnels maléimide (BMI) (schéma 41).

Le poly (vinyl furfural) a été obtenu par l'acétylisation catalysée par un acide du poly(alcool vinylique) avec du 2-furaldéhyde dans un milieu non aqueux.

La synthèse des réseaux polymères réticulés a été réalisée entre un mélange équifonctionnel du poly (vinyl furfural) et divers monomères bis-maléimides. Ces deux réactifs ont été dissous dans 10 mL de diméthylformamide (DMF) et agités à 80-90°C pendant 4 heures. La solution est dégazée sous vide et rapidement étalée sur une plaque de verre, à l'aide d'une raclette ($e = 1$ mm). Le solvant a été évaporé dans l'atmosphère à 80-90°C pendant 24 heures et le film a été retiré de la plaque de verre par trempage dans de l'eau froide.

La réaction de rDA a été obtenue en chauffant l'adduit à 150°C pendant 1 heure (figure 16).

L'analyse par la DSC de l'adduit réticulé a donné un pic endothermique à 138°C lors du cycle de chauffage, ce qui indique la coupure des liaisons transversales formées par la DA. Un pic exothermique a été observé lors du cycle de refroidissement à 103°C, en raison de la formation de la liaison covalente entre les fragments furannes et maléimides.

Les réseaux présentent un gonflement considérable dans les solvants organiques qui dissolvent à la fois le poly(vinyl furfural) et les bis-maléimides. Par chauffage à 150°C dans des solvants aprotiques, ces réseaux deviennent solubles.

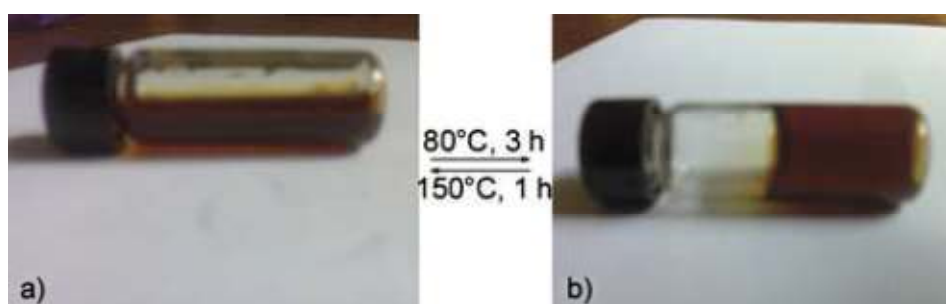


Figure 16 : Photographie d'observation de la thermo-réversibilité du réseau réticulé

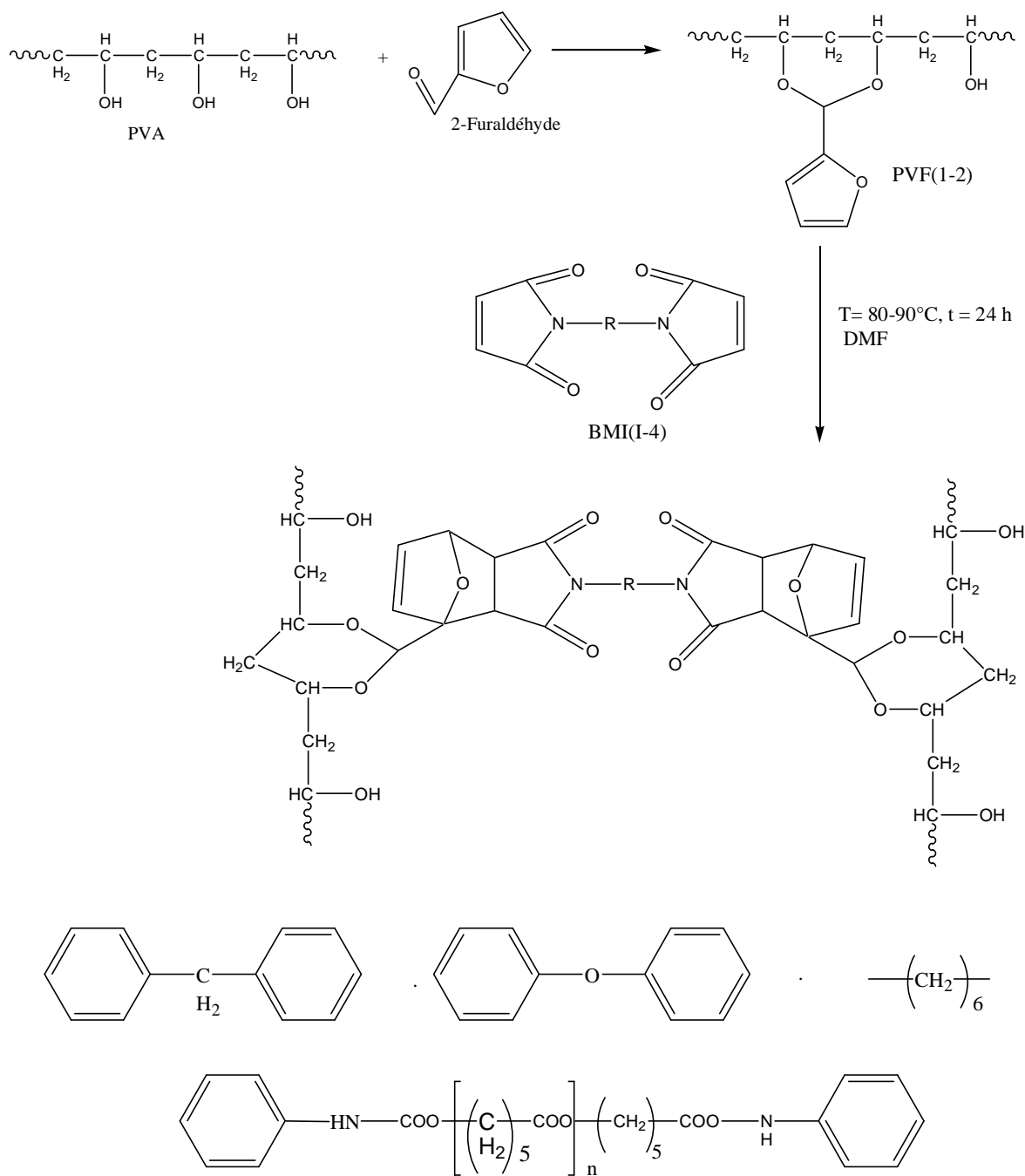


Schéma 41 : Synthèse du réseau réticulé [112]

IV.3. Par la réaction de tri-maléimide avec un pré polymère diène

Ishida et al. [113,114] ont décrit la structure et les propriétés physiques de trois polymères semi-cristallins réticulés obtenus par la synthèse en masse d'une tris-maléimide avec trois différents pré-polymères télchéliques de type furyl poly (ϵ -caprolactone) avec des masses molaires similaires (PCLF_{2-x} , $x=A, E$ ou U). Les groupes

terminaux furannes sont reliés au polymère par des liaisons amides (A), ester (E) et uréthane (U) (figure 17). Ils ont également étudié l'effet des différents substituants (A, E, U) sur le rendement de la DA/rDA et sur les propriétés physiques et structurales du réseau de polymère. Il a été montré que la vitesse de dissociation des réseaux par la rDA était significative dans l'ordre de $E > U > A$ alors que le taux de réticulation à l'équilibre de la réaction de DA augmentait selon l'ordre inverse.

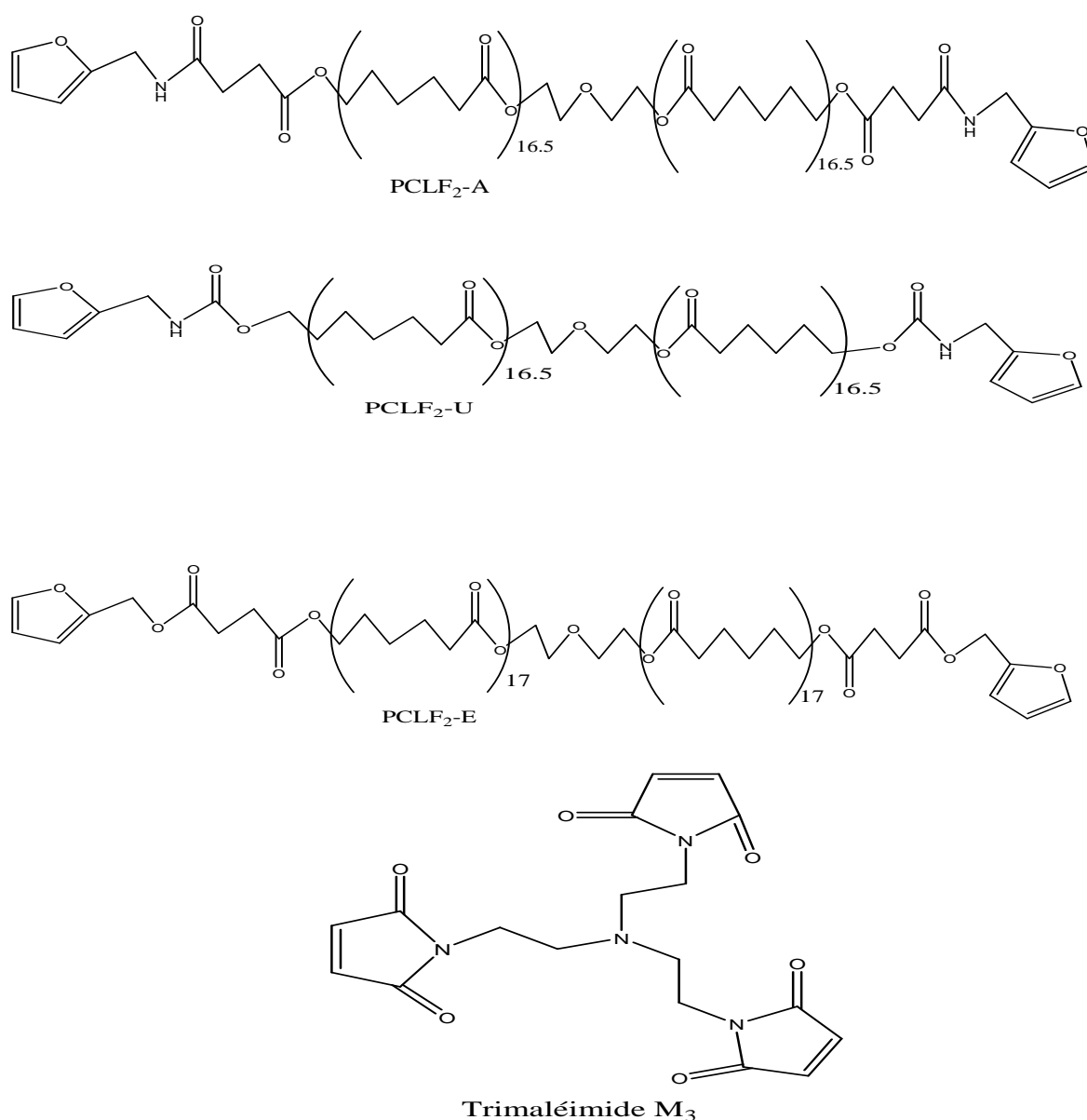


Figure 17 : Structures chimiques des pré-polymères PCLF₂-x (x=A, E, U) ainsi que de la tri-maléimide [113]

Conclusion

Ce premier chapitre, consacré à l'étude bibliographique sur la réaction de Diels-Alder et la réaction de rétro Diels-Alder, a permis de passer en revue l'essentiel des travaux faits, dans un premiers temps dans la synthèse d'adduits simples, puis dans la synthèse de polymères thermosensibles fonctionnalisés, linéaires ou réticulés. A travers cette étude nous avons pu mettre en évidence les différentes conditions opératoires de ce type de réactions.

Les mécanismes, la réactivité et la stéréochimie de la DA et de la rDA ont permis de déterminer les caractéristiques les plus importantes de ces réactions. Nous avons pu voir, d'autre part, que de nombreux facteurs, tels que le type de solvant, le catalyseur, la pression, la nature des substituants ou l'encombrement stérique, interviennent dans la formation et la stéréochimie des adduits et des polymères.

Cette étude a montré que le diène le plus rencontré parmi les précurseurs de la DA est le furanne, alors que les diénophiles les plus utilisés sont l'anhydride maléique, les maléimides et les quinones. Les réactions de DA et rDA sont en majorité effectuées en solution à des températures douces (50-90°C) pour les réactions de DA, et les réactions de rDA sont généralement au dessus de 95°C. Les techniques de caractérisation les plus rencontrées sont des techniques classiques d'analyse, tels que l'IR-TF, RMN, GPC, ATG et la DSC. L'étude rhéologique est depuis peu de temps utilisée.

Si les travaux concernant la réaction de DA appliquée aux polymères se sont multipliés depuis ces 10 dernières années, peu traitent des réseaux à base d'époxy-amine. Aussi, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux réseaux thermosensibles, à partir de la réaction de DA entre des pré-polymères diène et des pré-polymères multi-maléimide à base d'époxy-amine.

CHAPITRE 2

SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES AGENTS DE COUPLAGE MULTI-DIENE FURANNE ESTER

Introduction

Ce chapitre décrit la synthèse des réactifs diènes multifonctionnels, à savoir celle des agents de couplage multi-diènes furanne ester réalisés par la réaction d'estérification entre des polyalcools (le Glycérol et le penta-érythritol éthoxylate) avec des furannes acides (l'acide furoïque et l'acide 3-(2-furfuryl) propanoïque).

Dans le but d'identifier ces composés et de déterminer leur fonctionnalité, leurs analyses structurales seront développées.

I. Partie expérimentale

I.1 Caractérisation des monomères réactifs acides

I.1.a L'acide 2-furoïque (AF)

L'acide 2-furoïque est un acide commercial fourni par la société Aldrich ayant une pureté de 98% et une masse molaire égale à 112 g. mol^{-1} . Il est sous forme de poudre blanche cristalline et est utilisé comme conservateur et bactéricide. Ses dérivés sont largement utilisés comme aromatisants dans les préparations médicinales et aussi dans la recherche biologique. Les données spectrales de RMN- ^1H et d'IR-TF ainsi que la température de fusion de l'acide 2-furoïque sont donnés dans les figures 1 et 2 et le tableau 1.

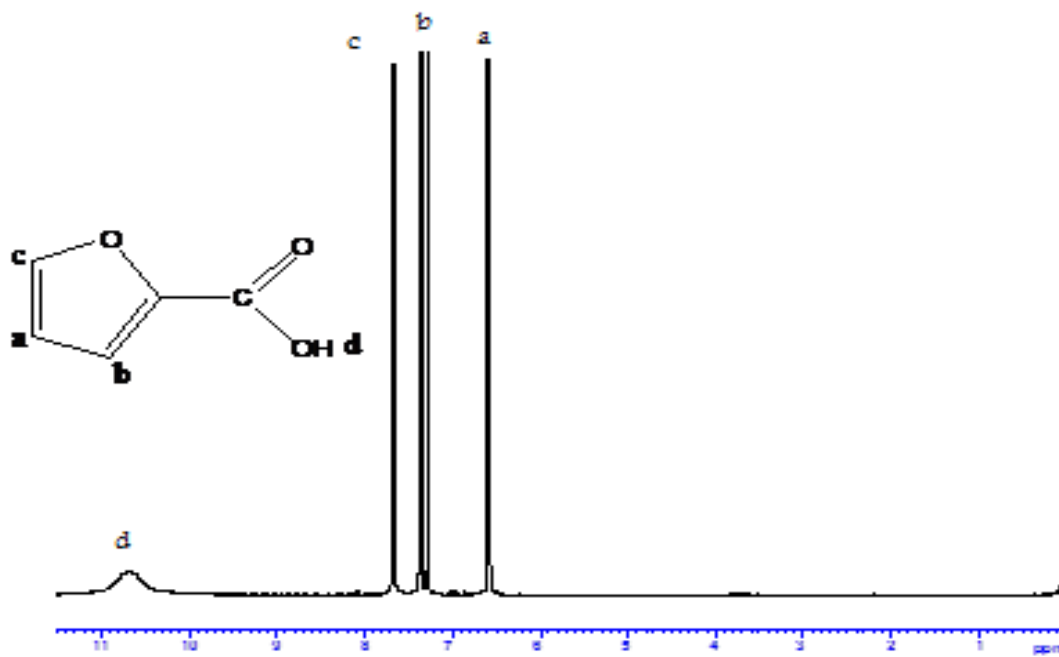


Figure 1 : Spectre RMN-¹H de l'acide furoïque (CDCl₃)

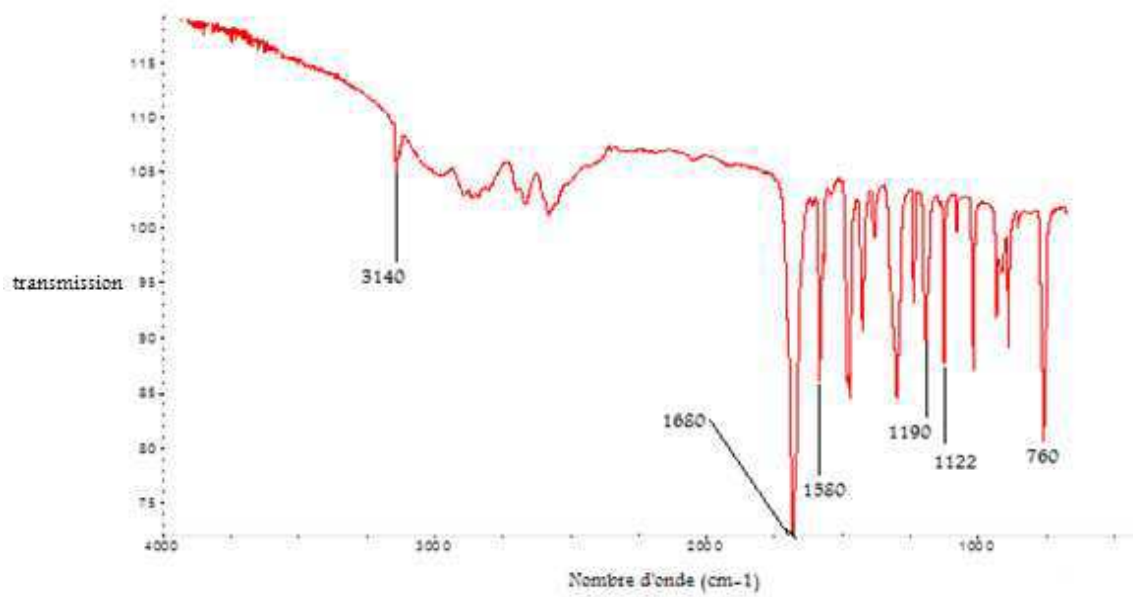


Figure 2 : Spectre IR-TF de l'acide furoïque

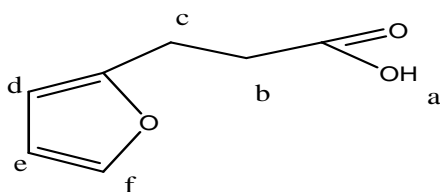
Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques de 2-acide furoïque

Type d'analyse	Attribution	Grandeur mesurée
IR-TF (cm ⁻¹)	O-H	3140
	C=O (acide)	1680
	C=C	1580
	-C-O-C-	1190, 1122
	=C-H	760
RMN- ¹ H	a	10.6
	b	7.3
	c	6.6
	d	7.7
DSC (°C)	Fusion	130

I.1.b Acide 3-(2-furfuryl) propanoïque (FAP)

L'acide 3-(2-furfuryl) propanoïque (figure 3) est un acide commercial fourni par la société Acros avec une pureté de 98% et une masse molaire égale à 140g mol⁻¹.

Les caractéristiques physiques de l'acide 3-(2-furfuryl) propanoïque sont données sur le tableau 2. Le spectre IR-TF, l'analyse structurale par RMN-¹H ainsi que les différentes analyses thermiques sont donnés sur la figure 4 et le tableau 2.

**Figure 3** : Formule développée de l'acide 3-(2-furfuryl) propanoïque

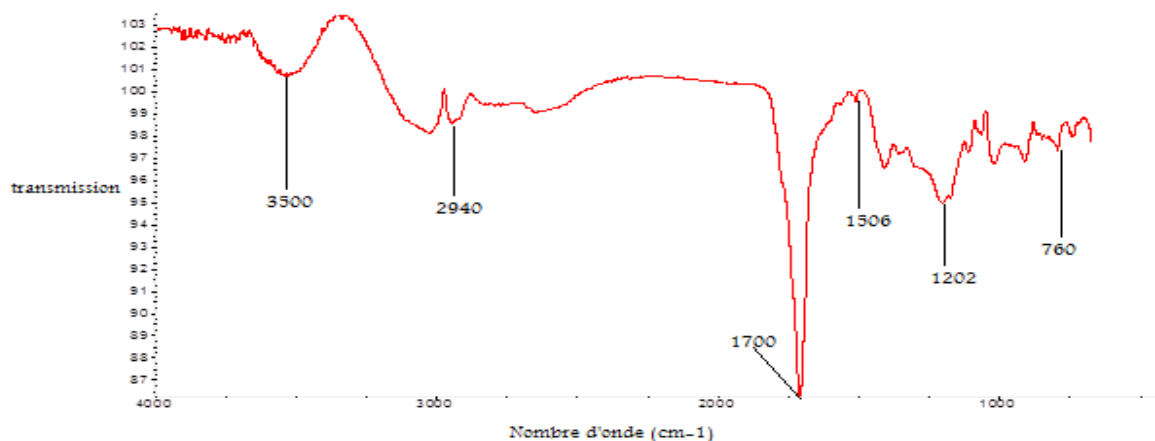


Figure 4 : Spectre IRTF de l'acide 3-(2-furfuryl) propanoïque

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'acide 3-(2-furfuryl) propanoïque

Type d'analyse	Attribution	Grandeur mesurée
IR-TF (cm ⁻¹)	O-H	3500
	C=O (acide)	1700
	C=C	1506
	-CH ₂ -	2940
	-C-O-C-	1202
	=C-H	760
RMN ¹ H (ppm)	a	10.6
	b	2.6
	c	2.9
	d	6.1
	e	6.2
	f	7.4
DSC (°C)	Fusion	56
	Cristallisation	33
ATG (°C)	Dégradation	177

I.2 Caractérisation des monomères réactifs alcools

I.2.a Glycérol (Gly)

Le glycérol est un tri-alcool commercial fourni par la société sigma Aldrich, avec une pureté de 99% et une masse molaire de 92 g.mol⁻¹. Le glycérol, aussi appelé

glycérine, est un liquide incolore, inodore, translucide et visqueux. Il est entièrement soluble dans l'eau et dans les alcools, faiblement soluble dans les autres solvants organiques tels que l'éther ou le dioxane, et insoluble dans les hydrocarbures. Les spectres RMN-¹H et IR-TF du glycérol sont représentés, respectivement, sur les figures 5 et 6 et rassemblés sur le tableau 3.

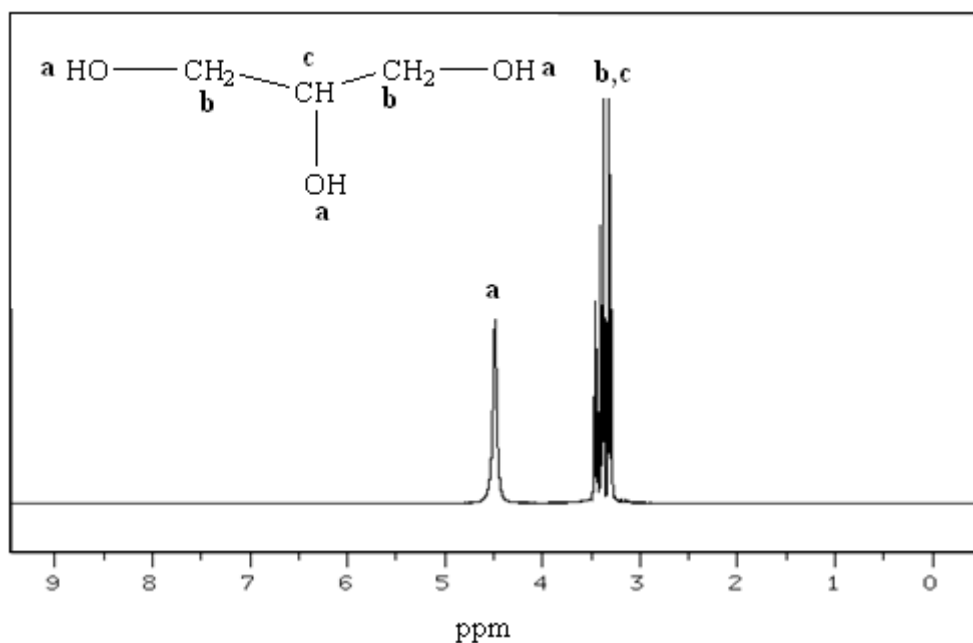


Figure 5 : Spectre RMN-¹H du Glycérol (DMSO)

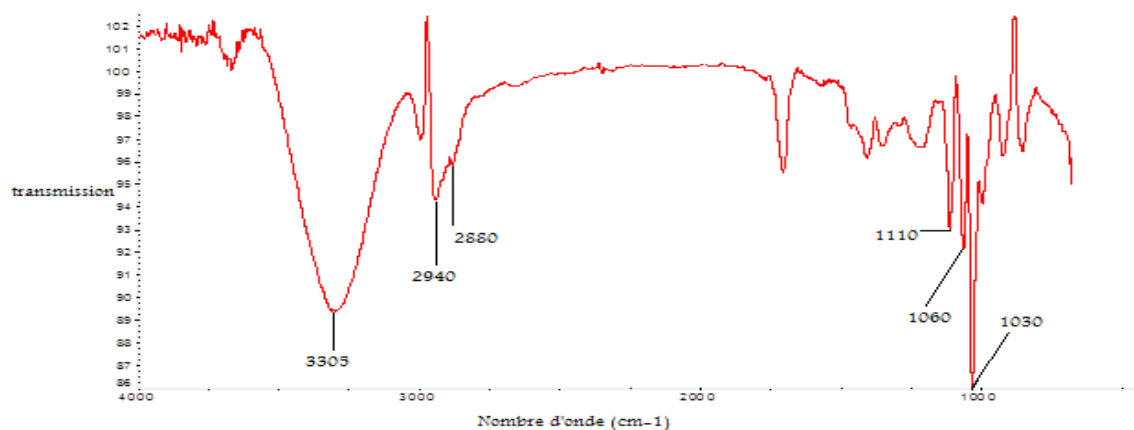


Figure 6 : Spectre IR-TF du glycérol

Tableau 3 : Différentes caractéristiques physico-chimiques du glycérol.

Type d'analyse	Attribution	Grandeur mesurée
RMN- ¹ H (ppm)	a	3.3
	b	4.3
	c	4.4
IR-TF (cm ⁻¹)	-OH	3305
	-CH ₂ -	2940
	-CH	2880
	C-O	1030 ,1060
	-CH(CH ₂)	1110
DSC (°C)	Fusion	20

I.2.b Le penta-érythritol éthoxylate (tétra-alcool)

Le penta-érythritol éthoxylate (figure 7) est un tétra-alcool commercial fourni par la société Sigma Aldrich, ayant une pureté de 98% et une masse molaire de 270 g.mol⁻¹. Les caractérisations par RMN-¹H, IR-TF et DSC sont données sur les figures 8 et 9 et le tableau 4.

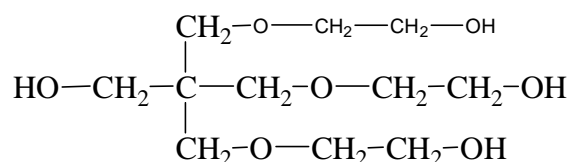


Figure 7 : Structure chimique du tétra-alcool

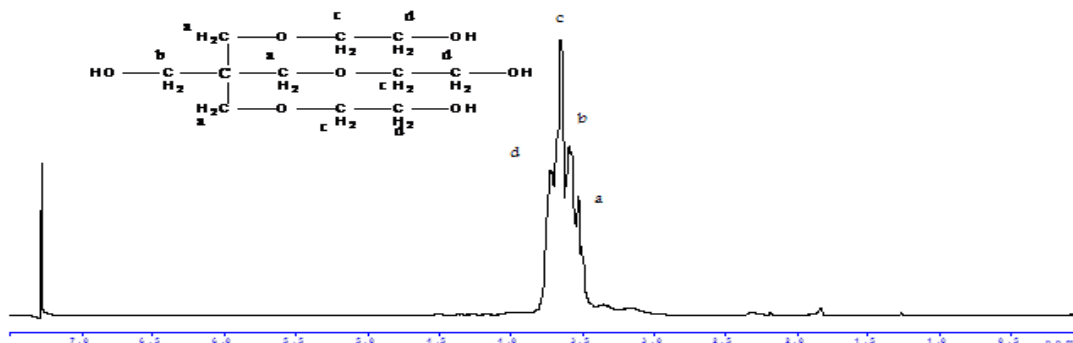


Figure 8 : Spectre RMN-¹H du tétra-alcool (CDCl₃)

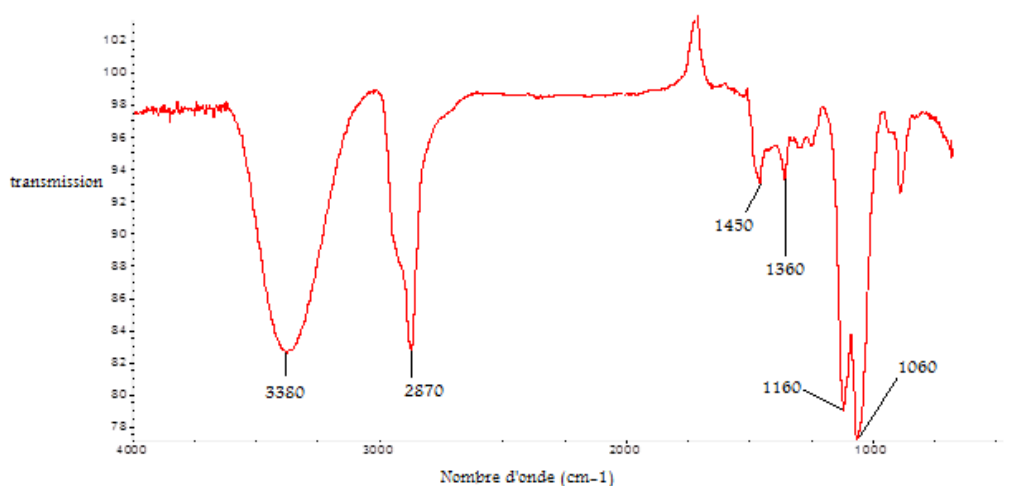


Figure 9 : Spectre IR-TF du tétra-alcool

Tableau 4 : Différentes caractéristiques physico-chimiques du tétra-alcool

Type d'analyse	Attribution	Grandeur mesurée
RMN- ¹ H (ppm)	a	3.5
	b	3.6
	c	3.7
	d	3.8
IR-TF (cm ⁻¹)	-OH	3380
	-CH ₂	2870
	-C(CH ₂) ₃	1360, 1450
	C-O-C	1160
	O-CH ₂	1060
DSC (°C)	Fusion	58

I.3 Synthèse des agents de couplage multi-diène furanne ester

La synthèse des agents de couplage multi-diènes furanne ester a été faite à partir de la réaction d'estérification entre des polyalcools (le Glycérol et le penta-érythritol éthoxylate) avec des diènes furannes acides (l'acide furoïque et l'acide 3-(2-furyl) propanoïque), selon le mode et les conditions opératoires définis ci-dessous.

Dans un ballon de 150 mL, on fait dissoudre 2.1 g (0.015 mL) de l'acide 3-(2-furfuryl) propanoïque à la température de 60°C (à 130°C pour l'acide furoïque). Une

fois l'acide 3-(2-furfuryl) propanoïque complètement dissous, on lui ajoute, goutte à goutte, 0.46 g (0.005 mol) de glycérol et 1% en poids de la N, N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCCI), utilisé comme déshydratant. Enfin, le mélange réactionnel est maintenu sous agitation magnétique, sous azote, pendant 2 heures et à la température de 60°C.

Le même mode opératoire a été adopté pour la synthèse du tétra-diène furanne ester (réaction de l'acide 3-(2-furfuryl) propanoïque ou l'acide furoïque avec le tétra-alcool).

Les modes et les conditions opératoires de synthèse des différents tri-diènes et tétra-diènes furanne ester sont résumés dans le tableau 5.

En fin de réaction, tous les produits obtenus sont séchés dans l'étuve pendant 4 heures à 50°C.

Tableau 5 : Réactifs et conditions opératoires de la synthèse des différents agents de couplage multi-diènes furanne ester

Multi-diène furanne ester	Réactifs et quantités	Conditions	Rendements (%)
Tri-diène furanne ester1	Acide furoïque(3mol) +glycérol (1mol)	Masse, T=130°C, t=2h, DCCI	17.4
Tri-diène furanne ester2	Acide 3-(2-furfuryl) propanoïque(3mol) +glycérol (1mol)	Masse, T=60°C, t=2h, DCCI	10.0
Tétra-diène furanne ester1	Acide furoïque (4mol) +tétra alcool (1mol)	Masse, T=130°C, t=2h, DCCI	52.8
Tétra-diène furanne ester2	Acide furfuryl propanoïque (4mol) + tétra alcool (1mol)	Masse, T=60°C, t=2h, DCCI	75.5

II. Résultats et discussions

II.1 Caractérisations physico-chimiques des agents de couplage multi-diène furanne ester

II.1.a Structures chimiques des agents de couplage multi-diènes furanne ester

Les différentes structures attendues des agents de couplage multi-diènes synthétisés sont représentées sur les figures 10, 11 et 12.

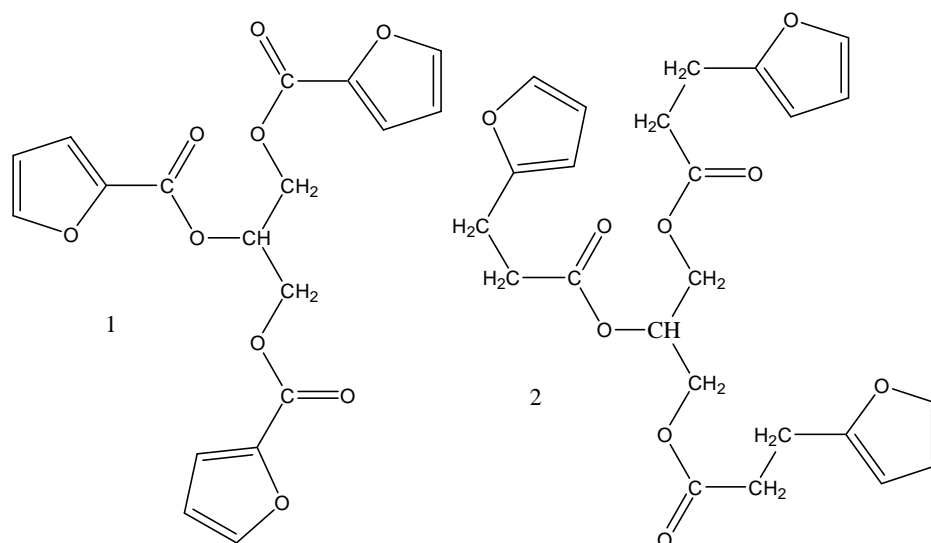


Figure 10 : Structures chimiques des [1-Tri-diène furanne ester 1 (3 AF + 1 Gly),
2- Tri-diène furanne ester2 (3 FAP + 1 Gly)]

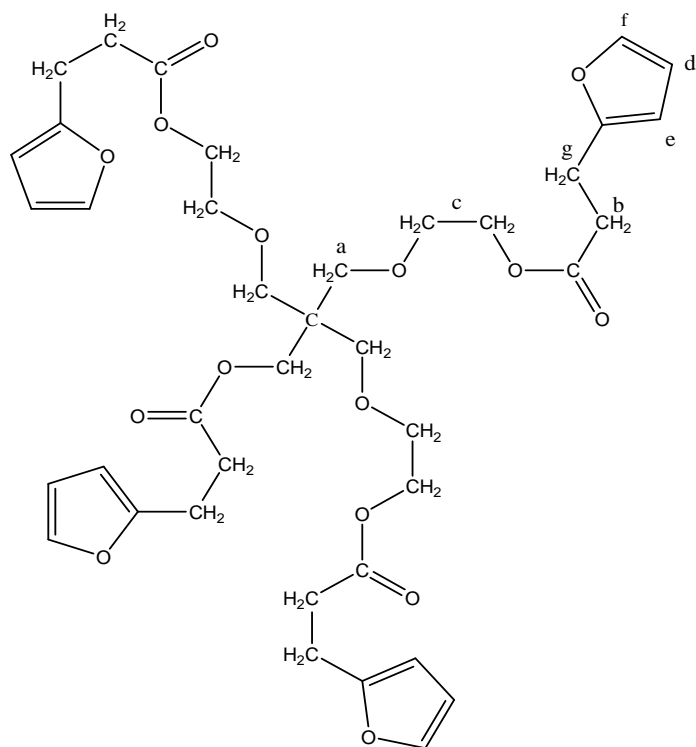


Figure 11 : Structures chimiques du Tétra-diène furanne ester 2 (4 AFP + 1 tétra-alcool)

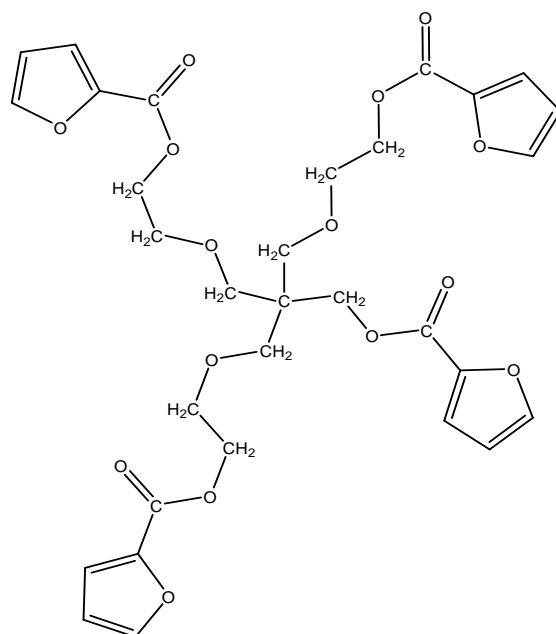


Figure 12 : Structures chimiques du Tétra-diène furanne ester 1 (4 AF + 1 tétra-alcool).

II.1. b Caractérisations des agents de couplage multi diènes furanne ester

Les différents produits obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse telles que l'infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), la RMN-¹H, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et enfin la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).

II.1.b.1 Caractérisations par l'IR-TF

Les spectres IR-TF des différents multi-diènes furanne ester formés sont donnés sur la figure 13. Les différents spectres montrent la présence de deux bandes d'absorption situées respectivement à 1730 cm⁻¹ (C=O) et 1240 cm⁻¹ (C-O) caractéristiques de la fonction ester. La synthèse des différents multi-diènes a donc bien eu lieu.



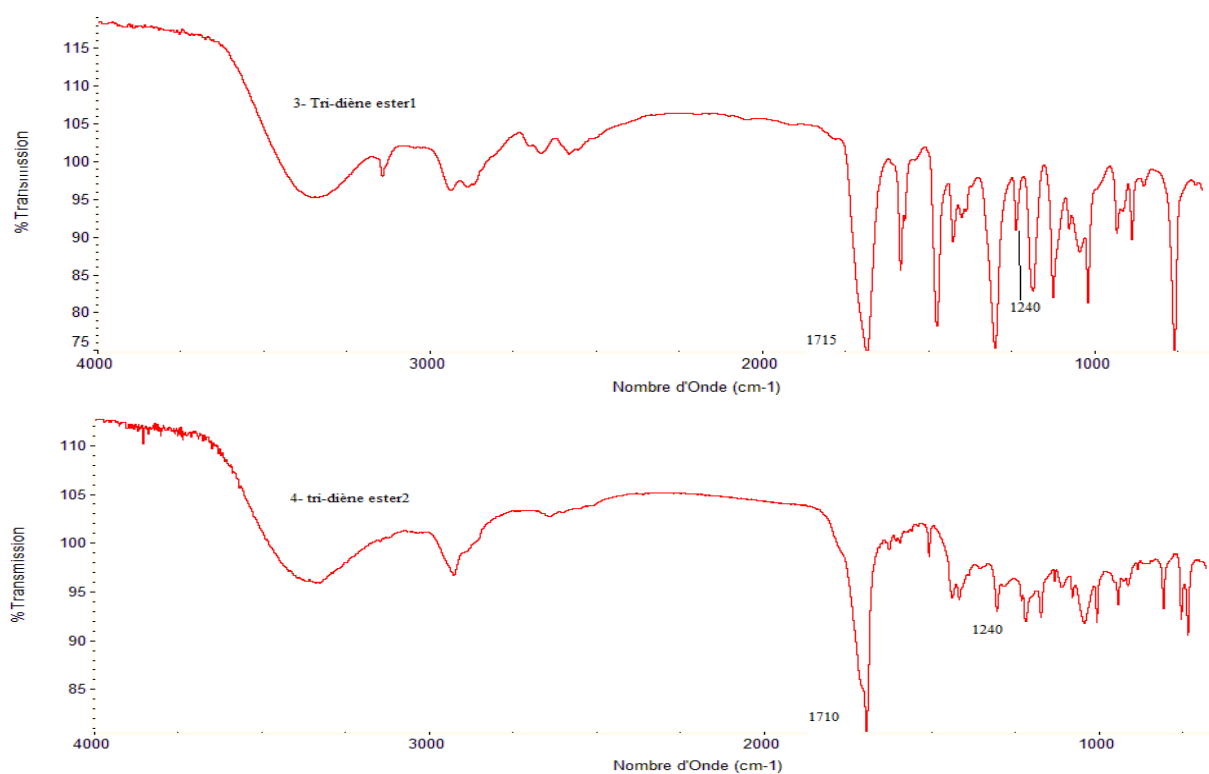


Figure 13 : Spectres IR-TF des différents multi-diènes furanne ester : 1-tétra-diène ester1 (4AF+1Tétra-alcool) ; 2-tétra-diène ester2 (4AFP+1tétra-alcool) ; 3- tri-diène ester1 (3AF+1Gly) ; 4- tri-diène ester2 (3AFP+1Gly)

II.1.b.2 Caractérisations par RMN-¹H

Les spectres RMN-¹H des différents multi-diènes furanne ester sont représentés sur les figures 14, 15, 16 et 17.

Les rendements (X) ont été calculés à partir des intégrations des protons du noyau furanique (I₁) et celles des méthines et/ou des méthylènes liés à l'oxygène de la fonction ester (I₂).

Tétra-diène furane ester2

I₁ = 3 I₁: intégration des protons furaniques correspondant à 12H

I₂ = 1,51 I₂: intégration des protons a' et c correspondant à 8H.

En appliquant la formule : $X = I_2 / [(I_1/12) \times 8] \times 100\%$

Le rendement X₁ = 1,51 / [(3/12) x 8] * 100% = 75.55%.

Tétra-diène furane ester1

$$I_1 = 2,7$$

$$I_2 = 0,95. \text{ En appliquant la formule : } X = I_2 / [(I_1/12) \times 8] * 100\%$$

$$\text{Le rendement } X_2 = 0,95 / [(2,7/12) \times 8] * 100\% = 52.77\%.$$

Tri-diène ester furane1

$$I_1 = 9,3$$

$$I_2 = 0,9 \quad I_2 : \text{ intégration des protons a et b correspondant à 5H.}$$

$$\text{Formule: } X = I_2 / [(I_1/9) \times 5].$$

$$\text{Le rendement } X_3 = 0,9 / [(9,3/9) \times 5] * 100\% = 17.4\%.$$

Tri-diène furane ester2

$$I_1 = 10$$

$$I_2 = 0,5 \quad I_2 : \text{ intégration des protons a' et b' correspondant à 5H.}$$

$$\text{Formule: } X = I_2 / [(I_1/9) \times 5]. \quad X = 0,5 / [(10/9) \times 5] * 100\%$$

$$\text{Le rendement } X_4 = 10\%.$$

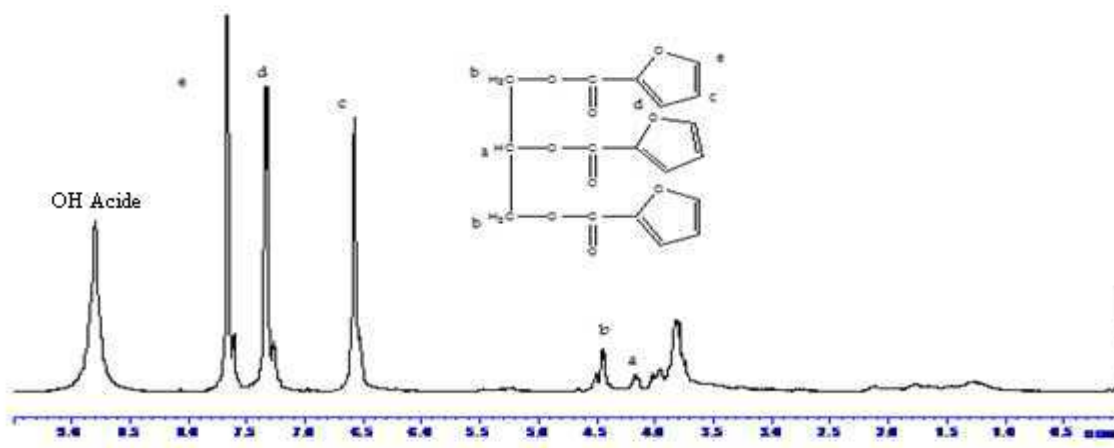


Figure 14 : Spectre RMN-¹H du tri-diène furanne ester1 (CDCl₃)

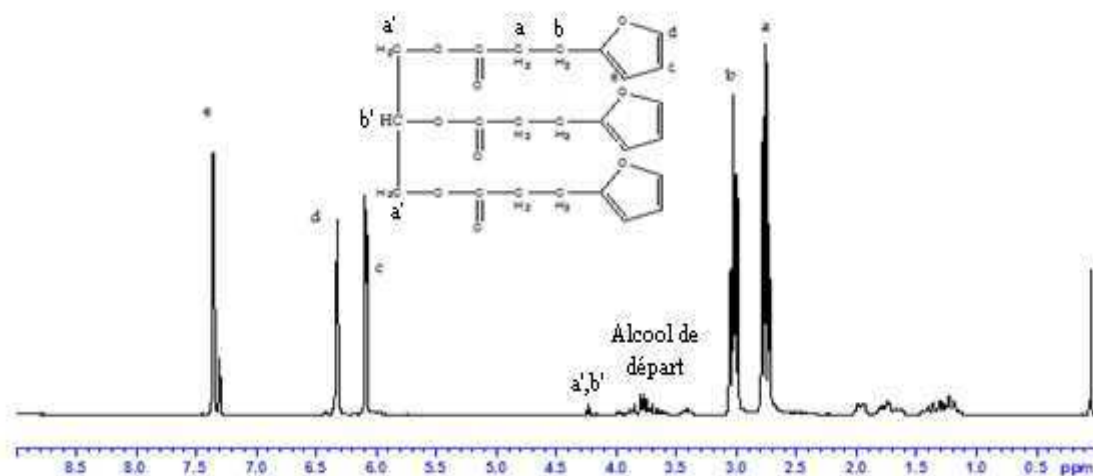


Figure 15 : Spectre RMN-¹H du tri-diène furanne ester 2 (DMSO).

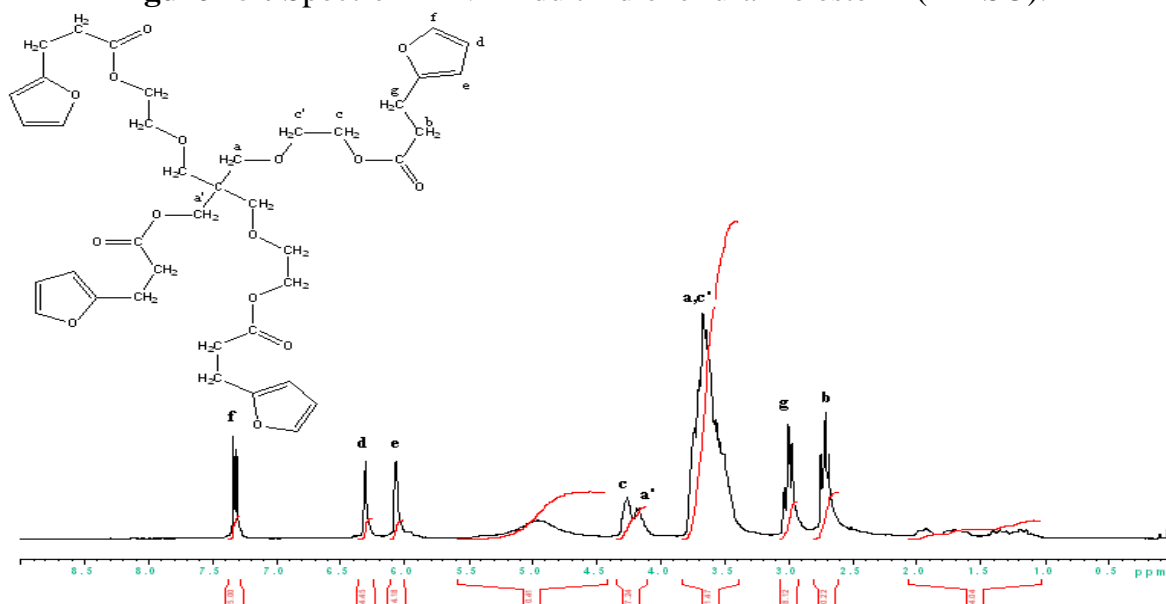


Figure 16: Spectre RMN-¹H du tétra-diène furanne ester 2 (CDCl₃).

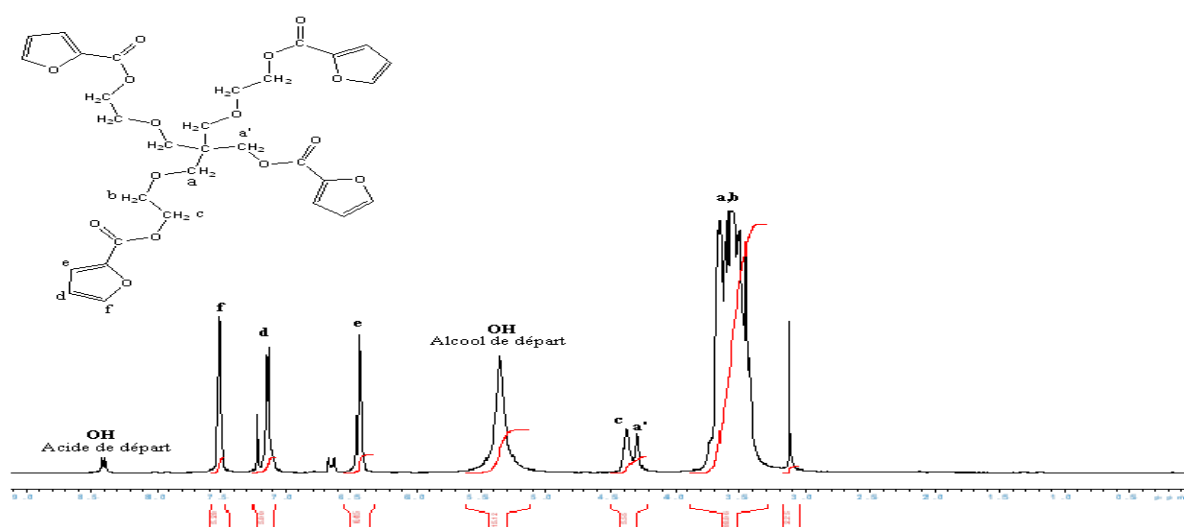


Figure 17 : Spectre RMN-¹H du tétra-diène furanne ester 1 (DMSO)

Les tri-diènes furanne ester 1 et 2 synthétisés, respectivement, à partir de l'acide furoïque et de l'acide 3-(2-furfuryl) propanoïque, avec le glycérol sont probablement formés avec des rendements faibles (respectivement 17.4% et 10%). La disparition du pic du proton OH alcool du glycérol situé à 4.4 ppm et l'apparition de nouveaux signaux situés entre 4 et 5 ppm correspondant aux protons des méthylènes a et b pour l'ester 1 et a' et b' pour l'ester 2.

La synthèse du tétra-diène furanne ester 1 et 2, formés à partir, respectivement, de l'acide furoïque et de l'acide 3-(2-furfuryl) propanoïque, avec le tétra-alcool, est confirmée par l'apparition des signaux situés entre 4 et 5 ppm correspondant aux protons des méthylènes a' et c ainsi que les signaux de tous les protons des réactifs initiaux ; et avec des rendements intéressants (respectivement 52.7% et 75.5%).

II.1.b.3 Caractérisation par l'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) (figure 18) montre que le début de la température de dégradation du tri-diène furanne ester est de 90°C et que la dégradation de 89% du produit est à la température de 180°C. Par contre, le tétra-diène furanne ester commence à se dégrader à la température de 115°C et la dégradation de 82% du produit est à 423°C.

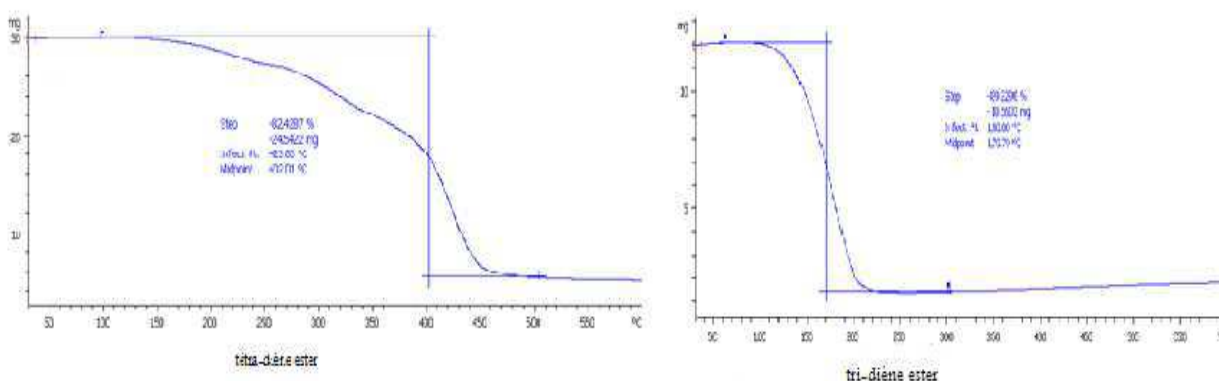


Figure 18 : Analyses thermogravimétriques (ATG) du tétra-diène et du tri-diène furanne ester

II.1.b.4 Caractérisations par la DSC

Les thermogrammes DSC des tri et tétra-diène furanne ester 1 sont donnés respectivement sur les figures 19 et 20.

Les températures de fusion et de cristallisation des multi-diènes ester, données par la DSC, sont résumées dans le tableau 6.

Tableau 6 : Températures de cristallisation T_c et de fusion T_f des 2 multi-diènes furanne ester

Multi-diène furanne ester	Température de fusion T_f (°C)	Température de cristallisation T_c (°C)
Tri-diène furanne ester 1	90.6	57.2
Tétra-diène furanne ester 1	103	91.7

Les températures de fusion et de cristallisation des multi-diènes synthétisés à partir de l'acide furoïque sont fortement liées au poids moléculaire des multi-diènes et par conséquent, ces températures dépendent du nombre de motifs diène insérés dans la chaîne moléculaire. Nous remarquons aussi que pour le tri-diène ester, la température de fusion (90.6°C) est presque égale à celle du début de la dégradation (90°C).

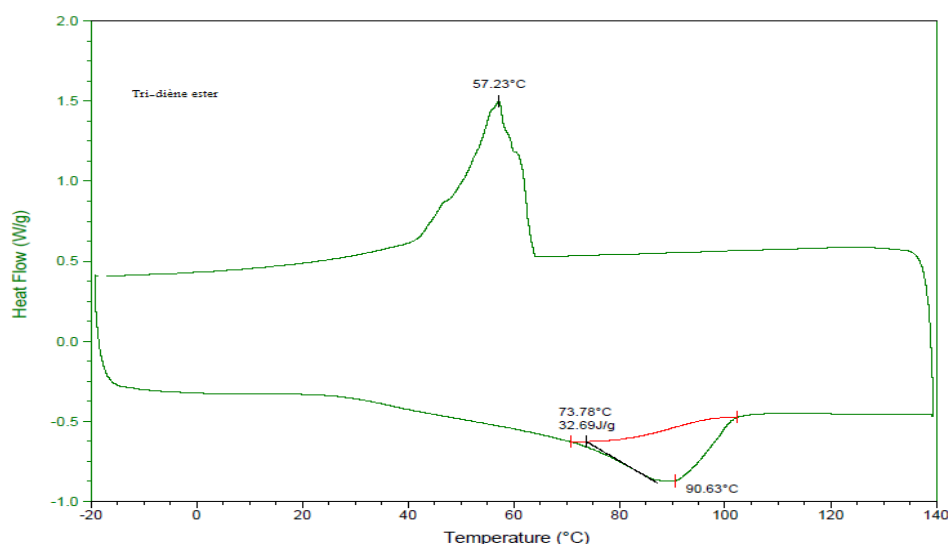


Figure 19 : Spectre DSC du tri-diène ester1

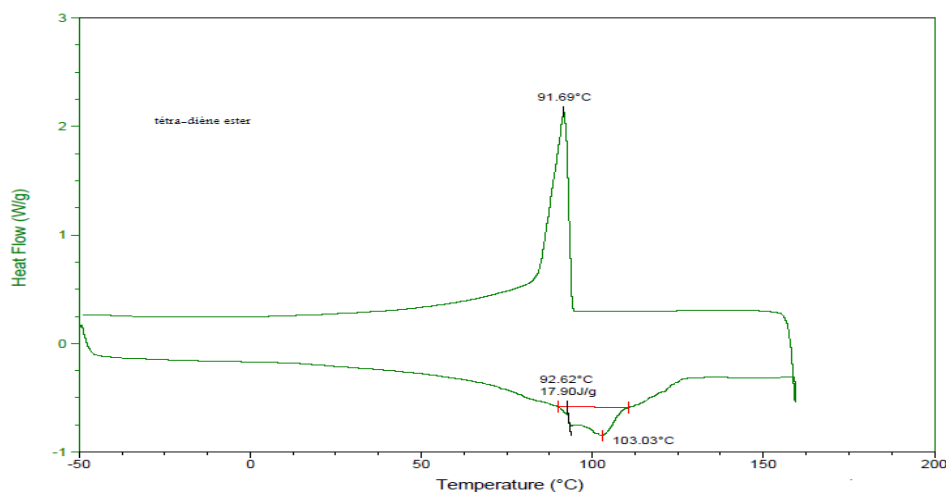


Figure 20 : Spectre DSC du tétra-diène ester1

II.4 Conclusion

Afin de mettre en évidence la synthèse des réseaux thermosensibles réticulés à partir de la réaction de Diels-Alder entre agents de couplage multi-diène furanne ester et agents de couplage multi-diénoophile imide, le choix de ces agents de couplage par le biais de la synthèse était nécessaire.

La synthèse des multi-diènes furanne ester a été réalisée et confirmée par la RMN-¹H, par l'apparition de nouveaux signaux entre 4 et 5 ppm prouvant l'estérification ainsi que par l'analyse IR-TF, par l'observation des deux bandes de vibration correspondant à la fonction ester.

Notons que plus de 80% du tri et tétra-diène furanne ester se dégradent respectivement à partir des températures de 180 et 420°C.

CHAPITRE 3

SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES AGENTS DE COUPLAGE ACIDES MULTI-FONCTIONNELS (DIENOPHILES OUVERTS) ET DE LA TRI-MALEIMIDE DIENOPHILE (DIENOPHILE FERME)

Introduction

Dans le but de synthétiser des réseaux réticulés thermosensibles possédant de bonnes propriétés thermiques et mécaniques, une série de pré-polymères acides multi-diénoophiles ouverts, ont été synthétisés à partir de l'anhydride maléique (AM), de la diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA) et de 4 amines de différentes fonctionnalités pour faire varier la fonctionnalité diénoophile. La DGEBA sert ici d'allongeur de chaîne.

Egalement, un agent de couplage tri-maléimide diénoophile (diénoophile fermé) a été synthétisé par réaction du poly (oxypropylène) tri-amine (Jeffamine T-3000) avec l'anhydride maléique selon la méthode décrite par Kossmehl et al [4].

Les structures de tous les pré-polymères multi-diénoophiles ont été confirmées par IR-TF ainsi que par RMN-¹H.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique en calorimétrie différentielle de balayage (DSC) ont été également utilisées pour la caractérisation des produits obtenus.

Partie expérimentale

I. Synthèse des pré-polymères acides multi-fonctionnels (diénoophiles ouverts)

I.1. Caractérisation des monomères réactifs multi-amines

I.1.a Polyéther amine (PEA)

Le polyéther amine (figure 1) est une di-amine secondaire (fonctionnalité = 2) qui est un produit commercial fourni par la société Huntsman de masse molaire égale à 316 g.mol⁻¹. Les spectres RMN-¹H et IR-TF du PEA sont donnés sur les figures 2 et 3. Tandis que sur le tableau 1 sont consignées les différentes caractéristiques physico-chimiques du PEA.

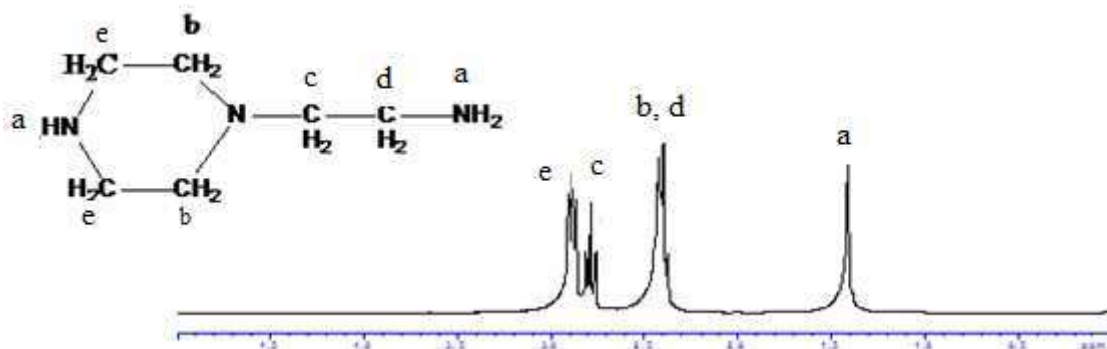


Figure 5 : Spectre de la RMN-¹H de l' amino-éthyle pipérazine (CDCl₃)

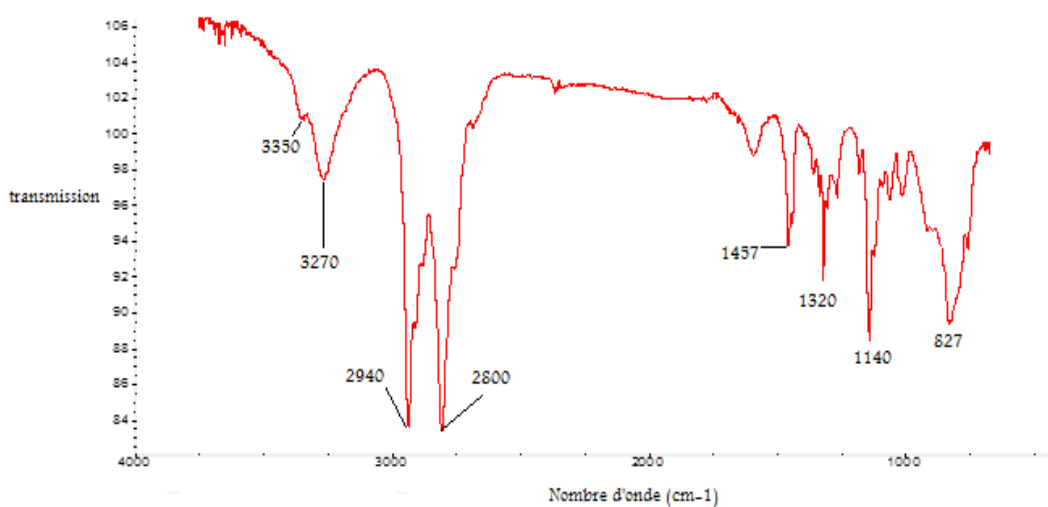


Figure 6 : Spectre IR-TF de l' amino éthyle pipérazine (AEP)

Tableau 2 : Différentes caractéristiques physico-chimiques de l' amino éthyle pipérazine (AEP)

Type d'analyse	Attribution	Grandeur mesurée
RMN ¹ H (ppm)	a	1.4
	b,d	2.4
	c (N-CH ₂ -)	2.8
	e	2.9
IR-TF (cm ⁻¹)	NH/ NH ₂	3350, 3270
	C-H (aliphatique)	2800 - 2940
	N-C	1140
DSC (°C)	Fusion	-19

I.1.c Hexaméthylène diamine (HMDA)

L'hexaméthylène di-amine (figure 7) est une di-amine primaire (fonctionnalité = 4) pour une réaction époxy/amine et 2 pour une réaction anhydride / amine) ; un produit commercial fourni par la société Aldrich, de pureté égale à 98% et de masse molaire égale à 116 g.mol⁻¹.

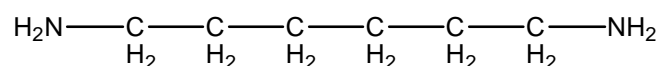


Figure 7 : Structure chimique de la hexaméthylène diamine (HMDA)

Les spectres RMN-¹H et IR-TF du HMDA sont donnés sur les figures 8 et 9. Les différentes caractéristiques physico-chimiques de la HMDA sont données dans le tableau 3.

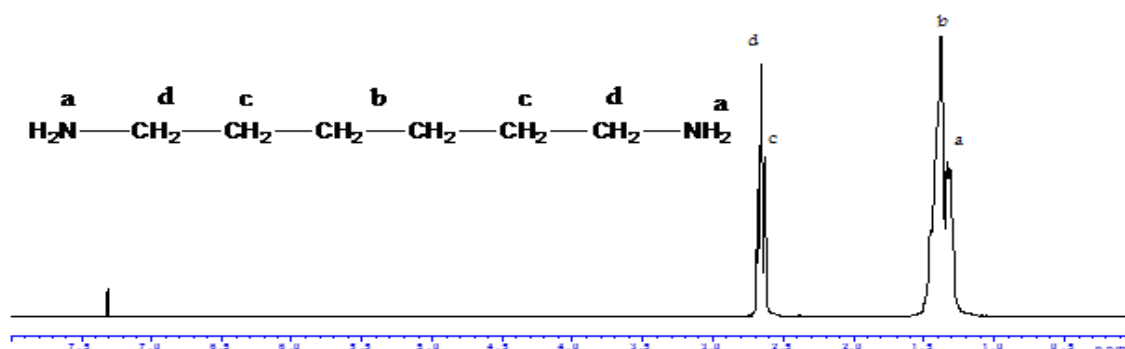


Figure 8 : Spectre RMN-¹H de la HMDA (CDCl₃)

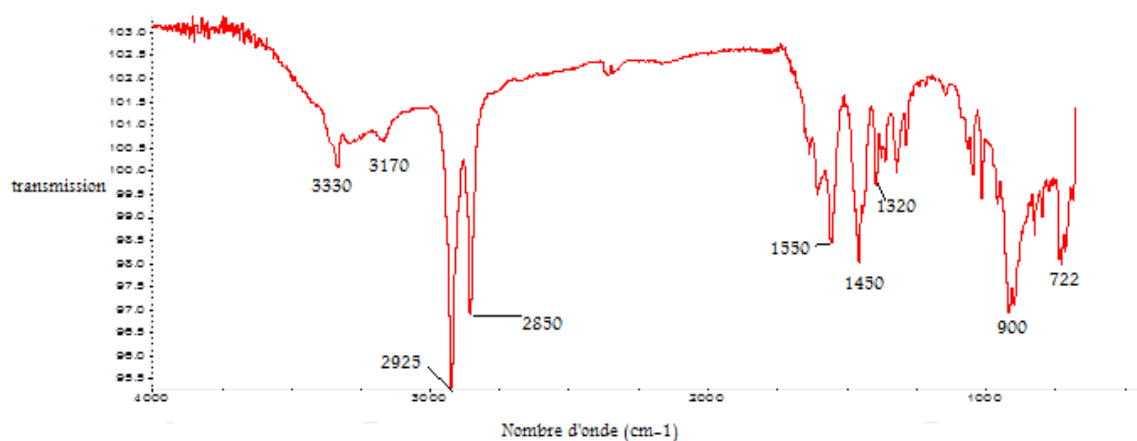


Figure 9 : Spectre IR-TF de la HMDA

Tableau 3 : Différentes caractéristiques physico-chimiques de la HMDA

Type d'analyse	Attribution	Grandeur mesurée
RMN ¹ H (ppm)	a	1.3
	b	1.4
	c	2.6
	d	2.7
IR-TF (cm ⁻¹)	-NH ₂	3330, 3170
	C-C, C-H (aliphatique)	2925, 2850
	N-H (déformation)	1450, 1550
DSC (°C)	Fusion	42°C

I.1.d Tri-éthylène tétra-amine (TETA)

Le tri-éthylène tétra-amine primaire et secondaire (fonctionnalité = 6 pour une réaction époxy/amine et 4 pour une réaction anhydride/amine) (figure 10) est un produit commercial fourni par la société Fluka de pureté 98% et de masse molaire 146.6 g.mol⁻¹.

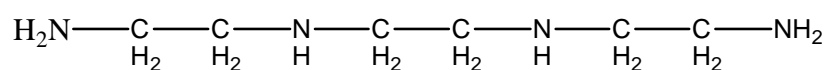


Figure 10 : Structure chimique du tri-éthylène tétra-amine (TETA)

Les spectres RMN-¹H et IR-TF du TETA sont donnés sur les figures 11 et 12. Les différentes caractéristiques physico-chimiques du TETA sont reportées dans le tableau 4.

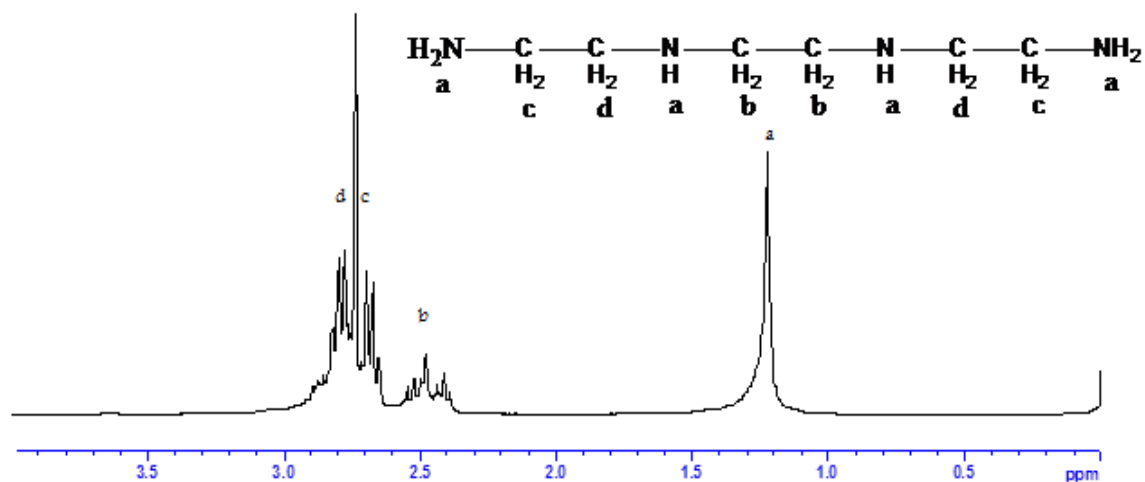


Figure 11 : Spectre RMN-¹H du TETA (CDCl₃)

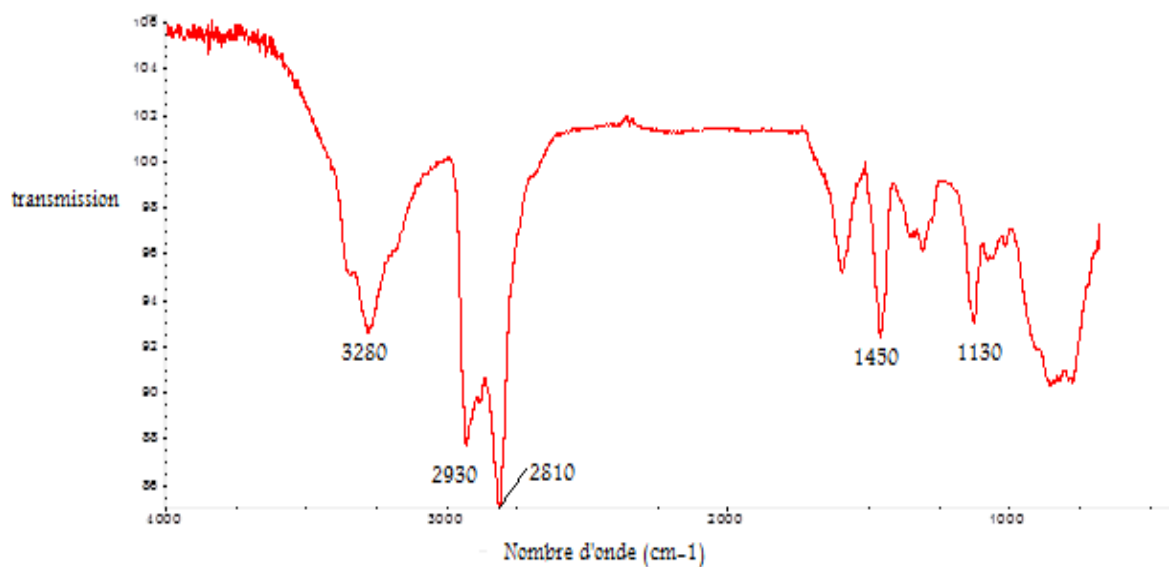


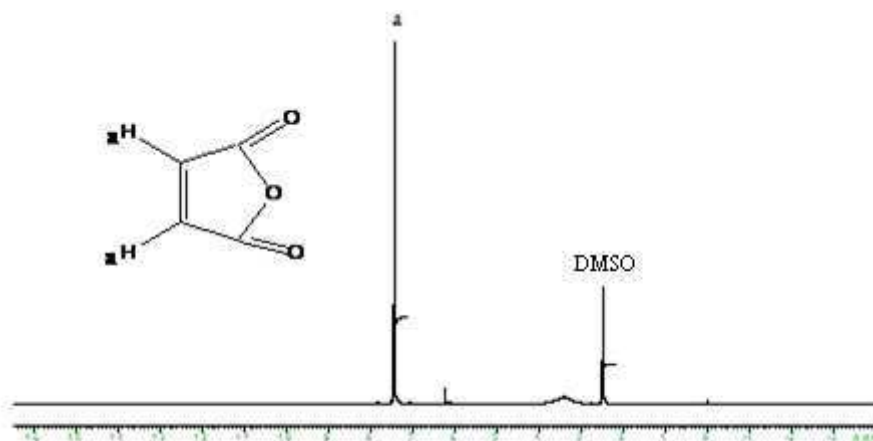
Figure 12 : Spectre IR-TF du TETA

Tableau 4 : Différentes caractéristiques physico-chimiques du TETA

Type d'analyse	Attribution	Grandeur mesurée
RMN ¹ H (ppm)	a	1.2
	b	2.5
	c	2.7
	d	2.8
IR-TF (cm ⁻¹)	-NH ₂	3280
	C-H (aliphatique)	2930, 2810
	N-H (déformation)	1450-1500
DSC (°C)	Fusion	-19

I.2 Caractérisations du monomère diénophile : anhydride maléique (AM)

L'anhydride maléique est un produit chimique commercial utilisé comme monomère diénophile pour la synthèse chimique, il a une pureté de 98% et une masse molaire de 98 g.mol⁻¹. Les spectres RMN ¹H et IR-TF de l'AM sont donnés sur les figures 13 et 14. Les différentes caractéristiques physiques de l'AM sont données dans le tableau 5.

**Figure 13** : Spectre RMN-¹H de l'anhydride maléique (AM) dans le DMSO

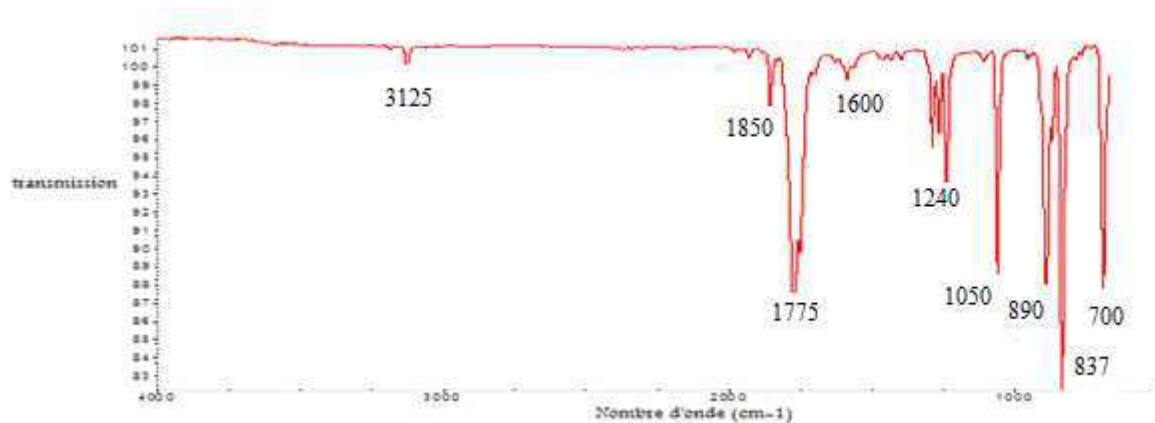


Figure 14 : Spectre IR-TF de l'AM.

Tableau 5 : Différentes caractéristiques physico-chimiques de l'anhydride maléique (AM).

Type d'analyse	Attribution	Grandeur mesurée
RMN ¹ H (ppm)	a	7.5
IR-TF (cm ⁻¹)	C-H (alcène) C=O C-O -HC=CH-	3125 1850, 1775 1240, 1050 1500-1600
DSC (°C)	Fusion	53

I.3 Caractérisation du monomère réactif : Le poly (oxypropylène) tri-amine [Jeffamine T-3000]

La Jeffamine T-3000 (figure 15) est un produit commercialisé par la société Huntsman. Son équivalent en gramme d'hydrogène amine $E_{NH} = 530$ g/eq et sa masse molaire moyenne M_n , déterminée par RMN-¹H est de 3180 g.mol⁻¹ (figure 16). Le spectre IR-TF et le chromatogramme de la Jeffamine T-3000 sont donnés, respectivement sur les figures 17 et 18.

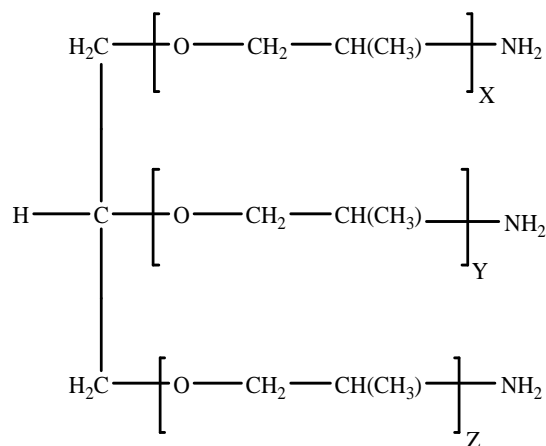


Figure 15: Structure chimique de la Jeffamine T-3000

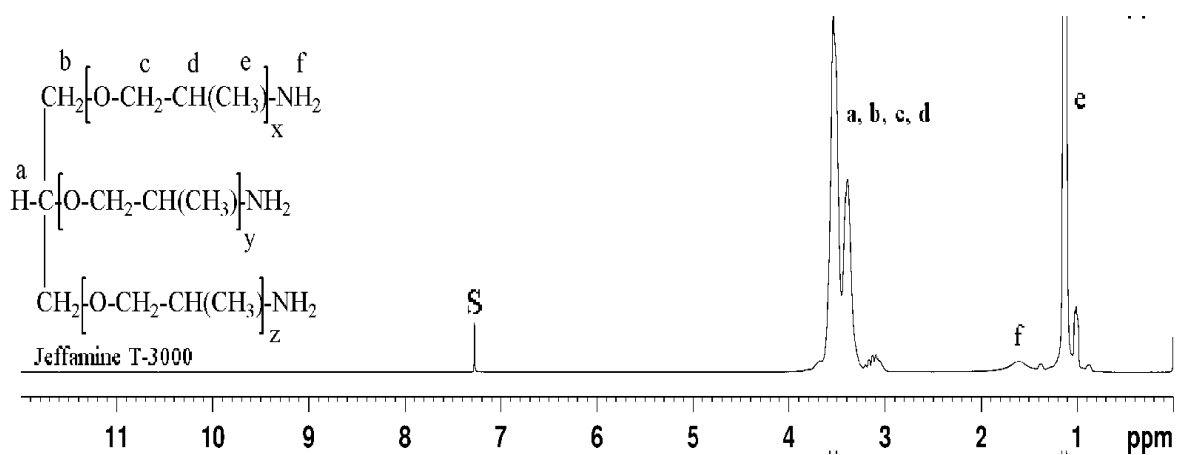


Figure 16 : Spectre RMN-¹H de la Jeffamine (CDCl₃)

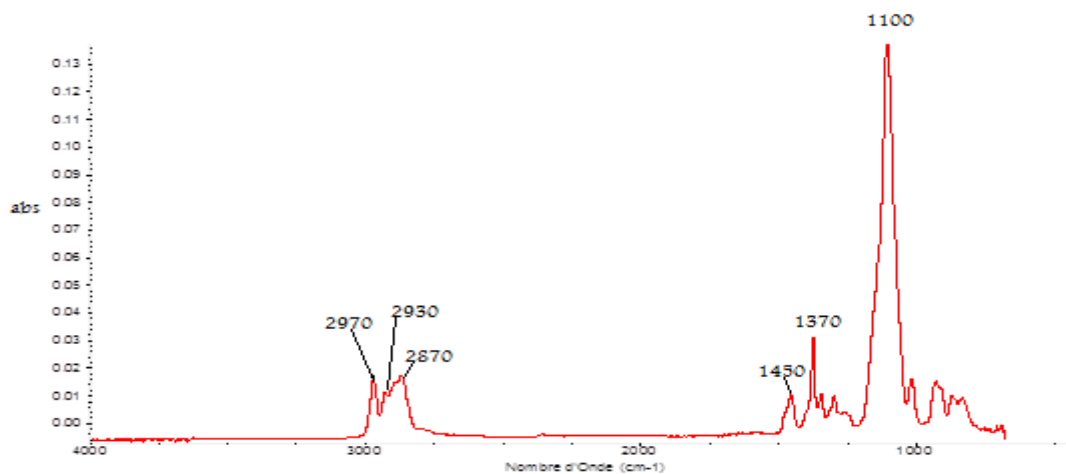


Figure 17: Spectre IR-TF de la Jeffamine

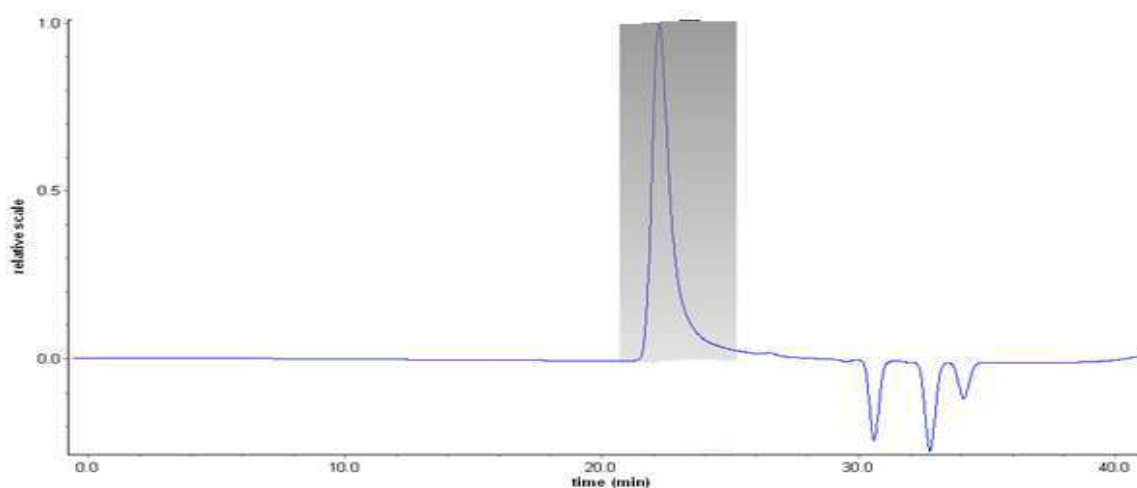


Figure 18 : Chromatogramme SEC de la Jeffamine T-3000 (Solvant : THF)

Tableau 6 : Différentes caractéristiques physico-chimiques de la Jeffamine

Type d'analyse	Attribution	Grandeur mesurée
RMN- ¹ H (ppm)	a	3.6
	b	3.5
	c	3.4
	d	3.1
	e	1.1
	f	1.6
IR-TF (cm ⁻¹)	CH ₃ , CH ₂	2970, 2930, 2870
	CH ₃ N	1430
	CH (déformation)	1370
	-C-O-C-	1100
SEC	M _n	4220
	M _w	8080
	I _p	1.9

I.4 Caractérisations de la diglycidyl éther du Bisphénol A (DGEBA)

La diglycidyl éther du Bisphénol A (DGEBA) (figure 19) est un bis-époxyde commercial fourni par la société Bakelite, ayant une masse moléculaire de 340 g.mol^{-1} .

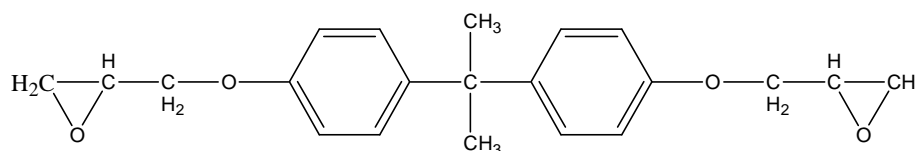


Figure 19 : Structure chimique du diglycidyl éther du Bisphénol A (DGEBA)

Les spectres RMN-¹H et IR-TF ainsi que le chromatogramme GPC du DGEBA sont donnés, respectivement, sur les figures 20, 21 et 22. Sur le tableau 7 sont résumées les différentes caractéristiques de la DGEBA.

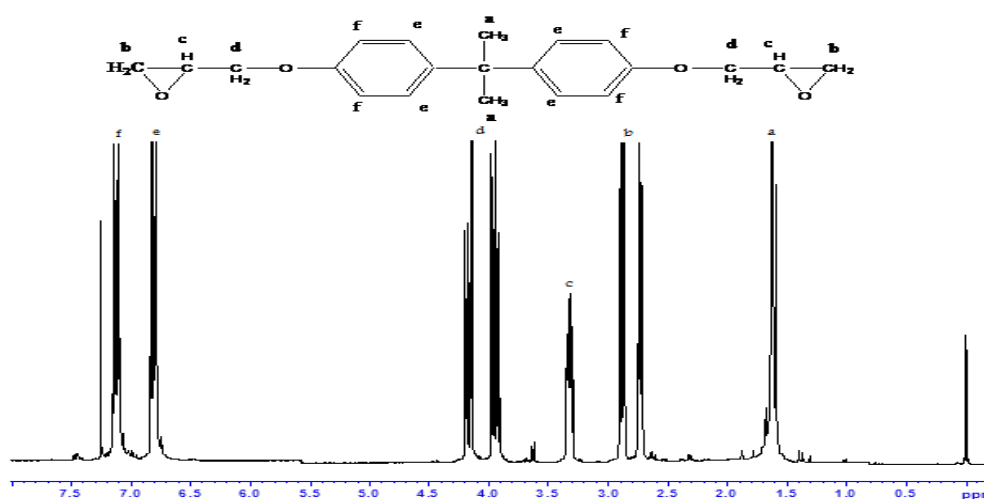


Figure 20 : Spectre RMN-¹H de la diglycidyl éther du Bisphénol A (DGEBA) (CDCl₃)

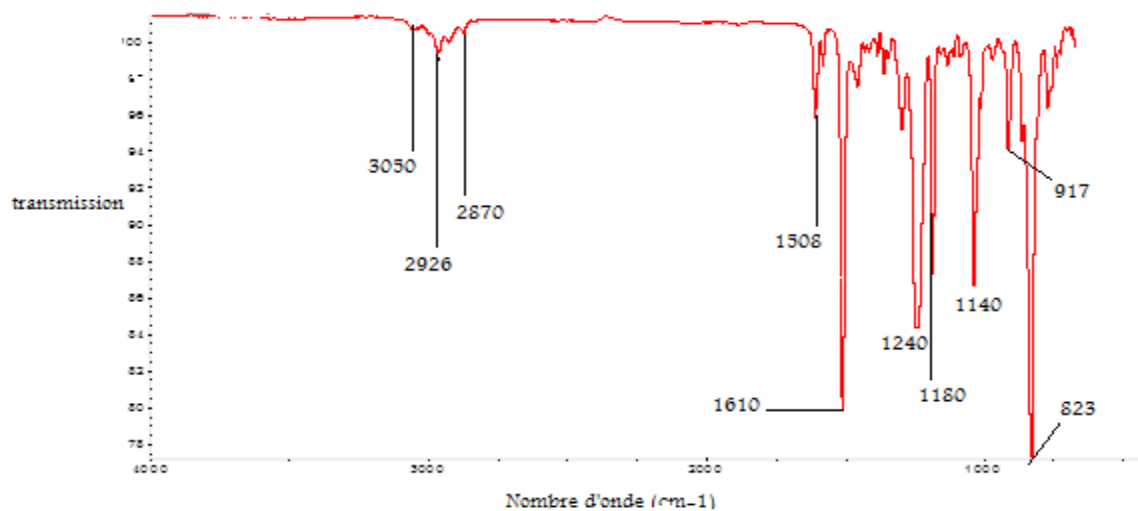


Figure 21 : Spectre IR-TF de la diglycidyl éther du Bisphénol A (DGEBA)

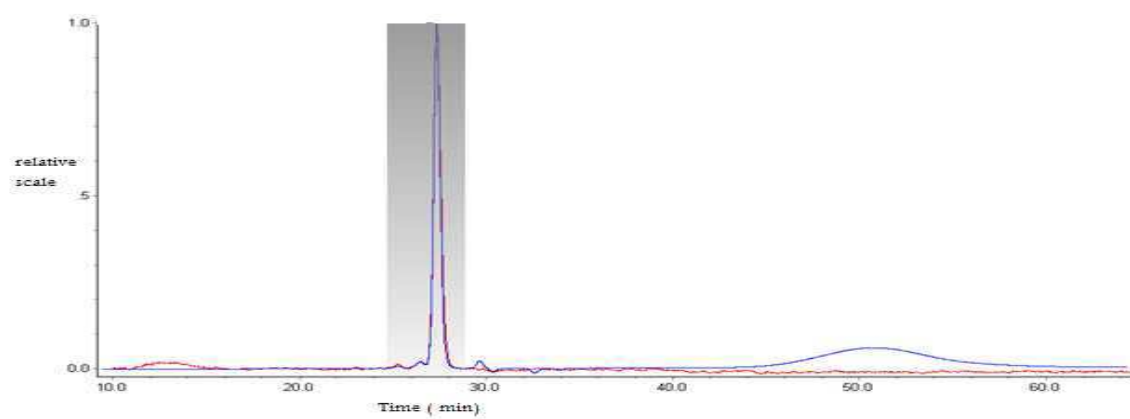


Figure 22 : Chromatogramme GPC de la DGEBA

Tableau 7: Différentes caractéristiques physico-chimiques de la résine diglycidyl éther du Bisphénol A (DGEBA)

Type d'analyse	Attribution	Grandeur mesurée
RMN- ¹ H (ppm)	a	1.6
	b	2.8
	c	3.3
	d	4.1
	e	6.8
	f	7.1
IR-TF (cm ⁻¹)	C-H aromatique	3050
	-CH ₃ , -CH ₂ -	2926, 2870
	C-C aromatique	1508, 1610
	C-O époxyde, -CH-O époxyde	1240, 1180, 1140, 915, 823
DSC (°C)	Fusion	40

II Synthèse des acides multi-diénoophiles (diénoophiles ouverts)

II.1 Mode opératoire

Quatre acides multi-diénoophiles sont synthétisés à partir de la dissolution à froid de l'une des amines présentées ci-dessus avec l'anhydride maléique (AM) dans le dichlorométhane ou le DMF selon la nature de l'amine (tableau 8). Le mélange est laissé sous agitation magnétique jusqu'à dissolution totale des réactifs puis la température du mélange est augmentée jusqu'à l'ambiante avant d'introduire la DGEBA. L'AM est introduit en quantité stœchiométrique ou en excès selon l'amine utilisée. L'acide p-benzènesulphonique, utilisé comme catalyseur et l'hydroquinone, utilisée comme inhibiteur, sont également ajoutés au mélange à des fractions massiques de 1%. Le mélange réactionnel est laissé sous azote à la température ambiante pendant 16 heures. Les acides diénoophiles sont obtenus après évaporation du solvant alors que les acides sont obtenus par précipitation dans l'heptane suivie d'une filtration sous vide.

Tous les produits sont séchés dans l'étuve à 50°C pendant 3 heures. Les rendements de synthèse de ces quatre acides multi-diénoophiles sont reportés dans le tableau 6. Ils sont supérieurs à 79%.

Tableau 8 : Conditions opératoires et rendements de la synthèse des différents acides multi-diénoophiles.

Acide multi-dienophile	Réactifs et quantités	Solvant	Rendement
Bis-diénoophile	DGEBA(1mol) PEA(2mol) AM(2mol)	CH ₂ Cl ₂	79.5%
Tétra-diénoophile + Bis-diénoophile	DGEBA (1mol) AEP(2mol) AM (4mol)	CH ₂ Cl ₂	82.3%
Tetra-diénoophile	DGEBA(1mol) HMDA(2mol) AM(6mol)	DMF	85%
Octa ou hexa-dienophile	DGEBA(1mol) TETA(2mol) AM(10mol)	DMF	86.2%

III. Synthèse de l'agent de couplage tri-maléimide diénoophile (diénoophile fermé)

L'agent de couplage tri-maléimide diénoophile est obtenu par addition de l'anhydride maléique avec la Jeffamine. La réaction passe par une première étape qui est l'ouverture du cycle anhydride avec formation d'un hydroxyle, suivie d'une deuxième étape de déshydratation (figure 23).

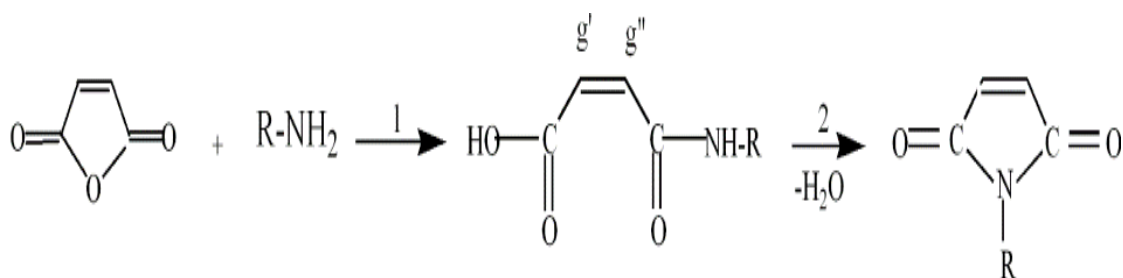


Figure 23 : Schéma réactionnel de la synthèse de la maléimide

La synthèse de l'agent de couplage tri-maleimide diénophile a été réalisée par réaction du poly (oxypropylène) tri-amine (Jeffamine T-3000) avec l'anhydride maléique selon la méthode décrite par Kossmehl et al. [4] (figure 24) et dont le mode opératoire est le suivant:

Dans un ballon bicol, à température ambiante et sous agitation, 47.4 g (0,015 mole) de Jeffamine T-3000 et 4.41g (0,045 mole) d'anhydride maléique sont ajoutés, à 10 mL de DMF fraîchement distillée. La température de la solution est ensuite portée à 115 °C et le mélange est agité pendant 10 minutes. La couleur de la solution vire au jaune brun. Puis, la température est abaissée à 90°C et 6,2 g (0,06 mole) d'anhydride acétique, 0,03 g ($1,7 \cdot 10^{-4}$ mole) d'acétate de nickel (II) et 0,6g ($6 \cdot 10^{-3}$ mole) de triéthylamine sont ajoutés au milieu réactionnel. Le tout est maintenu sous agitation pendant 30 minutes.

En fin de réaction, la solution est refroidie à 30°C, versée dans 200 mL d'eau glacée et agitée pendant 30 min. Le mélange réactionnel est ajouté à 200 mL de chloroforme. La phase organique est lavée successivement avec une solution aqueuse d'acide octanoïque ($0,06 \text{ mol.L}^{-1}$), deux fois avec de l'eau glacée, puis avec une solution d'hydroxyde de sodium aqueux.

Enfin, la phase organique est séchée avec du sulfate de magnésium, filtrée et le solvant est évaporé sous vide. Un produit visqueux brun (46,9 g) est obtenu avec un rendement de 95,5%.

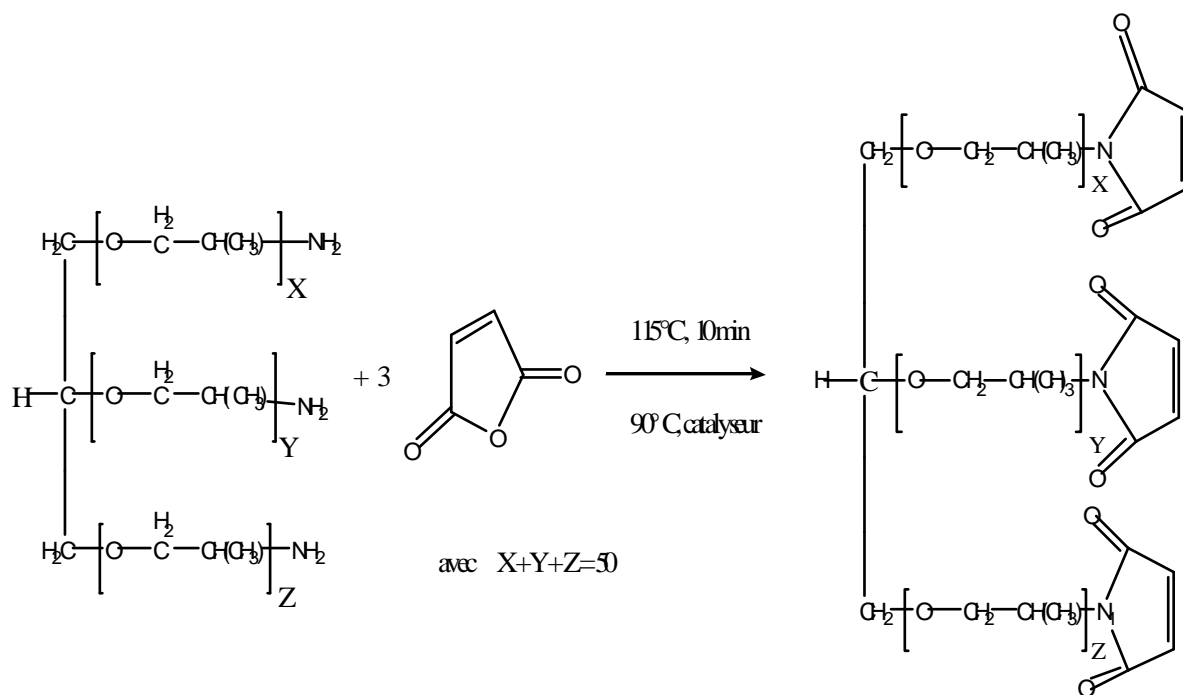


Figure 24 : Schéma réactionnel de la synthèse de la tri-maléimide diénophile

Résultats et discussions

I. Structures chimiques des différents acides multi-diénoophiles

La structure attendue de l'acide Bis-diénoophile formé à partir de la PEA peut être décrite comme ci-dessous.

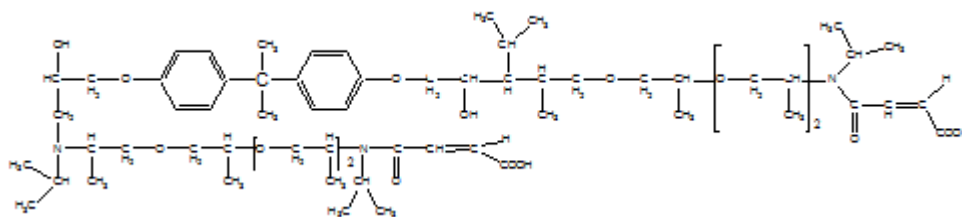


Figure 25 : Structure chimique de l'acide bis-diénoophile

Les autres structures sont peu prévisibles car les fonctions amines primaire et secondaire réagissent en concurrence avec les fonctions époxy de la DGEBA et la fonction anhydride de l'AM. L'amine primaire sera bi-fonctionnelle lorsqu'elle réagit avec une fonction époxy et monofonctionnelle lorsqu'elle réagit avec l'AM. On aura donc des mélanges de structures d'acides Bis et Tétra-diénoophiles et d'acides Hexa et Octa-diénoophiles en présence de l'AEP et de la TETA, respectivement.

II. Caractérisations des acides multi-diénoophiles

II.1 Caractérisations par l'IR-TF

Les spectres IR-TF des différents acides multi-diénoophiles sont représentés sur les figures 26, 27, 28, 29.

La disparition des 2 bandes vers 1780 et 1850 cm^{-1} attribuées à la fonction anhydride et de la bande vers 915 cm^{-1} attribuée à la fonction époxy ainsi que l'apparition de la bande vers 1720 cm^{-1} attribuée à la liaison C=O de l'acide confirment la synthèse des différents acides multi-diénoophiles.

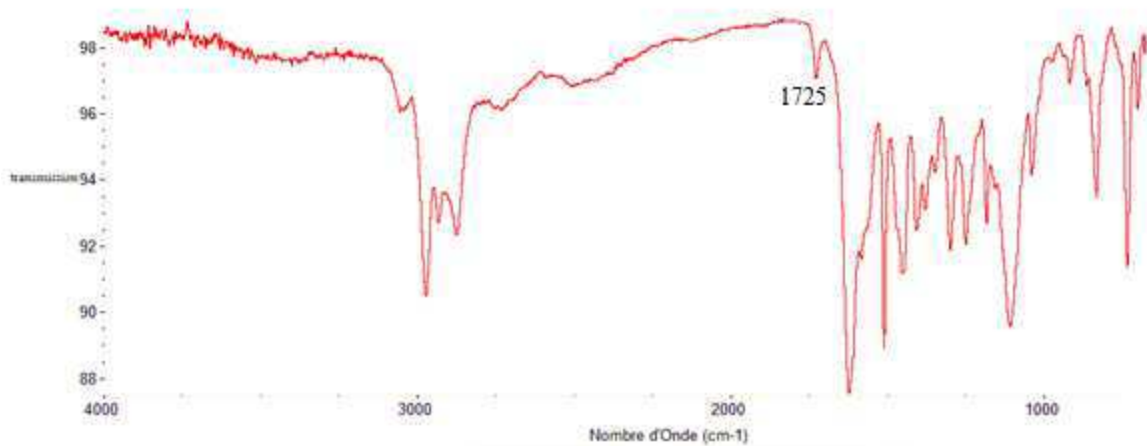


Figure 26 : Spectre IR-TF de l'acide bis-diénoophile formé à partir de la PEA

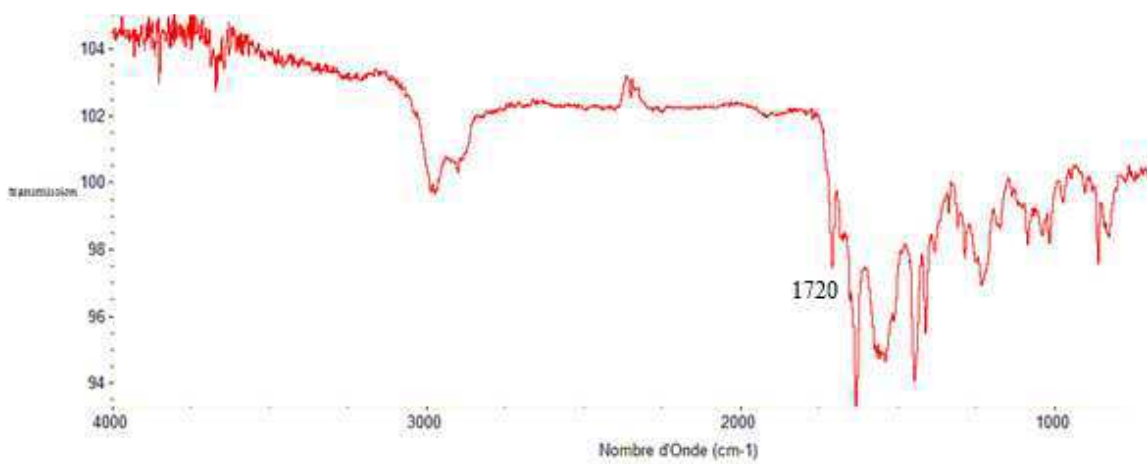


Figure 27: Spectre IR-TF des acides Bis et Tétra-diénoophile formés à partir de l'AEP

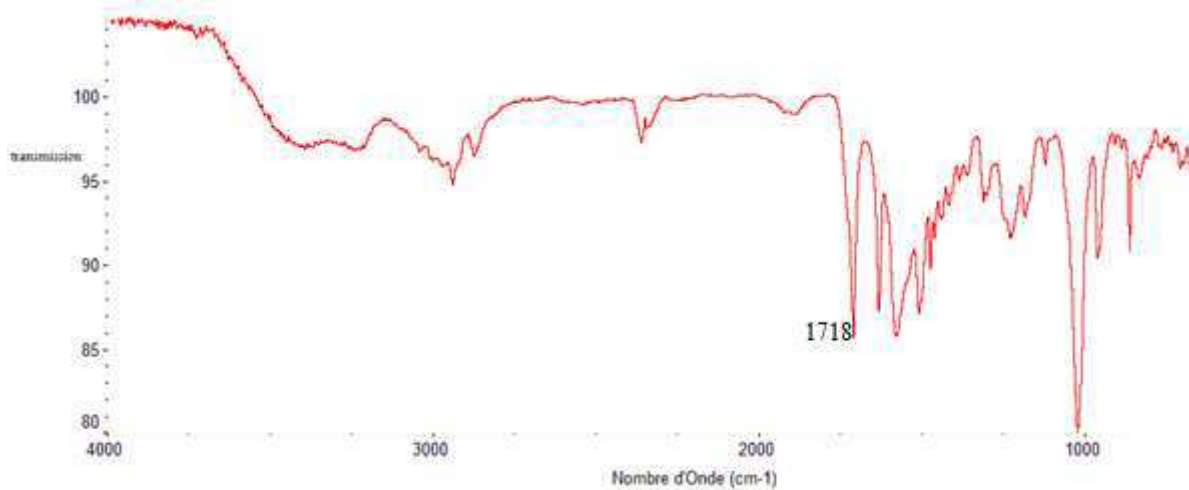


Figure 28: Spectre IR-TF de l'acide Tétra-diénoophile formé à partir de la HMDA

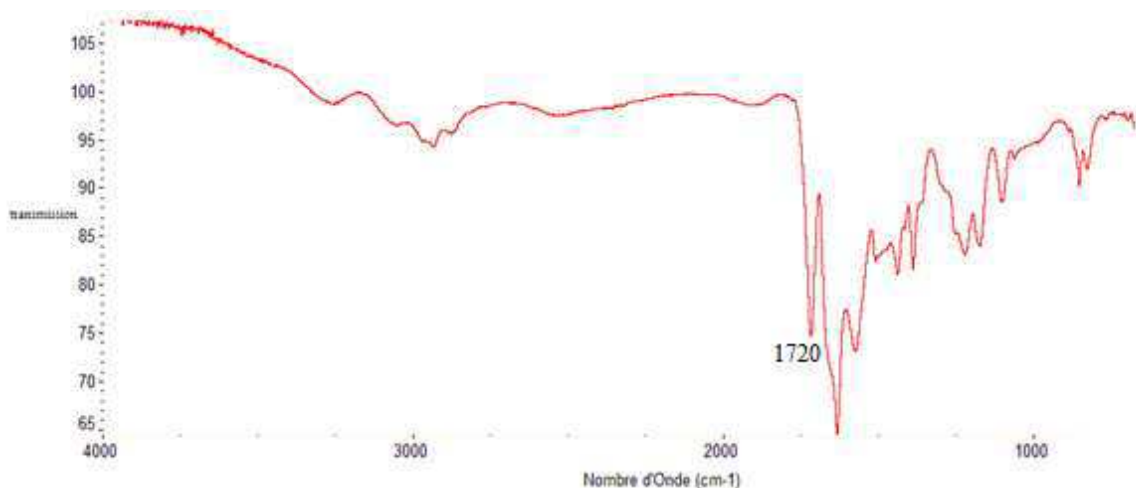


Figure 29 : Spectre IR-TF des acides Hexa et Octa-diénoyles formés à partir de la TETA

II.2 Caractérisations par RMN-¹H

La synthèse des différents acides multi-diénoyles a été confirmée par la spectroscopie RMN-¹H. En effet, plusieurs signaux montrent bien la formation des produits souhaités :

- disparition des protons de la fonction amine, qui apparaissent entre 1.2 et 1.4 ppm,
- disparition des signaux caractéristiques des protons époxydes situés entre 3,5 et 4,5 ppm due à l'ouverture du cycle époxyde.
- déplacement du signal correspondant aux protons de la double liaison de l'anhydride, situé à 7,45 ppm, vers 6 ppm, à l'ouverture du cycle anhydride,

Les spectres des différents produits obtenus sont représentés sur la figure 30 ainsi que sur les figures de 31 à 34.

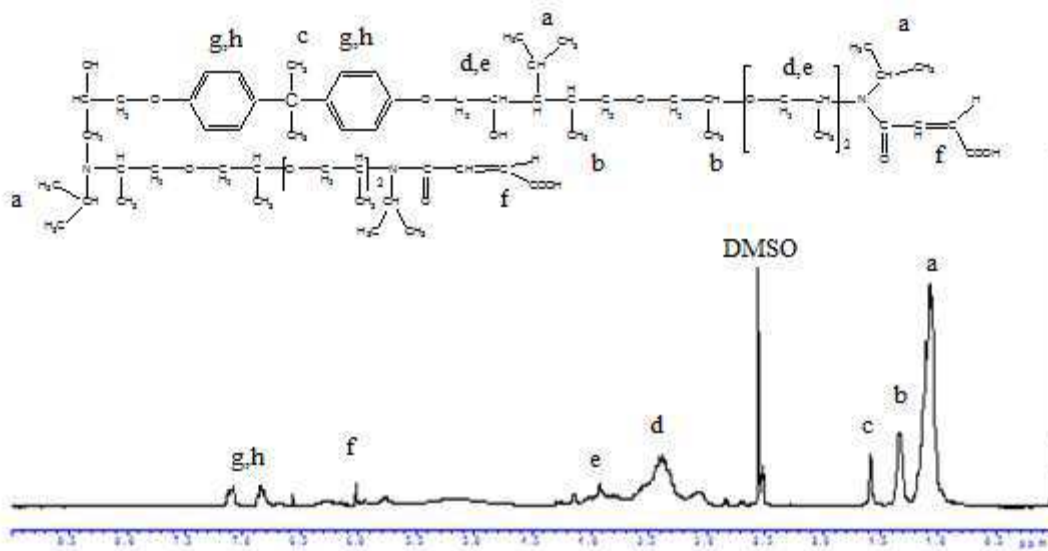


Figure 30 : Spectre RMN-¹H de l'acide Bis-diénoophile/PEA (DMSO)

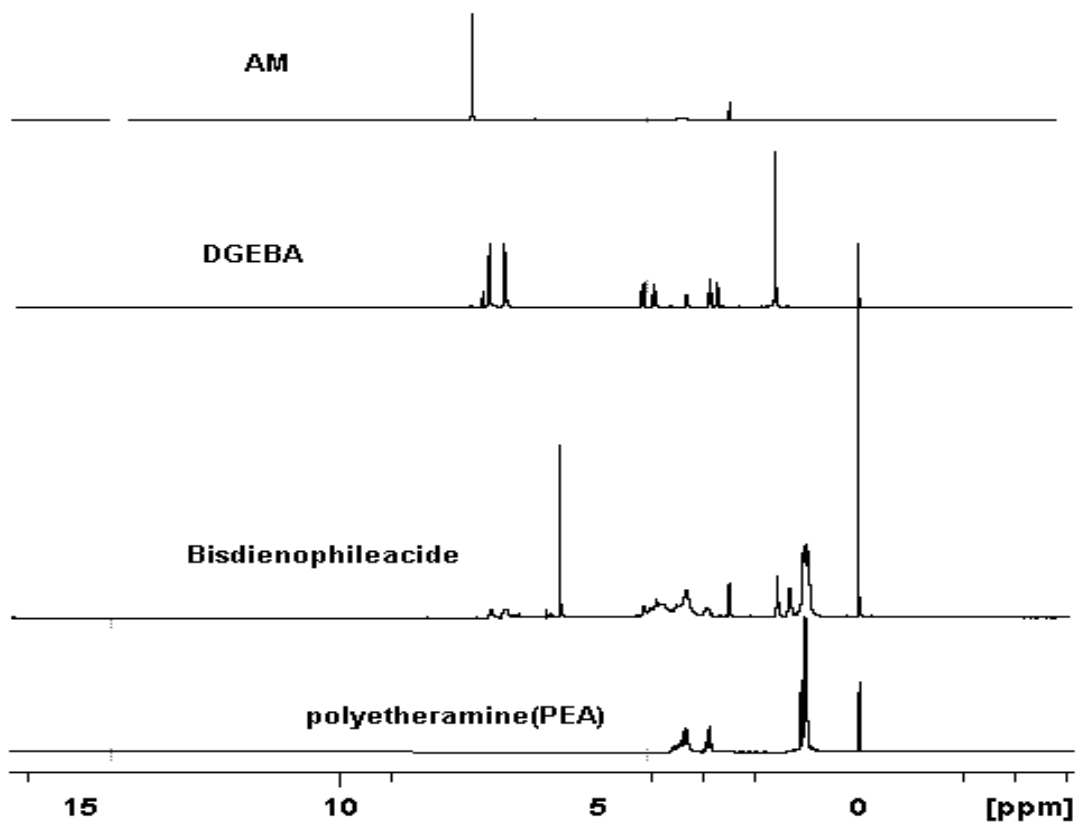


Figure 31: Spectre RMN-¹H (DGEBA+ PEA + AM + acide bis-diénoophile)

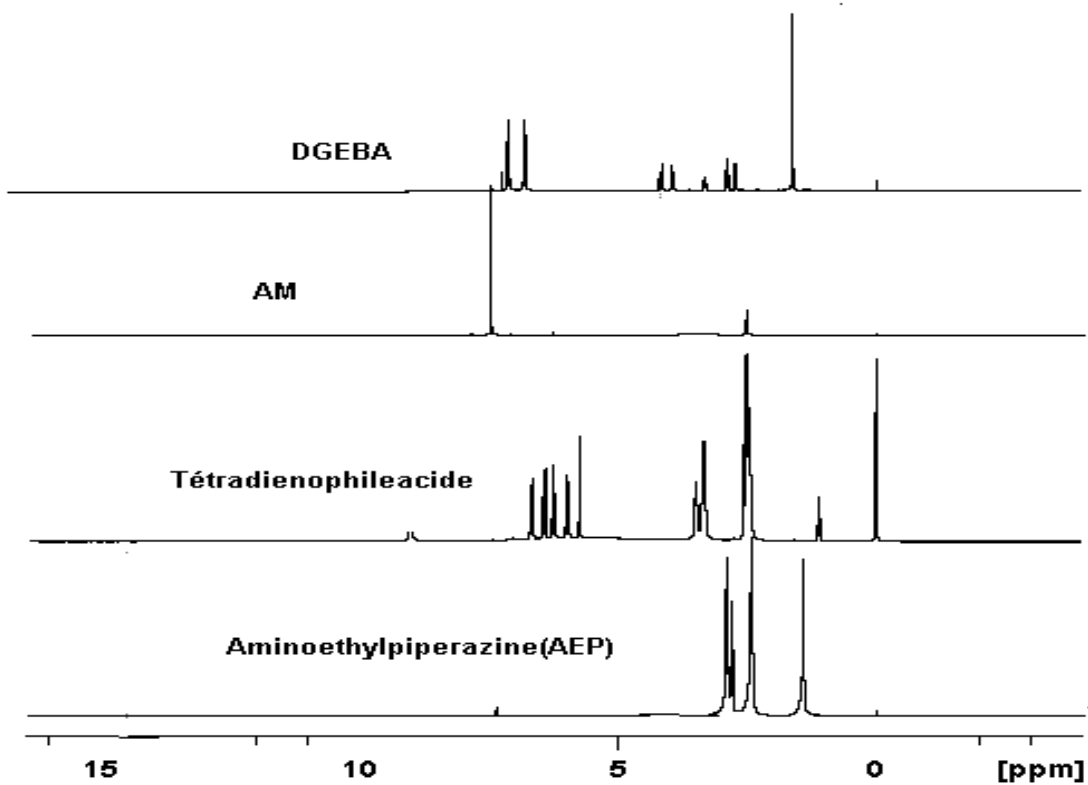


Figure 32 : Spectre RMN-¹H des acides Bis et Tétradiénophile formés à partir de l'AEP

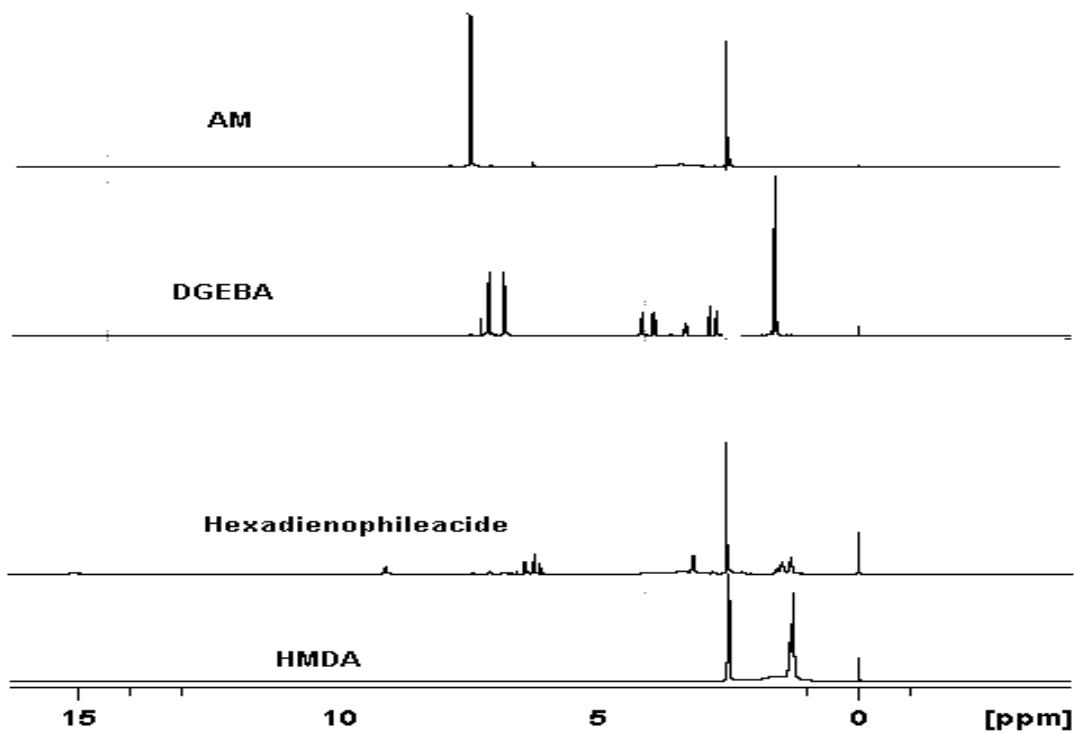


Figure 33: Spectre RMN-¹H de l'acide Tétradiénophile formé à partir de la HMDA

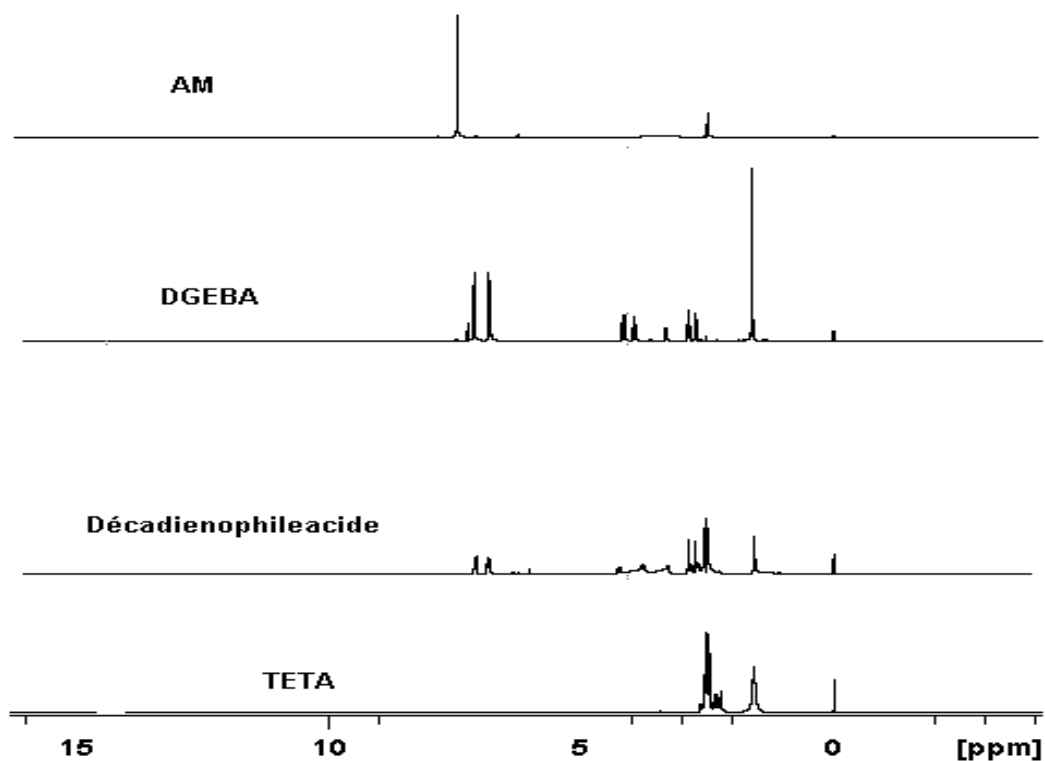


Figure 34: Spectre RMN-¹H des acides Hexa et Octa-diénoophiles formés à partir de la TETA

II.3 Caractérisations par la DSC

L'analyse par la DSC a donné pour tous les produits acides multi-diénoophile des pics endothermiques montrant que les températures de fusion dépendent de la masse moléculaire de l'acide multi-diénoophile et par conséquent, elles sont liées au nombre du motif anhydride (voir tableau 9)

Tableau 9 : Température de fusion des différents acides multi-diénohiles

Acides multi-diénohiles	Température de fusion T_f (°C)
Acide bis-diénohile	69.4
Tétra-diénohile + Bis-diénohile	103.7
Tetra-diénohile	108.0
Octa ou hexa-diénohile	119.2

II.4 Caractérisations par l'ATG

Le tableau 10 montre que les températures de dégradation maximale des acides multi-diénohiles augmentent avec le nombre de fonctions diénohiles dans la chaîne moléculaire.

Tableau 10 : Les températures de dégradation maximale des différents acides multi-diénohiles (10°/min sous N₂).

acide multi-diénohile	T(°C) de l'ATG
Tétra-diénohile + Bis-diénohile	135
Tetra-diénohile	194
Octa ou hexa-diénohile	381

III Conclusion

La synthèse des différents acides multi-diénoophiles a bien eu lieu et est confirmée par les différentes analyses spectrales. Ce travail de synthèse permet de disposer d'une assez large gamme de produits avec une fonctionnalité diénoophile comprise entre 2 et 8.

L'analyse par la RMN-¹H confirme la disparition des protons de la fonction amine et de l'ouverture de la fonction époxy.

L'analyse par l'IR-TF confirme aussi la disparition des deux bandes anhydride et l'apparition de la bande acide.

L'analyse thermogravimétrique met en évidence l'effet du nombre du motif diénoophile (anhydride maléique ouvert) sur la température de dégradation.

IV Caractérisations de l'agent de couplage tri-maléimide diénoophile

IV.1 Caractérisations par l'IR-TF

Les spectres indiqués dans la figure 35 confirment la formation des groupes maléimide par l'apparition de la bande d'absorption (C=O) du groupement maléimide vers 1676 cm⁻¹ et la disparition des deux bandes d'absorption (C=O) des fonctions anhydride à 1780 et 1855 cm⁻¹.

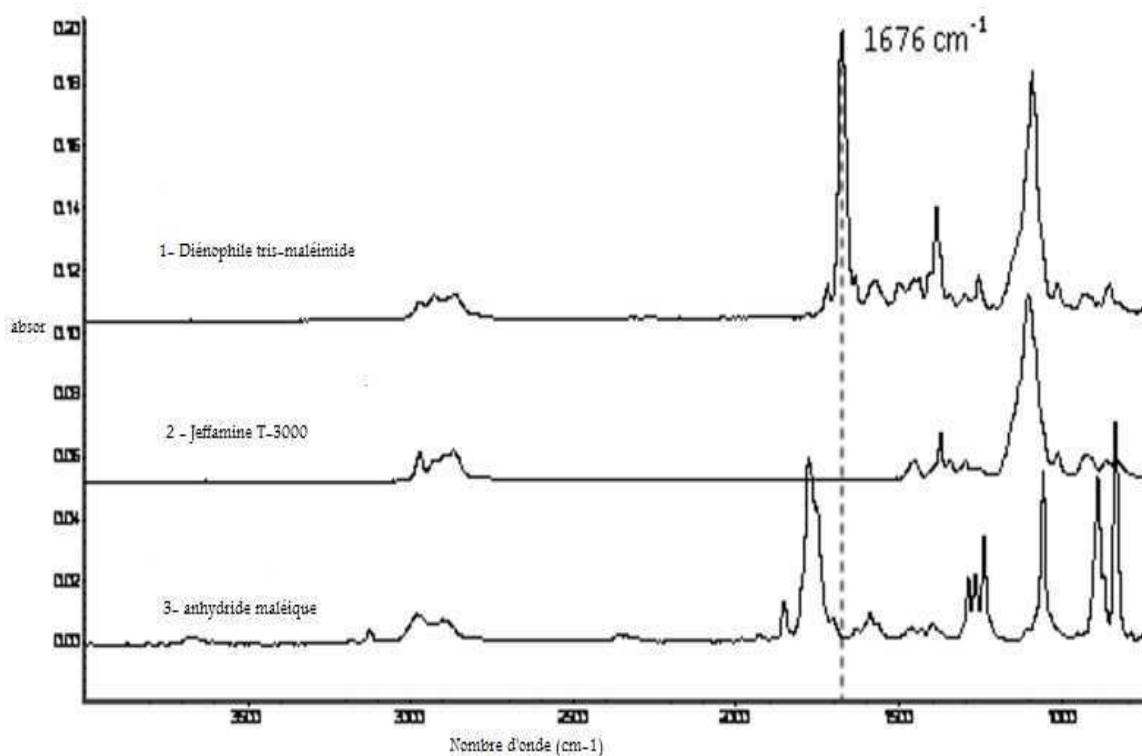


Figure 35 : Spectres IR-TF de la tri-maléimide diénophile (1), de la Jeffamine T-3000 (2), de l'anhydride maléique (3).

IV.2 Caractérisation par la RMN-¹H

La figure 37 représente la superposition des spectres des réactifs, l'anhydride maléique et la Jeffamine T-3000, et de la tri-maléimide diénophile. Le spectre du diénophile, montre la présence d'un pic (figure 36) vers 6.64 ppm attribué au proton (f) de la fonction maléimide.

Deux nouveaux signaux sous forme de doublets sont observés à 7,24 et 6,61 ppm, et qui peuvent être attribués aux protons g' et g'' du produit intermédiaire de la synthèse (Figure 19). Par ailleurs, le pic du proton amine vers 1.4 ppm dans le spectre de la Jeffamine, et celui du proton de l'anhydride maléique à 7.4 ppm ne sont pas observables sur le spectre de la tri-maléimide diénophile (figure 32), ce qui prouve une disparition complète des réactifs.

La fonctionnalité moyenne \bar{f} en fonction maléimide de l'agent de couplage a été déterminée par comparaison des intégrales des pics des protons maléimide et des protons g' et g'' , selon l'équation suivante:

$$\bar{f} = 3 \cdot \frac{I_g}{I_g + I_{g'}}$$

dans laquelle I_g et $I_{g'}$ sont les valeurs des intégrales (par proton) des pics des protons H_g et $H_{g'}$. La valeur obtenue ($\bar{f}=2$) montre que l'agent de couplage est un mélange constitué de mono, bis et de tri- maléimide.

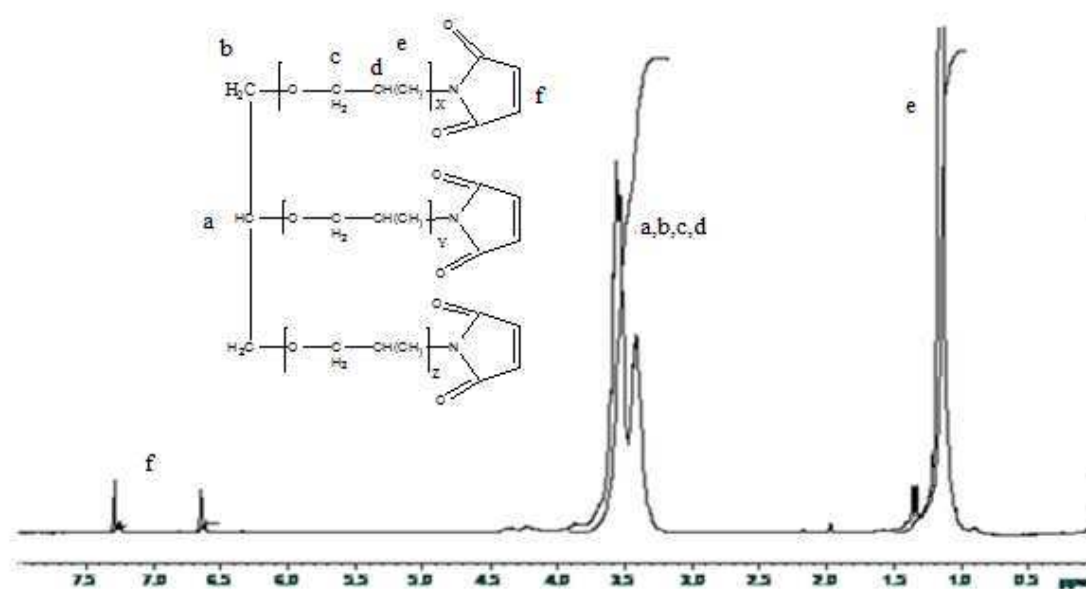


Figure 36 : Spectre RMN-¹H de la tri-maléimide diénophile (solvant : CDCl₃)

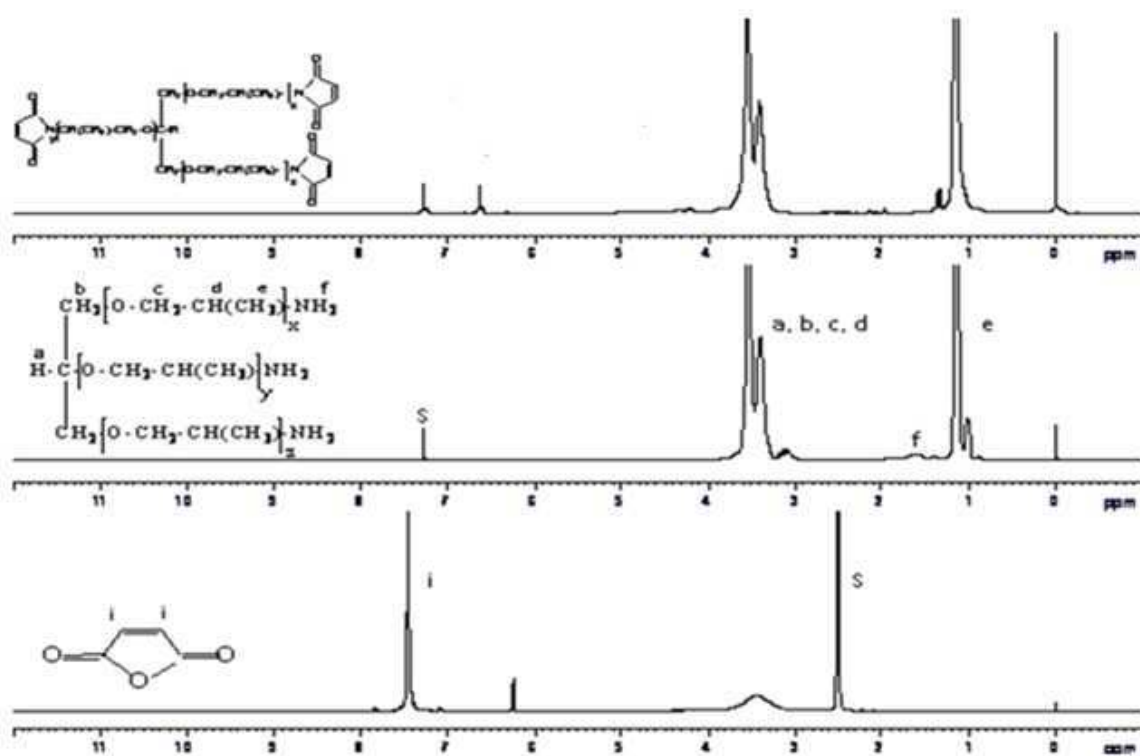


Figure 37 : Spectres de RMN-¹H de la tri-maléimide diénophile, de la jeffamine T-3000 et de l'anhydride maléique.

IV.3 Caractérisation par la DSC

L'analyse par la DSC (figure 38) de la tri-maléimide diénophile fraîchement synthétisée indique que le composé est un solide non cristallin possédant une température de transition vitreuse $T_g \approx 10^\circ\text{C}$.

Ces caractéristiques nous ont conduits à former des adduits avec un diénophile fraîchement synthétisé à basse température, vers 50°C , pour éviter la polymérisation de la maléimide.

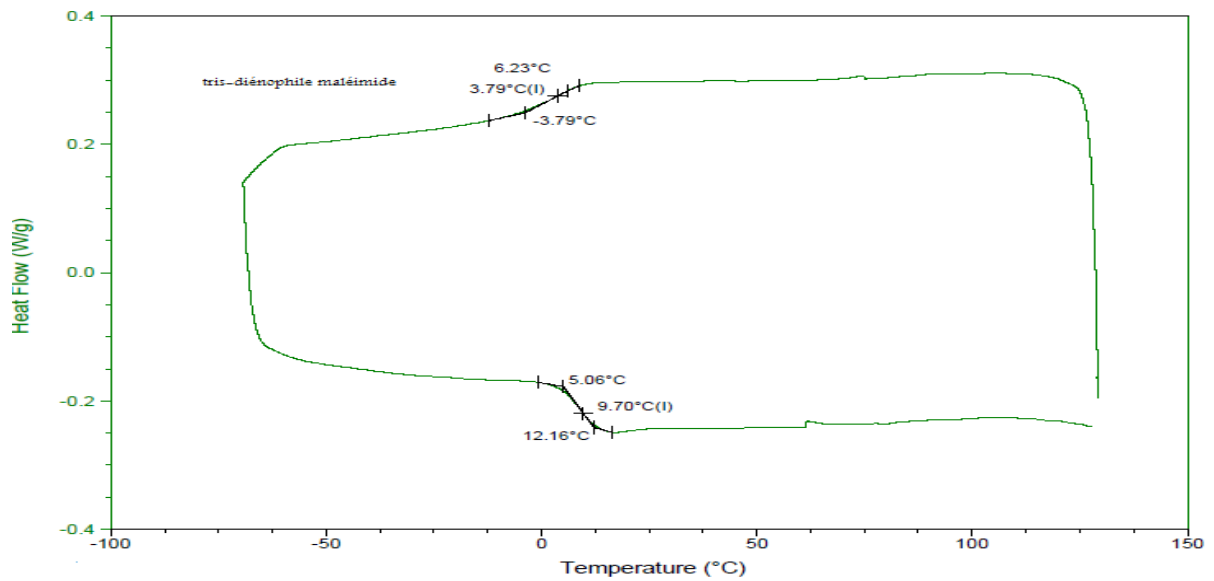


Figure 38 : Thermogramme DSC de la tri-maléimide diénophile

IV.4 Caractérisation par l'analyse thermogravimétrique (ATG)

Le thermogramme obtenu par analyse thermogravimétrique (figure 39) montre que le diénophile commence à se dégrader à partir de 300°C et que la dégradation maximale est vers 400°C.

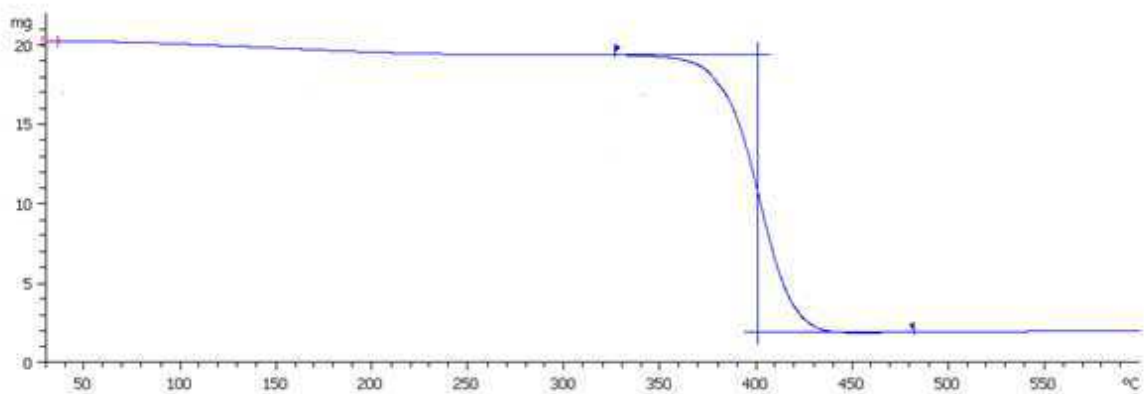


Figure 39 : Thermogramme ATG de la tri-maléimide diénophile

IV.5 Caractérisation par la chromatographie SEC

Les courbes d'analyse par SEC (figure 40) confirment l'augmentation des masses molaires moyennes entre la jeffamine et la tri-maléimide diénophile.

Les valeurs des masses moyennes en nombre M_n et en poids M_w ainsi que l'indice de polydispersité I_p sont respectivement de 4500, 5000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et 1.

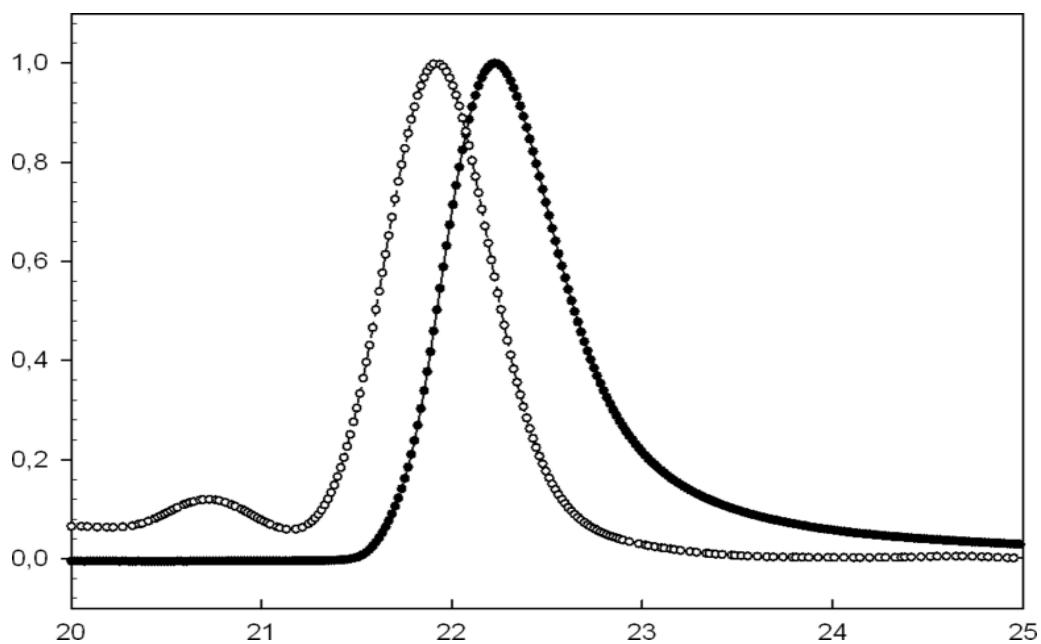


Figure 40 : Chromatogramme SEC de la Jeffamine (●) et de la tri-maléimide diénophile (○).

CHAPITRE 4

SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES PRE-POLYMERS MULTI- DIENES FURANNE

Introduction

Ce chapitre décrit la synthèse de nouveaux réactifs diènes multi-fonctionnels, à savoir celle de pré-polymères multi-diènes furanneà partir de la réaction classique entre les fonctions époxy et amine, et portant les fonctions furanne le long de la chaîne de polymère. Dans le but d'identifier ces composés et de déterminer leur fonctionnalité, leurs analyses structurales seront développées.

Partie expérimentale

I. Caractérisations des réactifs utilisés

I.1 Caractérisations des monomères époxydes

I.1.a La diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA)

Les caractéristiques de la DGEBA sont présentées dans le chapitre III

I.1.b Le Phényl glycidyl éther(PGE)

Le Phényl glycidyl éther (PGE) (figure 1) est un produit commercial fourni par la société Aldrich de pureté 99% et de masse molaire 150 g.mol^{-1} .

Les spectres de RMN- ^1H et d'IR-TF du PGE sont représentés respectivement sur les figures 2 et 3. Le tableau 1 résume les différentes caractéristiques physico-chimiques du PGE.

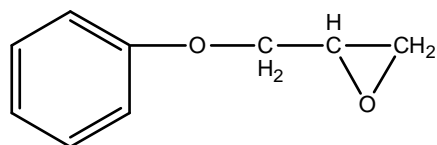


Figure 1 : Structure chimique du phényl glycidyl éther (PGE)

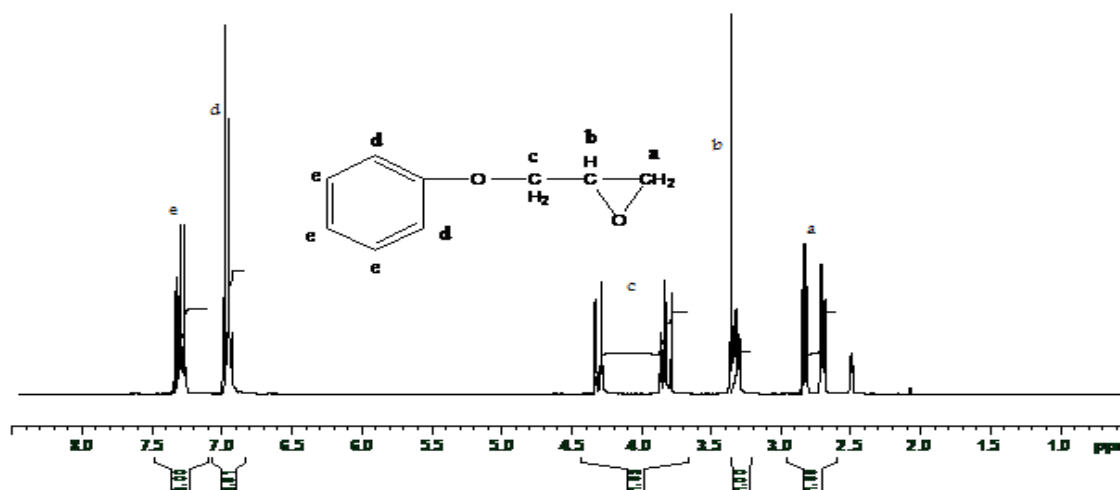


Figure 2 : Spectre RMN-¹H de la PGE (solvant : CDCl₃)

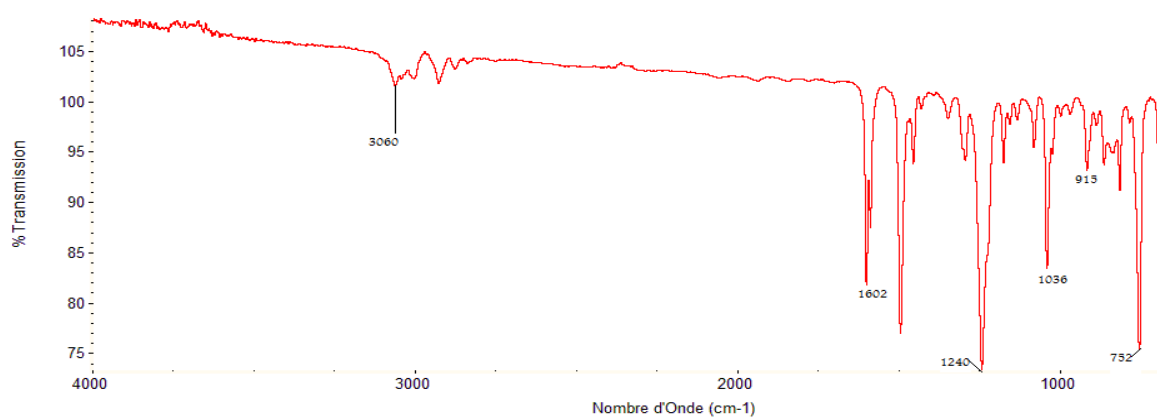


Figure 3 : Spectre IR-TF de la PGE

Tableau 1 : Différentes caractéristiques physico-chimiques de la PGE

Type d'analyse	Attribution	Grandeur mesurée
RMN- ¹ H (ppm)	a	2.7-2.8
	b	3.3
	c	3.8-4.3
	d	7.0
	e	7.3
IR-TF (cm ⁻¹)	CH (vinyle)	3060
	CH (déformation)	752
	C-O-C (éther)	1240
	C=C (vinyle)	1602
	(époxyde)	915, 1036
DSC (°C)	Fusion	4

I.2 Caractérisations du monomère furfuryl amine (FAM)

La furfuryl amine (FAM) (figure 4) est un produit commercial fourni par la société Acros Organics, de pureté $\geq 99\%$ et de masse molaire de 97 g.mol^{-1} .

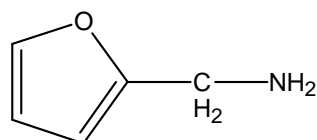


Figure 4 : Structure chimique de la furfuryl amine (FAM)

Les spectres de RMN ^1H et d'IR-TF de la FAM sont représentés respectivement sur les figures 5 et 6. Sur le tableau 2 sont consignées les différentes caractéristiques physico-chimiques de la FAM.

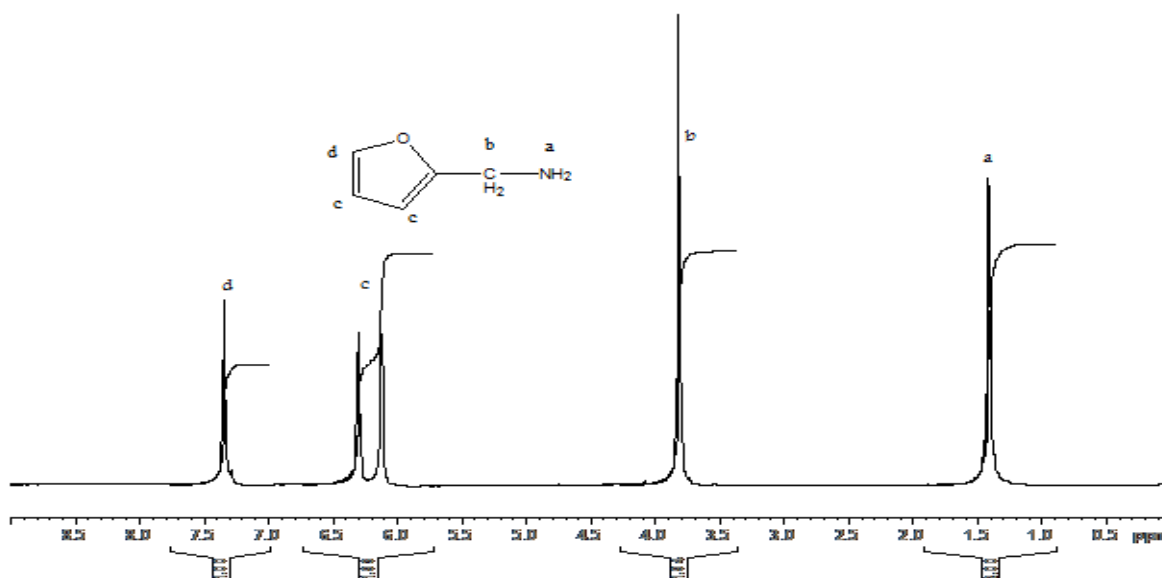


Figure 5 : Spectre RMN- ^1H de la FAM dans le CDCl_3

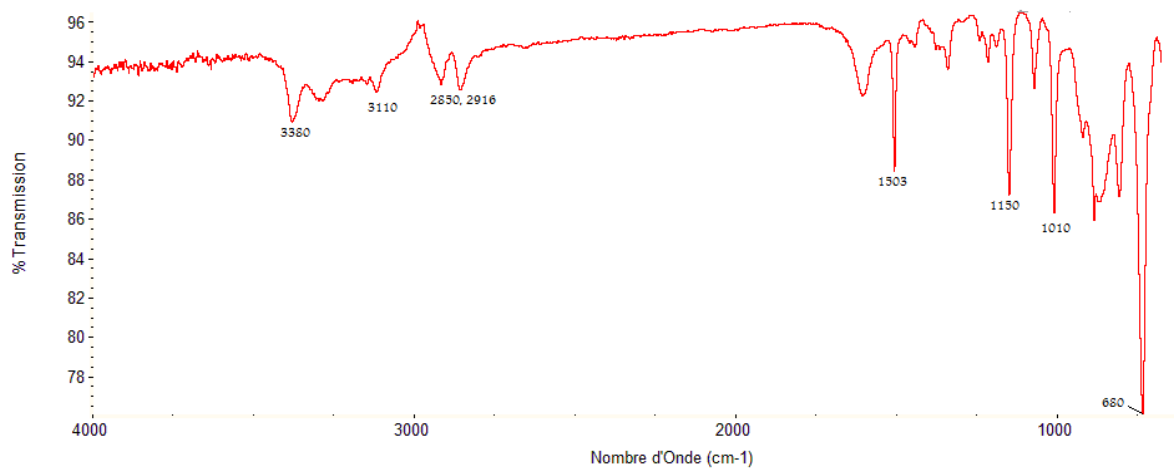


Figure 6 : Spectre IR-TF de la FAM

Tableau 2 : Différentes caractéristiques physiques de la FAM

Type d'analyse	Attribution	Grandeur mesurée
RMN- ¹ H (ppm)	a	1.4
	b	3.8
	c	6.1-6.3
	d	7.3
IR-TF (cm ⁻¹)	-NH ₂	3380
	CH (vinyle)	3110
	CH (déformation)	680
	-CH ₂ - (aliphatique)	2850, 2916
	C=C (vinyl)	1503
	-C-O-C-	1010, 1150
DSC (°C)	Fusion	-70

II. Synthèse des pré-polymères multi-diènes furanne

Mode opératoire

La synthèse des multi-diènes furanne a été réalisée à partir de la réaction époxy-amine entre le groupement amine de la furfurylamine et le groupement époxy de la DGEBA et du phényl glycidyl éther. Les quantités de réactifs utilisées sont données dans le tableau 3.

Le diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA), le phényl diglycidyl éther (PGE) et la furfuryl amine (FAM) sont introduits dans un ballon bicol puis agités en masse sous flux d'azote à la température de 100°C. L'hydroxybenzosulfonate de sodium (1% en masse) utilisé comme catalyseur, et l'hydroquinone (1% en masse) utilisé comme inhibiteur sont ajoutés au mélange réactionnel. Après 15 minutes de réaction, un composé solide jaune est obtenu.

Le même mode opératoire est appliqué dans le but d'obtenir le tétra, l'hexa et le déca-diène furanne (figure 7).

Tableau 3 : Quantités des réactifs (en moles) utilisées pour la synthèse des Multi-diènes furanne

Diène	FAM	DGEBA	PGE	Rendement (%)
Déca-diène furanne	10	9	2	95
Hexa-diène furanne	6	5	2	92
Tétra-diène furanne	4	3	2	91

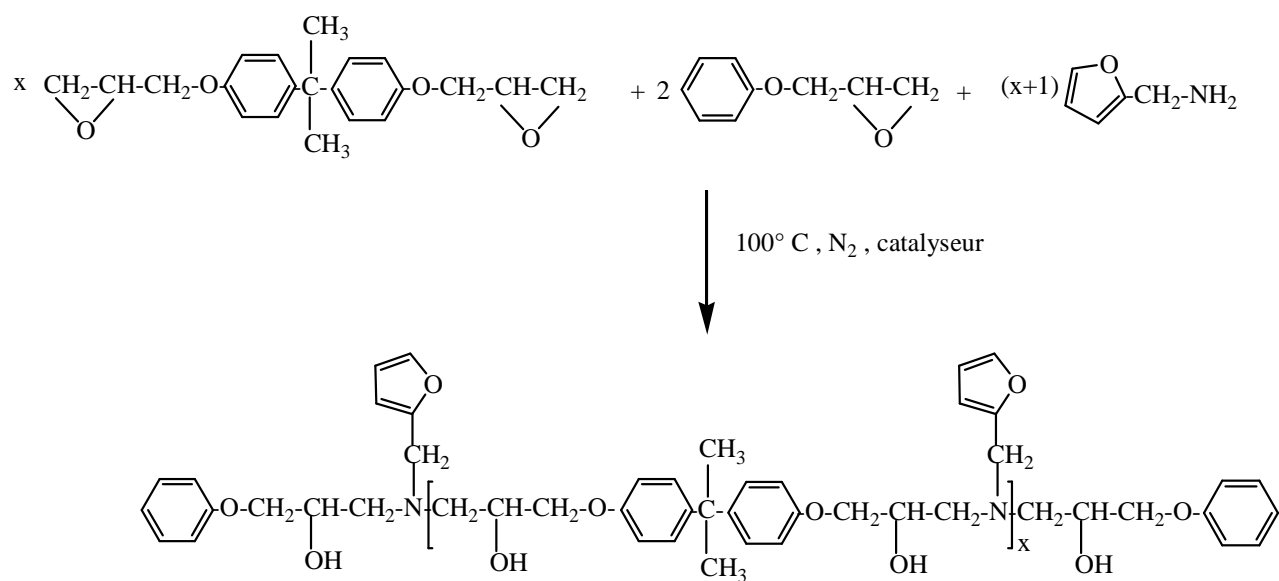


Figure 7 : Synthèse des multi-diènes furanne

Résultats et discussions

Dans cette partie, les structures des multi-diènes furanne sont caractérisées par diverses techniques classiques d'analyse telles que l'IR-TF, la RMN-¹H, la SEC, l'analyse thermogravimétrique et la DSC.

1. Structures chimiques des différents multi-diènes furanne

La structure chimique des différents multi-diènes furanne est représentée sur la figure 8. Les quantités initiales de réactifs (tableau 3) ont été choisies de manière à ajuster la fonctionnalité (x+1) en fonction diène, à savoir 4 pour le tétra-diène furanne, 6 pour l'hexa-diène furanne et 10 pour le déca-diène furanne. Cette fonctionnalité sera confirmée par RMN-¹H.

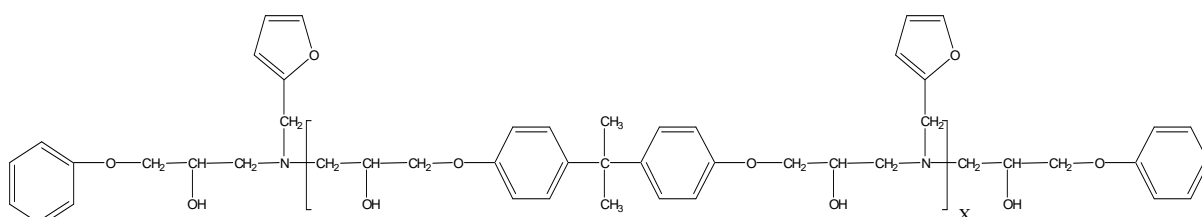


Figure 8 : Structure chimique des différents multi-diènes furanne

2 Caractérisation des différents multi-diènes furanne

2. a Caractérisation par l'IR-TF

Les spectres IR-TF des différents multi-diènes furanne sont représentés sur la figure 9. On observe, d'une part, la disparition de la bande d'absorption de la fonction époxyde vers 918 cm^{-1} avec l'apparition d'une nouvelle bande vers 3400 cm^{-1} , correspondant aux vibrations de valence de la fonction hydroxyle et d'autre part, la disparition de deux bandes, situées entre 3200 et 3400 cm^{-1} , dues aux vibrations de valence de la fonction amine de la FAM. Ceci montre, en effet, que la réaction entre les fonctions époxydes de la PGE et la DGEBA avec la fonction amine de la furfuryl

amine a eu bien lieu et que le tétra, l'hexa et le déca-diène furanne ont bien été synthétisés.

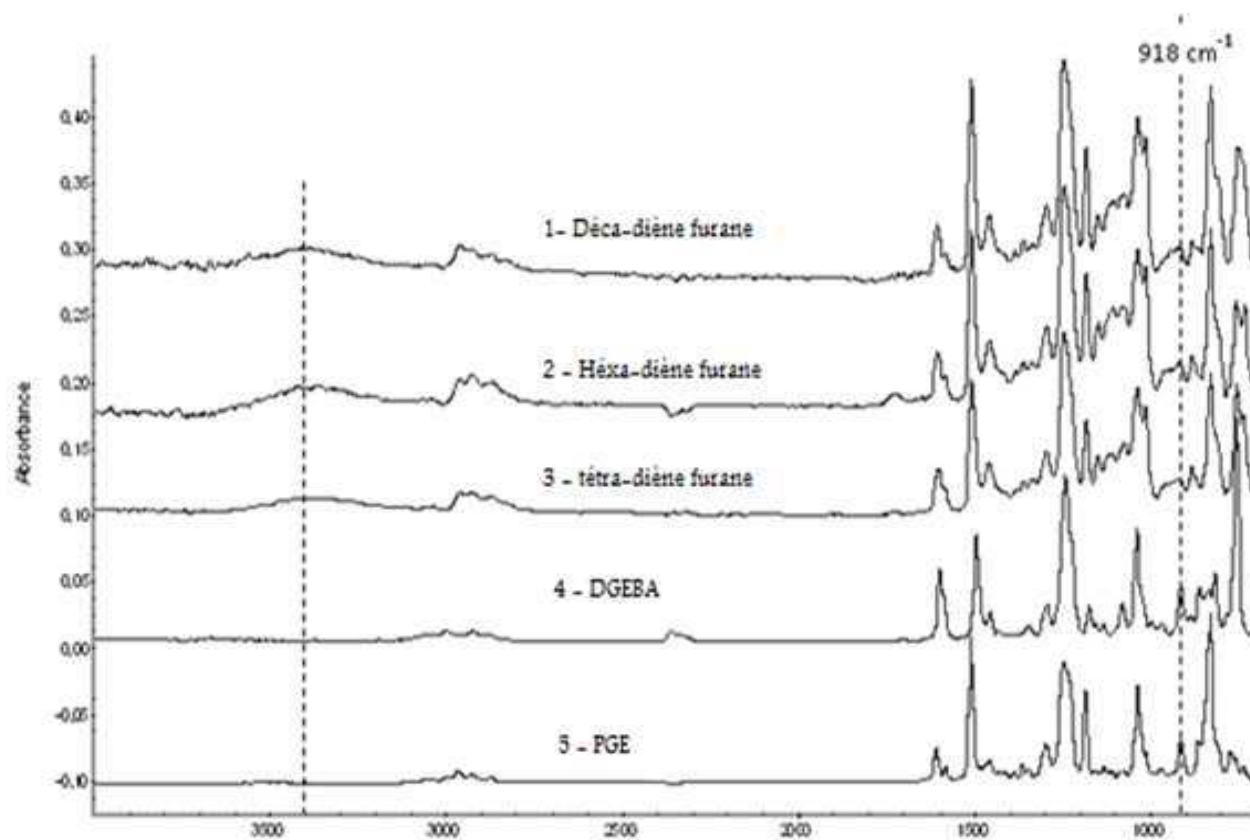


Figure 9 : Spectres IR-TF des 1-déca, 2-hexa, 3-tétra-diène furanne, 4-DGEBA, 5-PGE

2. b Caractérisations par la RMN-¹H

La synthèse des multi-diènes furanne, par la réaction complète entre les groupes époxydes et la fonction amine, est confirmée par la RMN-¹H. Les différents multi-diènes obtenus présentent la même gamme de déplacements chimiques. A titre d'exemple, l'analyse par RMN-¹H de l'hexa diène est présentée ci-après (figure 10).

Les déplacements chimiques à 2.6-2.8 ppm et 3.3 ppm correspondant respectivement aux protons (CH₂) et (CH) des groupes époxyde de la DGEBA et le déplacement chimique à 1.4 ppm correspondant aux protons (NH₂) de la furfurylamine ne sont plus observés sur le spectre de l'hexa-diène furanne. De nouveaux pics

apparaissent à 6.1-6.3 ppm et à 7.4 ppm et correspondent aux protons du groupe furanne.

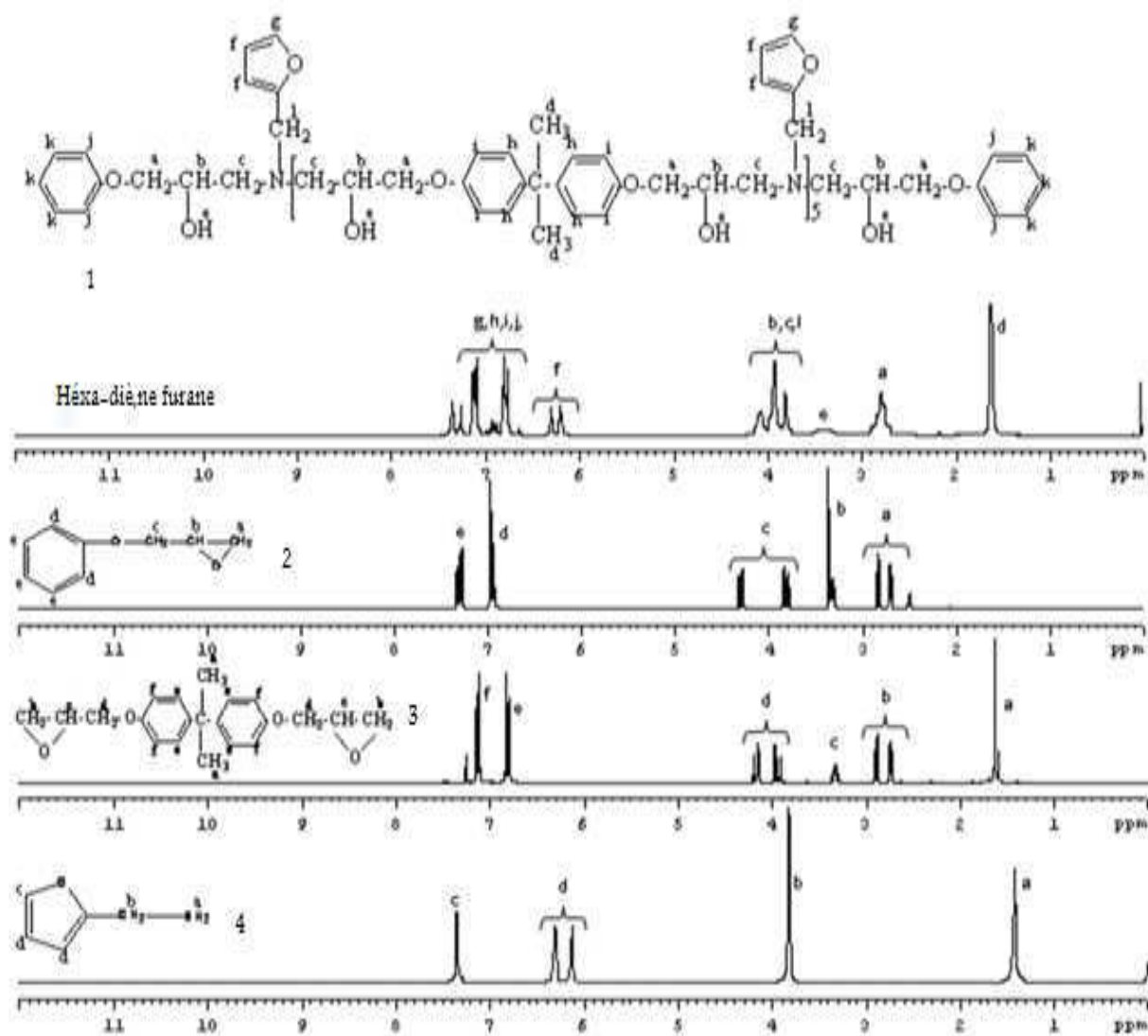


Figure 10 : Spectre RMN-¹H de 1-hexa-diène furanne, 2-PGE, 3-DGEBA, 4-FAM (solvant : CDCl₃)

La valeur x du nombre d'unités répétitives est déterminée par l'intégration des pics des protons H_d et H_f des multi-diènes furanne selon l'équation suivante :

$$\frac{I_f}{I_d} = \frac{2+2x}{6x}$$

Où I_f et I_d sont respectivement, les valeurs d'intégration des pics des protons H_f et H_d et x est le nombre d'unité répétitive dans l'oligomère.

Les valeurs obtenues pour le tétra, hexa et déca-diène furanne sont respectivement de 3, 5 et 9. Les masses molaires moyennes en nombre calculées à partir des résultats de RMN-¹H sont données dans le tableau 5.

2. c Caractérisation par la chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les chromatogrammes SEC des multi-diènes furanne et de la DGEBA (figure 11), montrent que les produits obtenus ne contiennent plus de DGEBA. Par ailleurs, le temps de rétention du pic large principal se déplace vers les faibles valeurs, lorsque la fonctionnalité du diène augmente. Les valeurs des indices de polydispersité sont résumées dans le tableau 5.

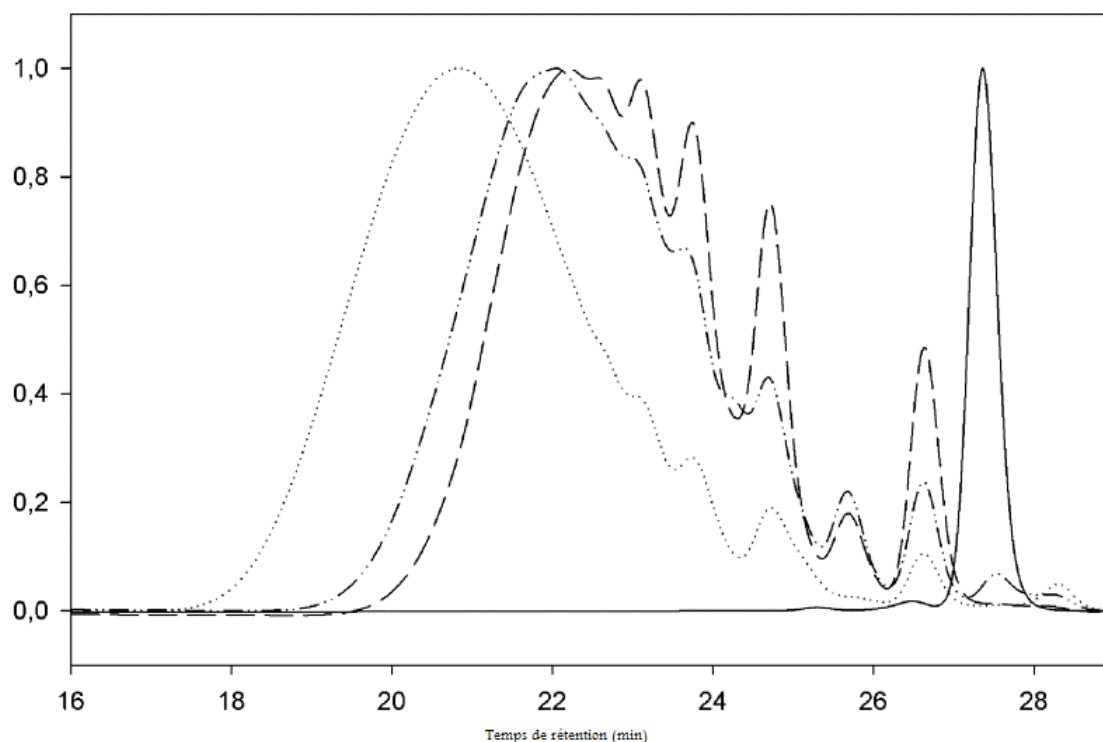


Figure 11: Chromatogrammes SEC de la DGEBA (—), du tétra-diène (— —), de l'hexa-diène (— · —), et du déca-diène furanne (····)

Tableau 5 : Masses molaires moyennes en nombre ainsi que l'indice de polydispersité des multi-diènes furanne

Multi-diène	M_n (g.mol ⁻¹)	I_p
Tétra-diène	1648	1.58
Hexa-diène	2490	1.34
Déca-diène	4174	1.68

2. d. Caractérisations par l'analyse thermogravimétrie (ATG)

La figure 12 représente la perte de masse des multi-diènes furanne en fonction de la température. La dégradation s'effectue en une seule étape et débute à 230, 250 et 280°C, respectivement, pour le tétra, l'hexa et le déca-diène furanne. Elle présente une vitesse de dégradation maximale aux alentours de 370°C et se termine à 600°C.

Notons que le chauffage a été effectué entre 20°C et 600°C avec une vitesse de 10°C / min.

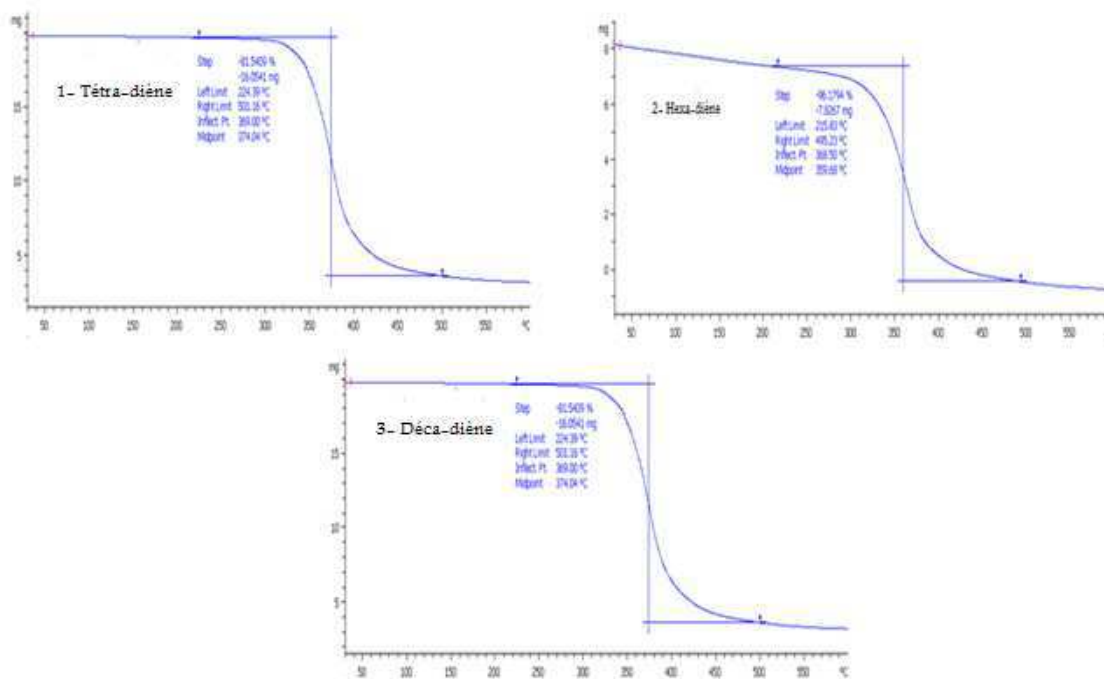
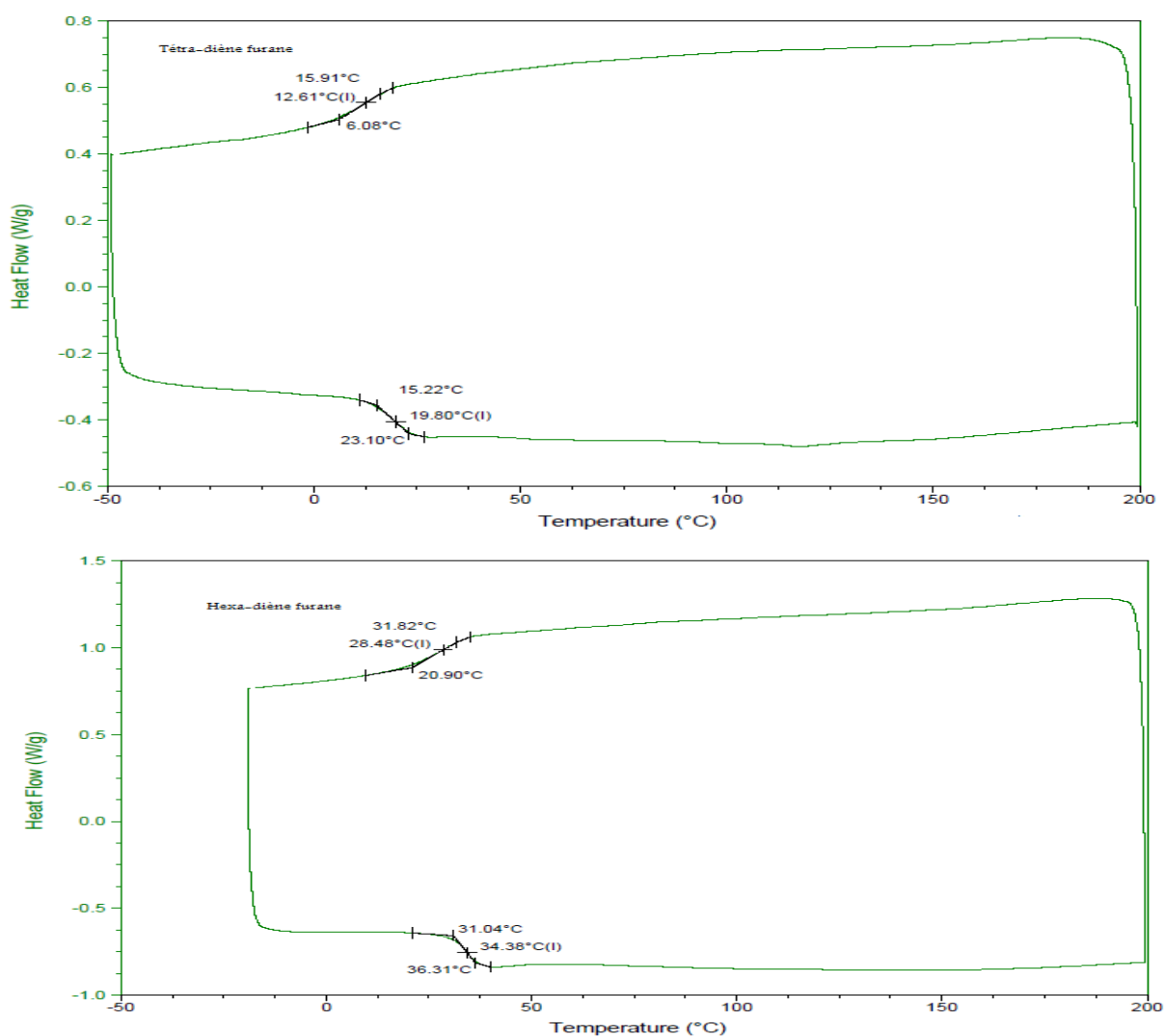


Figure 12 : Thermogrammes ATG du tétra-diène furanne (1), de l'hexa-diène furanne (2), du déca-diène furanne(3).

2. e. Caractérisations par la DSC

L'analyse par la DSC (figure 13) donne les températures de transition vitreuse T_g des différents multi-diènes furanne obtenus. Globalement, la T_g augmente avec l'augmentation de la masse molaire et par conséquent avec le nombre de motifs diène insérés dans la chaîne moléculaire. Cependant, on observe des T_g similaires pour l'hexa et le déca-diène furanne, respectivement de 34,38 et 33,48 °C, ceci est dû probablement à un effet de structure.



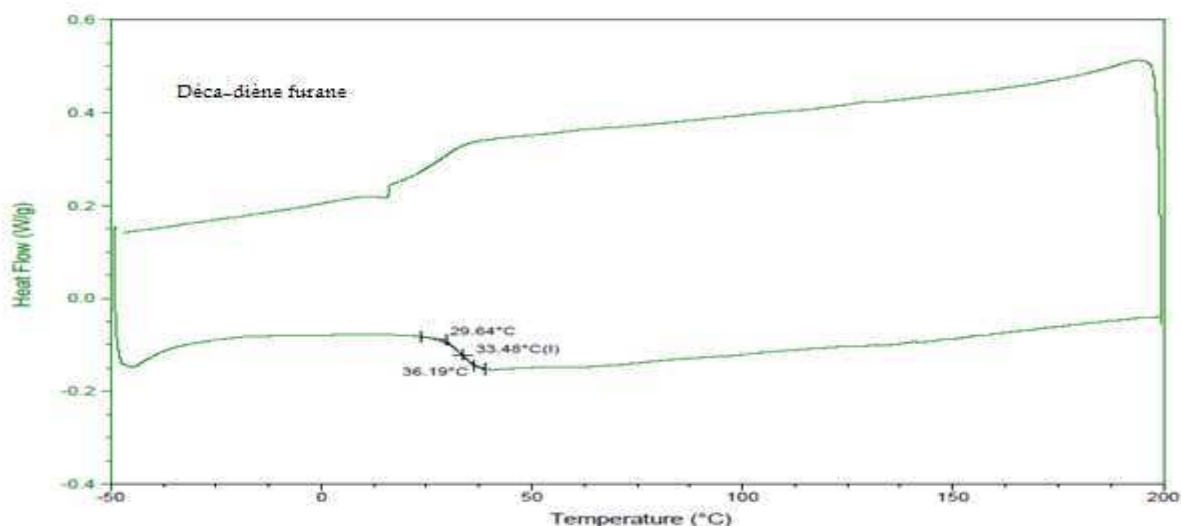


Figure 13 : Thermogrammes DSC du tétra, de l’hexa et du déca-diène furanne

Le chauffage a été effectué entre -20°C et 200°C avec une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$, qui est la même pour la vitesse de refroidissement.

3. Conclusion

Dans ce chapitre, des pré-polymères multi-diènes furanne à base époxy-amine de fonctionnalité en furanne de 4, 6 et 10 ont été synthétisés et leurs structures étudiées.

- ❖ La synthèse des multi-diènes furanne a été réalisée par la réaction de copolymérisation entre les fonctions époxyde de la DGEBA et de la PGE avec la fonction amine de la FAM.
- ❖ Les analyses par la RMN- ^1H et l’IR-TF confirment la structure des différents multi-diènes furanne. La RMN- ^1H a permis de calculer la fonctionnalité en fonction furanne des diènes et de déterminer leur masse molaire moyenne en nombre. Ainsi, trois pré-polymères de masses variant de 1600 à $4200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ont été synthétisés.

- ❖ L'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique par DSC ont été utilisées pour mettre en évidence les propriétés thermiques des composés. Ainsi, les diènes sont des composés amorphes présentant une Tg de l'ordre de 20°C et restent stables thermiquement jusqu'à une température de 230°C. Ces températures augmentent avec le nombre d'unités répétitives dans la chaîne.

CHAPITRE 5

SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DES RESEAUX THERMOSENSIBLES SYNTHETISES PAR LA REACTION DE DIELS-ALDER ENTRE LES PRE- POLYMERES MULTI-DIENES FURANNE ET L'AGENT DE COUPLAGE TRI-MALEIMIDE DIENOPHILE

Introduction

Ce chapitre décrit la synthèse de réseaux thermosensibles à partir de la réaction de DA entre l'agent de couplage tri-maléimide diénophile (dont la synthèse est présentée au chapitre III) et les agents de couplage multi-furanne ester (synthèse présentée au chapitre II) et entre l'agent de couplage tri-maléimide diénophile et les pré-polymères multi-diènes furanne (synthèse présentée au chapitre IV).

Dans le but d'identifier ces réseaux réticulés et de déterminer leurs propriétés, leurs analyses thermiques, mécaniques et physico-chimiques seront développées.

Partie expérimentale

I Synthèse des réseaux formés par la réaction de DA entre les agents de couplage multi-diène furanne ester et la tri-maléimide diénophile

I.1 Synthèse et mode opératoire

Deux adduits ont été synthétisés à partir d'un mélange équifonctionnel en fonction furanne et maléimide, de la tri-maléimide diénophile et du tri-et/ou tétra-diène furanne ester. Ces derniers sont issus de la réaction entre l'acide furoïque et des alcools multifonctionnels.

Pour cela, le mélange diène/diénophile est introduit dans un ballon, porté à la température de 150°C et laissé sous agitation pendant 20 minutes. L'ensemble est ensuite refroidi très lentement jusqu'à la température ambiante.

II. Synthèse des réseaux thermosensibles formés par la réaction de DA entre la tri-maléimide diénophile et des pré-polymères multi-diènes furanne.

II.1 Synthèse et mode opératoire

Chaque adduit a été synthétisé par la réaction de Diels-Alder à partir des quantités stœchiométriques en groupement fonctionnel des différents multi-diènes furanne (tétra, hexa et déca-diène furanne) avec la tri- maléimidediénophile.

Le mélange réactionnel est dissous dans le dichlorométhane à température ambiante puis soumis à une agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Ensuite, le solvant est évaporé à température ambiante.

Le produit visqueux obtenu est séché sous vide à 50°C pendant 12 heures. La température de l'étuve est diminuée lentement jusqu'à la température ambiante. Des adduits bruns et solides sont obtenus et nommés tétra, hexa et déca-adduit selon la fonctionnalité du diène utilisé.

II.2 Etudes rhéologiques

II.2.a Etude des modules de conservation et de perte (G' et G'')

Les études rhéologiques, notamment l'étude des modules de conservation et de perte (G' et G''), ont été effectuées avec un rhéomètre de type Anton Parr MCR 301, en utilisant une géométrie à plaques parallèles ayant un diamètre de 25 mm et 1 mm d'épaisseur.

Mode opératoire

Pour étudier les modules de conservation G' et de perte G'' , des analyses rhéologiques ont été conduites sur des échantillons sous forme de disque de 20 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur:

- Un balayage de température à fréquence constante de 1 Hz:

Ce mode d'analyse est réalisé pour l'étude des modules de conservation G' et de perte G'' afin de déterminer "la température de gel" du matériau réticulé en suivant deux cycles :

- ✓ Un cycle de chauffage : le chauffage est réalisé à partir de la température ambiante jusqu'à 150°C à une vitesse de 5°C / min.
 - ✓ Un cycle de refroidissement : le refroidissement est effectué de 150°C jusqu'à la température ambiante à une vitesse de 0.5°C / min.
- Un balayage en fréquence à la température constante de 40°C.

Ce mode d'analyse a pour but de confirmer la réticulation du matériau. La viscosité du matériau ainsi que les modules de conservation et de perte sont mesurés en faisant un balayage de fréquence allant de 0.1 Hz jusqu'à 100 Hz.

II.2.b Calcul de M_c d'un réseau par gonflement

b.1 Détermination de la fraction d'insoluble dans le polymère

Une quantité bien définie P_1 (environ 1 g) de matériau est placée dans 25 ml de THF pendant 74 heures à la température ambiante. Puis, le gel est filtré et la partie insoluble est séchée jusqu'à obtention d'un poids constant. P_2

$$\text{Fraction d'insoluble} = P_2 / P_1$$

b.2 Détermination du degré de gonflement

On pèse un morceau de polymère, on calcule le poids du réseau (P_3) dans ce morceau de polymère en enlevant le poids de la partie soluble.

Le morceau de polymère est ensuite gonflé à l'équilibre dans le THF pendant 74 heures à la température ambiante.

Puis, il est retiré du solvant (ce temps est le temps initial) on pose le réseau sur papier absorbant et on enlève les gouttes de solvant sans presser et on pèse à 30 sec

puis toutes les 30 secondes pendant 5 minutes. On trace le poids en fonction du temps et on extrapole à $t=0$ pour déterminer le poids de gel à l'équilibre (P4)

On calcule la fraction massique du polymère (P3/P4) qu'on transforme en fraction en volume ϕ_2 connaissant les densités du polymère et du solvant purs

Pour calculer la densité du polymère, on utilise par exemple un pycnomètre

b.3 Calcul de M_c

On calcule $\chi_{12} = \frac{1}{2} + \frac{\phi_2}{3}$

Puis M_c

$$- [\text{Ln} (1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2] = \frac{V_1 \cdot dp}{M_c} \cdot \left[\phi_2^{1/3} - \frac{\phi_2}{2} \right]$$

V_1 est le volume molaire du solvant de gonflement.

dp est la densité du polymère

Résultats et discussions

I. Caractérisations des réseaux formés par la réaction de DA entre les agents de couplage multi-diène furanne ester et la tri-maléimide diénophile.

I.1 Tests de solubilité

Pour vérifier non seulement l'obtention d'un réseau mais aussi les propriétés de réversibilité de la réaction de Diels-Alder, des tests de solubilité ont été effectués à froid et à plus haute température. Dans ces conditions, on s'attend à ce que les adduits soient insolubles à froid dans le DMSO et solubles à des températures où la réaction de rétroDiels-Alder prédomine sur la DA, régénérant les réactifs diènes et diénophiles solubles dans ce solvant.

Pour cela, les adduits ont été introduits dans du DMSO, puis ont été laissés à température ambiante pendant quelques heures avant de subir une augmentation de température allant de la température ambiante à 150°C. Le tableau 1 résume les températures auxquelles a été observé le début de dissociation de chaque adduit.

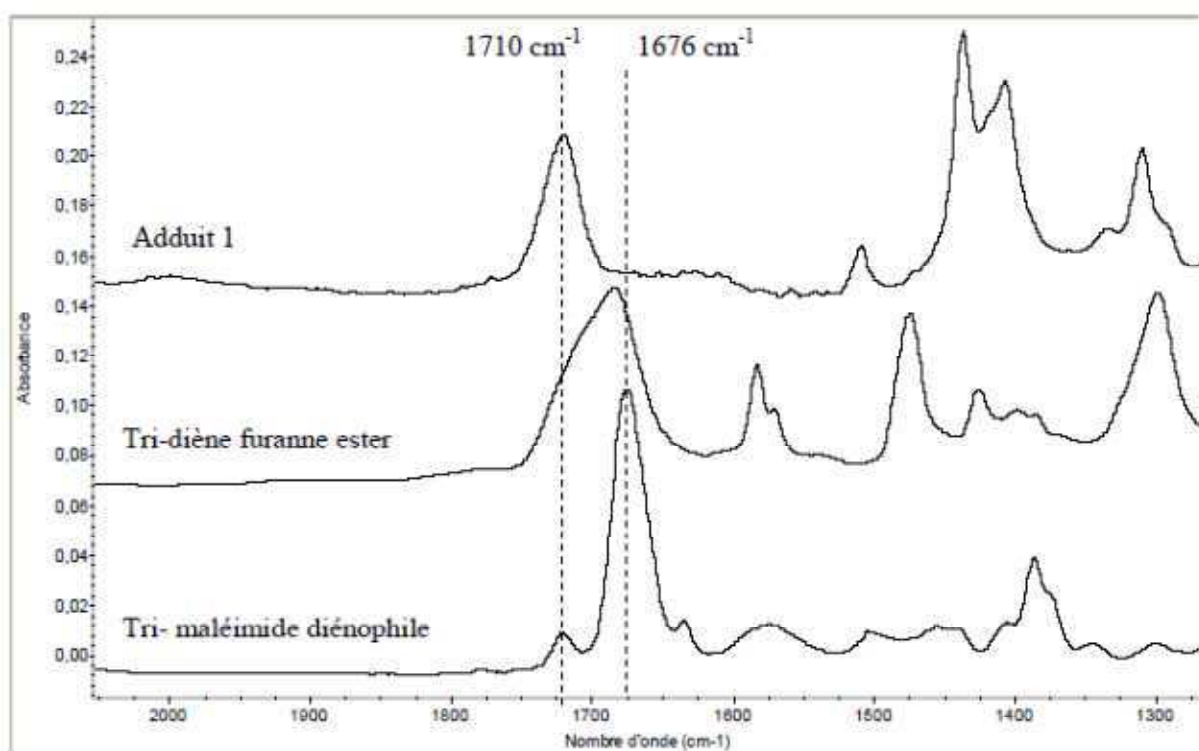
Tableau 1 : Résultats des tests de solubilisation des adduits dans le DMSO

Adduit	Solubilisation à T ambiante	T solubilisation à chaud (°C)
Adduit 1 (tri-maléimide diénophile/tri-diène furanne ester)	non	110
Adduit 2 (tri-maléimide diénophile /tétra-diène furanne ester)	non	96

Ainsi, l'adduit 1 commence à se dissocier à partir de 110°C, alors que l'adduit 2 se dissocie à partir de 96°C.

I.2 Caractérisations par l'IR-TF

Les figures 1a et 1b représentent la superposition des spectres IR-TF des adduits ainsi que des réactifs diènes et diénoophiles correspondants. Dans les deux cas, on observe la disparition des bandes d'absorption de la liaison C=O de la maléimide à 1676cm^{-1} et l'apparition des bandes d'absorption de la liaison C=O symétrique et asymétrique de l'adduit à 1770 et à 1710cm^{-1} . La disparition des liaisons C=C du groupement furanne observables à 1580cm^{-1} dans le spectre des diènes ainsi que la disparition de la liaison C=C de la maléimide (à 1640cm^{-1} dans le spectre de la tri-maléimide diénoophile) montre que la réaction de DA s'est produite.



(a)

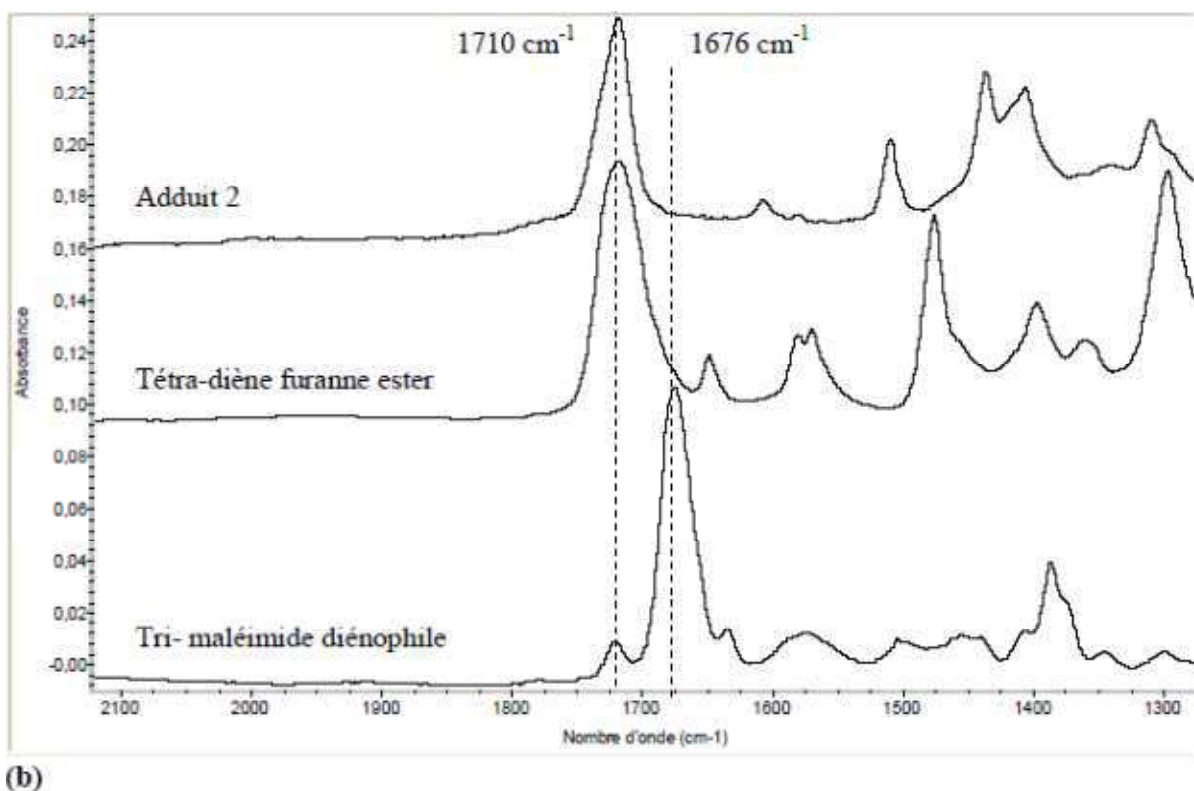


Figure 1 : Spectre IR-TF des deux adduits 1(a) et 2(b) et des réactifs diène et diénophile.

I.3 Caractérisations par la DSC

Les thermogrammes DSC des adduits 1 et 2 sont donnés respectivement sur les figures 2 et 3. Celles-ci représentent les courbes obtenues au cours du premier cycle de chauffe et de refroidissement. Les deux adduits sont caractérisés par une transition vitreuse de température égale à 79.3°C pour l'adduit 1 et à 22.4°C pour l'adduit 2. Les deux thermogrammes présentent également un phénomène endothermique aux alentours de 100°C. Dans le cas de l'adduit 1, ce phénomène débute vers 110°C avec un minimum à 150°C, alors que dans le cas de l'adduit 2, ce phénomène semble se produire en deux étapes, l'une débutant vers 90°C et peu marquée, l'autre plus importante débutant vers 110°C et présentant un minimum à 120°C. Ce phénomène peut être attribué à la réaction de rDA. Il semble que l'adduit 2 se présente sous les formes endo (connue pour se dissocier à plus basse température) et exo, alors que l'adduit 1 ne se trouve que sous la forme exo. Ces résultats sont en accord avec les

observations faites lors des tests de solubilisation à chaud montrant un début de dissociation de l'adduit 1 à 110°C et à 96°C pour l'adduit 2.

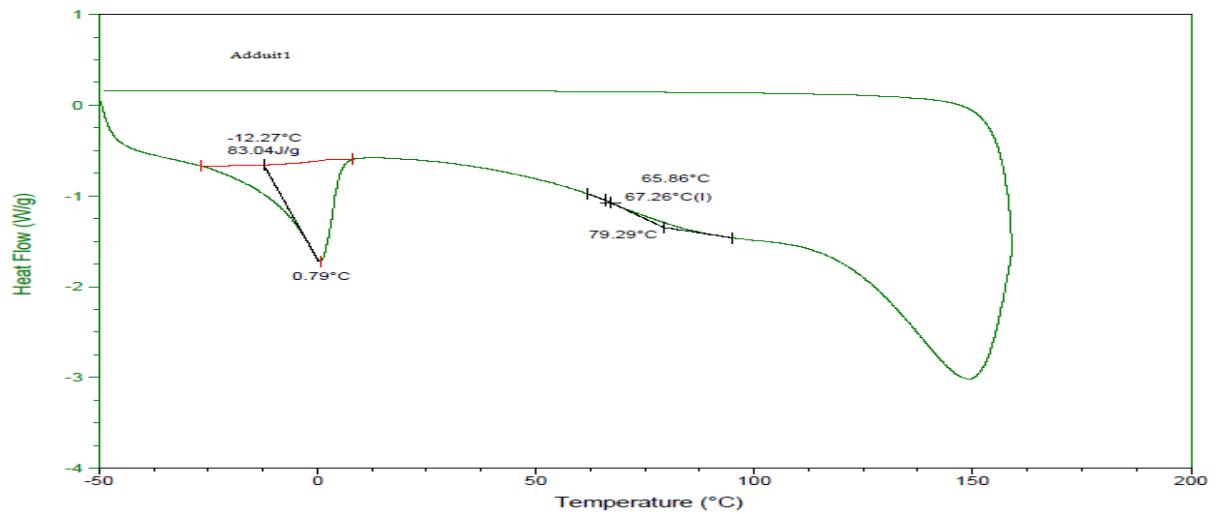


Figure 2: Thermogramme DSC de l'adduit1

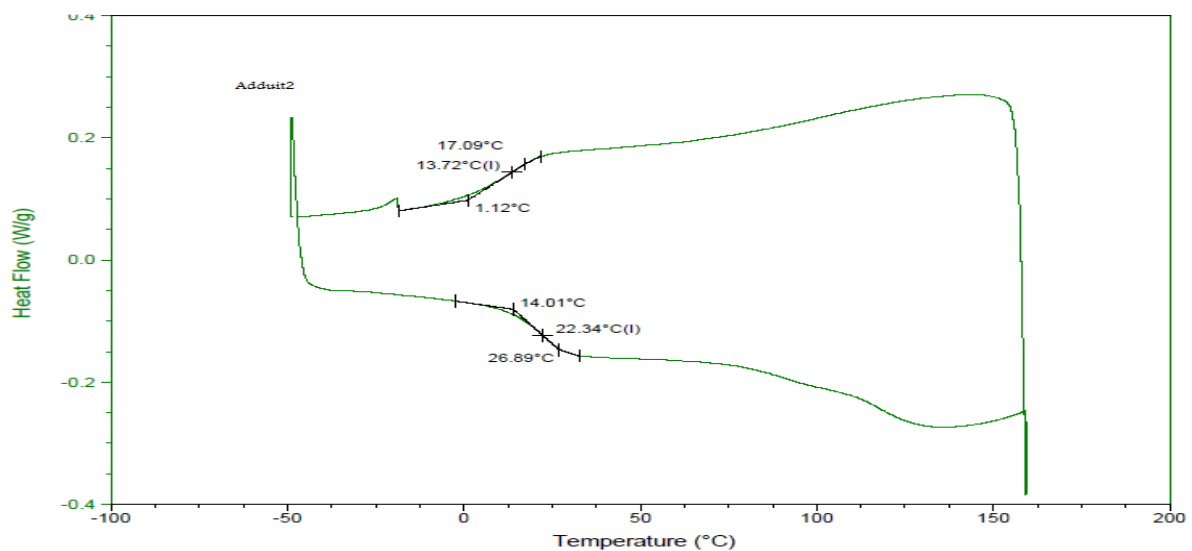


Figure 3 : Thermogramme DSC de l'adduit2

I.4 Caractérisations par l'ATG

Les analyses par ATG ont montré un comportement similaire des adduits (figures 4 et 5). La perte de masse se produit en deux étapes principales. La première étape débute à 150°C et se termine à 300°C, étape pour laquelle les adduits ont perdu environ 11% de leur masse. La deuxième étape de dégradation se produit entre 300°C et 500°C avec une vitesse de dégradation maximale à 395°C et 418°C pour les adduits

1 et 2 respectivement. A la fin de cette étape, 55% de l'adduit 1 et 62% de l'adduit 2 ont été dégradés.

II Caractérisations des réseaux thermosensibles formés par la réaction de DA entre la tri-maléimide diénophile et des pré-polymères multi-diènes furanne.

II.1 Caractérisations par l'IR-TF

Les spectres IR-TF des trois adduits obtenus sont comparés avec ceux des deux réactifs de départ. Ainsi, à titre d'exemple, la figure 4 représente la superposition du spectre IR-TF de l'adduit formé entre le tétra-diène furanne et la tri-maléimide diénophile, et celui des réactifs.

Sur le spectre du tétra-adduit formé, on note l'absence de la bande d'absorption du carbonyle (C=O) de la fonction maléimide à 1676cm^{-1} , l'apparition de la bande d'absorption du carbonyle (C=O) symétrique et asymétrique de l'adduit, respectivement à 1770 et 1710cm^{-1} , ainsi que l'apparition de la bande d'absorption de la liaison C-N symétrique et asymétrique de l'adduit respectivement, à 1373 et 1105cm^{-1} .

La diminution attendue de l'intensité de la bande d'absorption du furanne à 1505cm^{-1} n'est pas clairement perceptible. Néanmoins, la réaction de la formation des trois adduits est presque achevée dans les conditions utilisées.

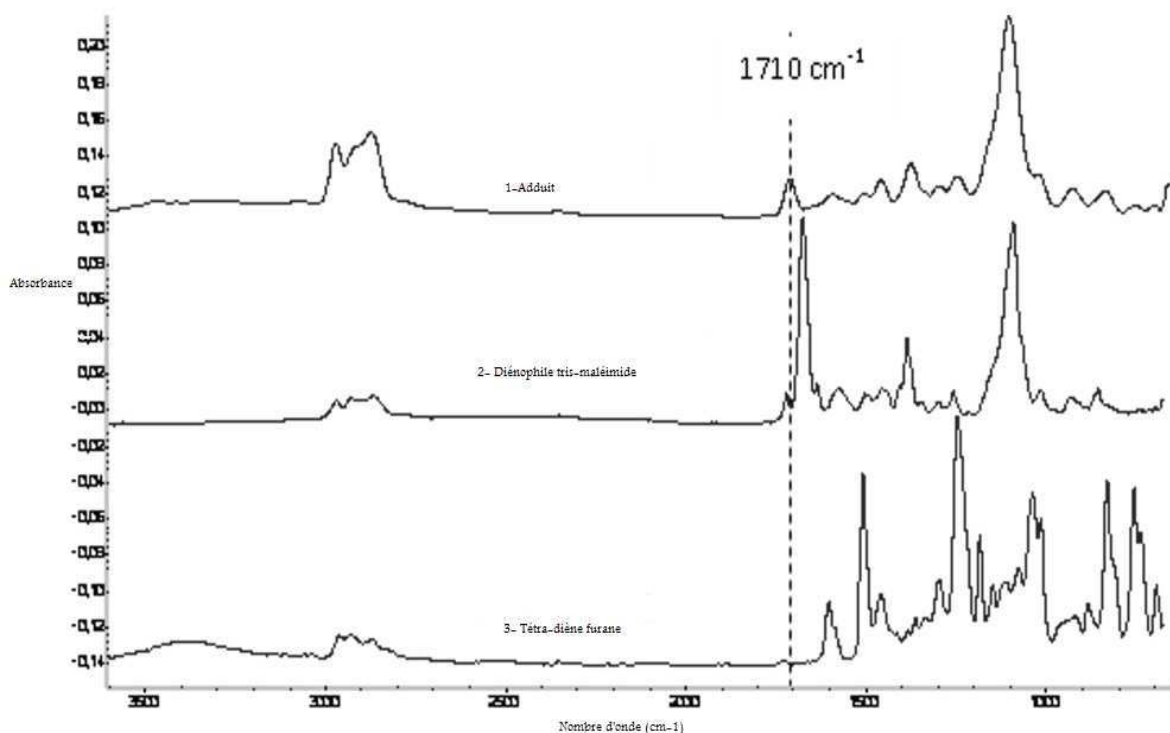


Figure 4 : Spectres IR-TF : (1)-Adduit, (2)-Tri-maléimide diénophile, (3)-Tétra-diène furane

II.2 Caractérisations par l'analyse thermogravimétrique (ATG)

Les courbes de dégradation présentent un comportement similaire pour tous les adduits.

La figure 5, qui représente le pourcentage de perte de masse des adduits en fonction de la température, montre que la dégradation commence à 270°C et se produit en deux étapes avec deux vitesses de dégradation maximale à environ 380 et 410°C.

Ces températures pourraient correspondre à la dégradation du tris-diénophile et de la maléimide régénérés après la réaction rétro-Diels-Alder (rDA).

Les analyses thermiques permettent de conclure que les composants sont stables à une température inférieure à 270°C, cependant, les résultats d'ATG ne donnent pas la possibilité de prévoir le domaine de la température de la rDA.

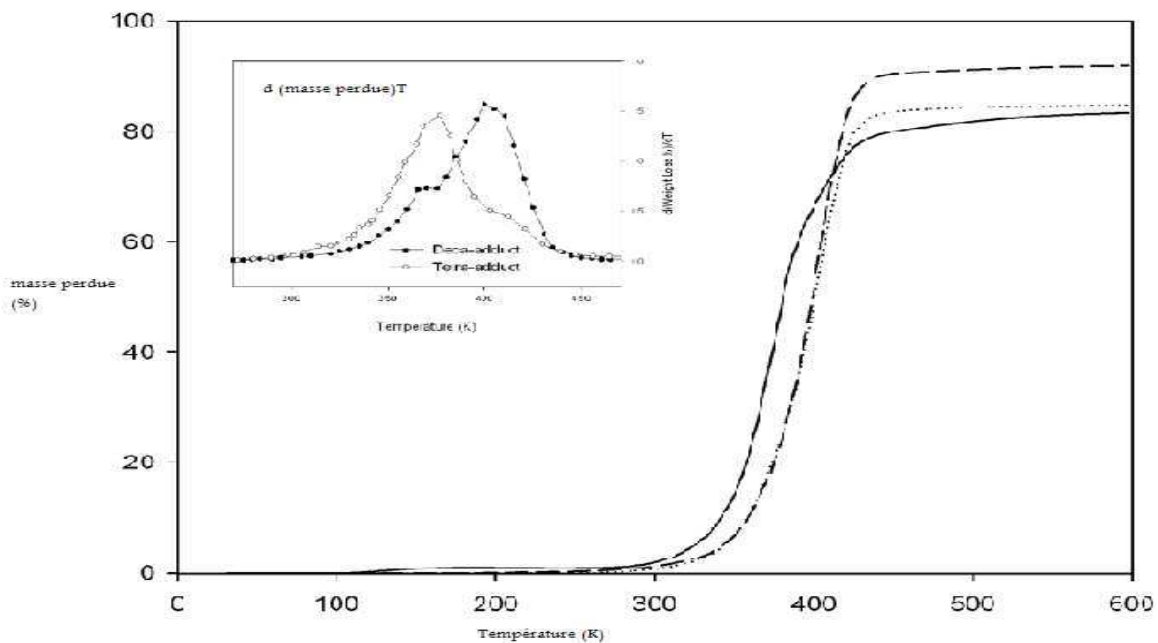


Figure 5 : Courbes TGA du tétra-adduit (—), de l’hexa-adduit (----) et du déca-adduit (....)

II.3 Caractérisations par la DSC

La figure 6 représente le thermogramme de DSC du tétra-adduit obtenu au cours du deuxième cycle réalisé entre 20°C et 150°C. Aucune transition vitreuse, ni pic endothermique clairement identifiable qui aurait pu mettre en valeur la réaction de rétro-Diels-Alder (rDA) n’a été observé (figure 6).

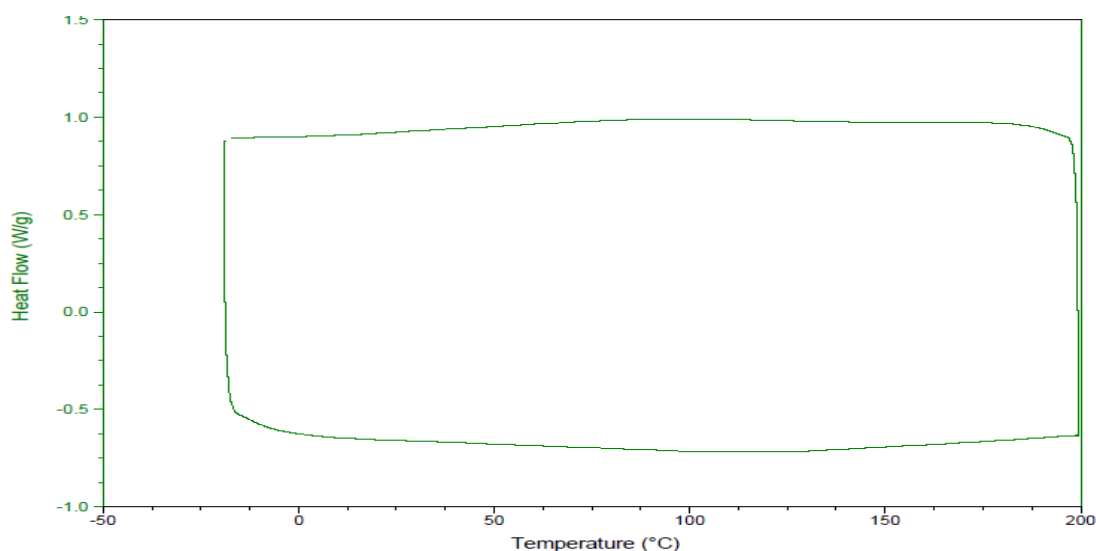


Figure 6 : Thermogramme DSC du tétra-adduit

II.4 Tests de solubilité

Afin de vérifier la structure réticulée des trois adduits, des tests de solubilité sont réalisés à température ambiante. Ainsi, les adduits sont insolubles dans le tétrachlorure de benzène (TCB), le tétrahydrofuranne (THF) et dans le diméthyle sulfoxyde (DMSO), qui sont de bons solvants pour les composés diène (multi-diène furanne) et maléimide (tri- maléimide diénophile), et gonflent à la température ambiante.

Dans le but d'observer la réaction de rétro-Diels-Alder (rDA), nous avons comparé la solubilité du déca-adduit dans le TCB à la température ambiante et à 140°C.

La figure 7 montre les images du déca-adduit dans le (TCB) à la température ambiante (a), à 140°C après 1 min (b), et à 140°C après 5 minutes (c). Le déca-adduit n'est donc pas soluble à la température ambiante, alors qu'il devient soluble après une minute de chauffage et complètement soluble après 5 minutes de chauffage. Ce comportement s'explique par le fait que l'adduit subit la réaction de rétro-Diels-Alder à 140°C, conduisant aux réactifs solubles dans le TCB.

Cependant, même si cette observation visuelle est intéressante, elle reste insuffisante et ne permet pas de déterminer la valeur de la température à partir de laquelle la rDA prédomine.

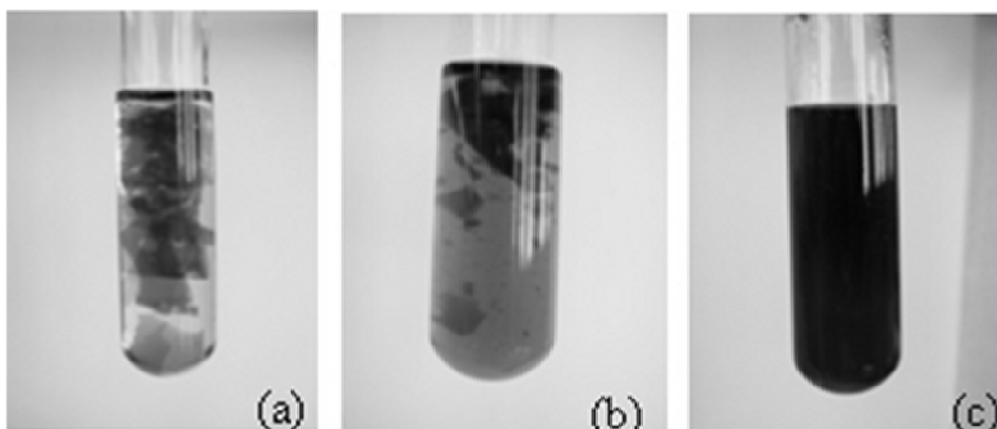


Figure 7 : Images du déca-adduit dans le (TCB) : (a) à la température ambiante, (b) après 1min à 140 °C, (c) après 5 min à 140°C

II.5. Tests de gonflement

Les réseaux ont été également caractérisés par leurs taux d'insolubles et de gonflement. La masse molaire moyenne entre nœuds $\overline{M_c}$ liée à la densité de réticulation a pu être déterminée à partir des résultats obtenus. Les tests ont été menés dans le THF à la température ambiante.

Les valeurs des degrés d'insolubilité obtenues pour le tétra, l'hexa et le déca-adduit sont respectivement de 88.1, 93.3 et 95.3% en masse. Ces valeurs montrent clairement le lien et la dépendance du taux d'insolubles avec la fonctionnalité du diène. En effet, plus la fonctionnalité est élevée, plus le taux d'insolubles est important [115].

Les valeurs des taux de gonflement pour le tétra, l'hexa, et le déca-adduit sont respectivement de 8, 6, et 5. Les taux diminuent avec l'augmentation de la fonctionnalité en furanne et sont en accord avec l'évolution des taux de gel. Comme le taux de gonflement varie inversement avec le taux de réticulation, on s'attend donc à ce que celui-ci augmente avec la fonctionnalité du diène.

La densité de réticulation et la masse molaire moyenne entre nœuds peuvent être estimées à partir des tests de gonflement en utilisant la théorie classique de Flory-Rehner (équation1) [116-119].

Dans ce modèle, l'entropie de mélange est considérée comme une entropie configurationnelle, en négligeant les interactions spécifiques entre molécules voisines.

$$- [\text{Ln}(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2] = V_1 \cdot n \cdot [\phi_2^{1/3} - \phi_2 / 2] \text{ (éq.1)}$$

Où : ϕ_2 est la fraction volumique du polymère dans le milieu de gonflement

χ_{12} est le paramètre d'interaction solvant-polymère de Flory-Huggins.

V_1 est le volume molaire du solvant.

n est le nombre de segments de chaîne actives par unité de volume et est égale à

d_p/\overline{M}_c où d_p est la densité du polymère.

$$- [\text{Ln}(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2] = \frac{V_1 \cdot d_p}{M_c} \cdot [\phi_2^{1/3} - \frac{\phi_2}{2}] \quad (\text{éq.2})$$

χ_{12} est déterminé à partir de la théorie de Flory-Huggins, avec l'équation 3. [119-121]

$$\chi_{12} = - \frac{\text{Ln}(1 - \phi_2) + \phi_2}{\phi_2^2} \quad (\text{éq.3})$$

$\text{Ln}(1-\phi_2)$ peut être remplacé dans l'équation(3) par :

$$\text{Ln}(1 - \phi_2) = -\phi_2 - \frac{\phi_2^2}{2} - \frac{\phi_2^3}{3} - \frac{\phi_2^4}{4} - \dots$$

Lorsqu'on néglige le dernier terme, l'équation 3 donne : $\chi_{12} = \frac{1}{2} + \frac{\phi_2}{3}$ (éq. 4)

Les valeurs des masses molaires moyennes \overline{M}_c des réseaux sont données dans le tableau 2. Celles-ci diminuent avec l'augmentation de la fonctionnalité du diène.

III. Caractérisations rhéologiques des réseaux formés par la réaction de DA entre la tri-maléimide diénophile et des pré-polymères multi-diènes furanne

III.1 Introduction

L'étude du comportement rhéologique des trois adduits est une bonne voie pour révéler l'existence d'une structure réticulée ainsi que la possibilité de détecter la température de rétro-Diels-Alder (rDA).

Afin de confirmer la réversibilité de la réaction et pour déterminer les températures de DA et de la rDA, les propriétés rhéologiques des trois adduits ont été analysées en fonction de la température, dans un premier temps par un chauffage des composés solides de 40°C à 150°C, puis par refroidissement jusqu'à température ambiante. Ainsi, les adduits synthétisés subissent la réaction de rDA lors du chauffage et la réaction de DA lors du refroidissement (Figure 8).

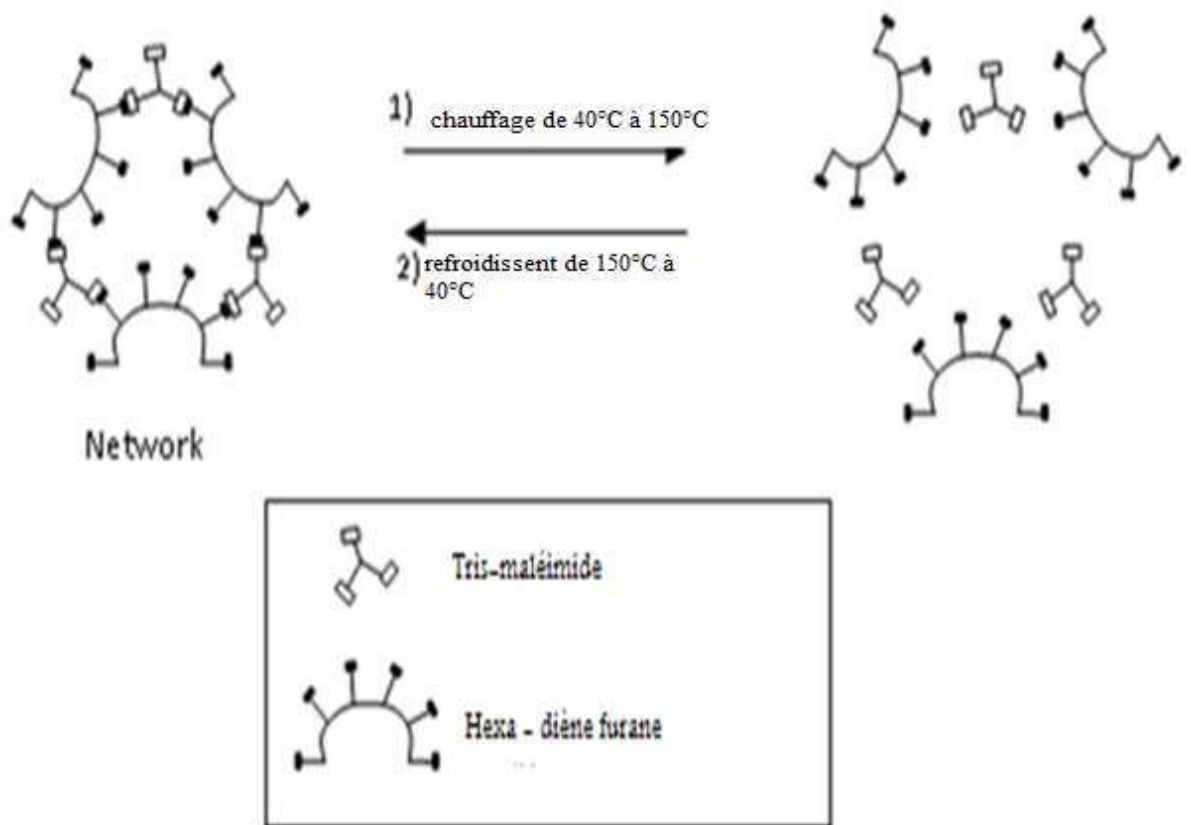


Figure 8 : Schéma représentant les structures attendues lors du chauffage du réseau formé à partir de l'hexa-diène furanne (rDA) et du refroidissement des réactifs (DA).

III.2 Interprétations de résultats

L'étude rhéologique en balayage de température allant de l'ambiante à 150°C avec une fréquence constante égale à 1 Hz est donnée sur la figure 9. Celle-ci montre l'évolution du module de conservation G' et du module de perte G'' pour le cycle thermique du tétra-adduit (a), de l'hexa-adduit (b) et du déca-adduit (c).

La figure 9a montre qu'au début du cycle du chauffage, le module de conservation G' est supérieur au module de perte G'' . Ensuite, les valeurs de G' diminuent légèrement jusqu'à un croisement à partir duquel G'' devient supérieur à G' . En outre, le phénomène inverse est observé pendant la période de refroidissement. A 150°C, G' est inférieur à G'' . Puis, les valeurs des modules de G' et G'' augmentent quand la température s'abaisse, et les courbes présentent un nouveau point de croisement proche de celui observé lors du chauffage. Ce comportement est caractéristique d'un gel réticulé réversible, pour lequel le point d'intersection entre G'

et G'' peut être assimilé à la température de rétro-Diels-Alder (rDA) durant le cycle de chauffage. Par contre, le point d'intersection des courbes G' et G'' durant le cycle de refroidissement est assimilé à la température de Diels-Alder (DA).

Lorsque la réaction de rétro-Diels-Alder se produit, les liens entre les groupes diène et diénophile se décomposent, le réseau est détruit et les pré-polymères diène et diénophile se régénèrent. Les faibles valeurs obtenues de G' et G'' indiquent un état liquide. Lorsque la température est abaissée (au cours du cycle de refroidissement), les groupes diène et diénophile se relient entre eux pour créer un nouveau réseau.

Les mêmes observations sont faites pour l'hexa-adduit (figure 9b) et le déca-adduit (figure 9c).

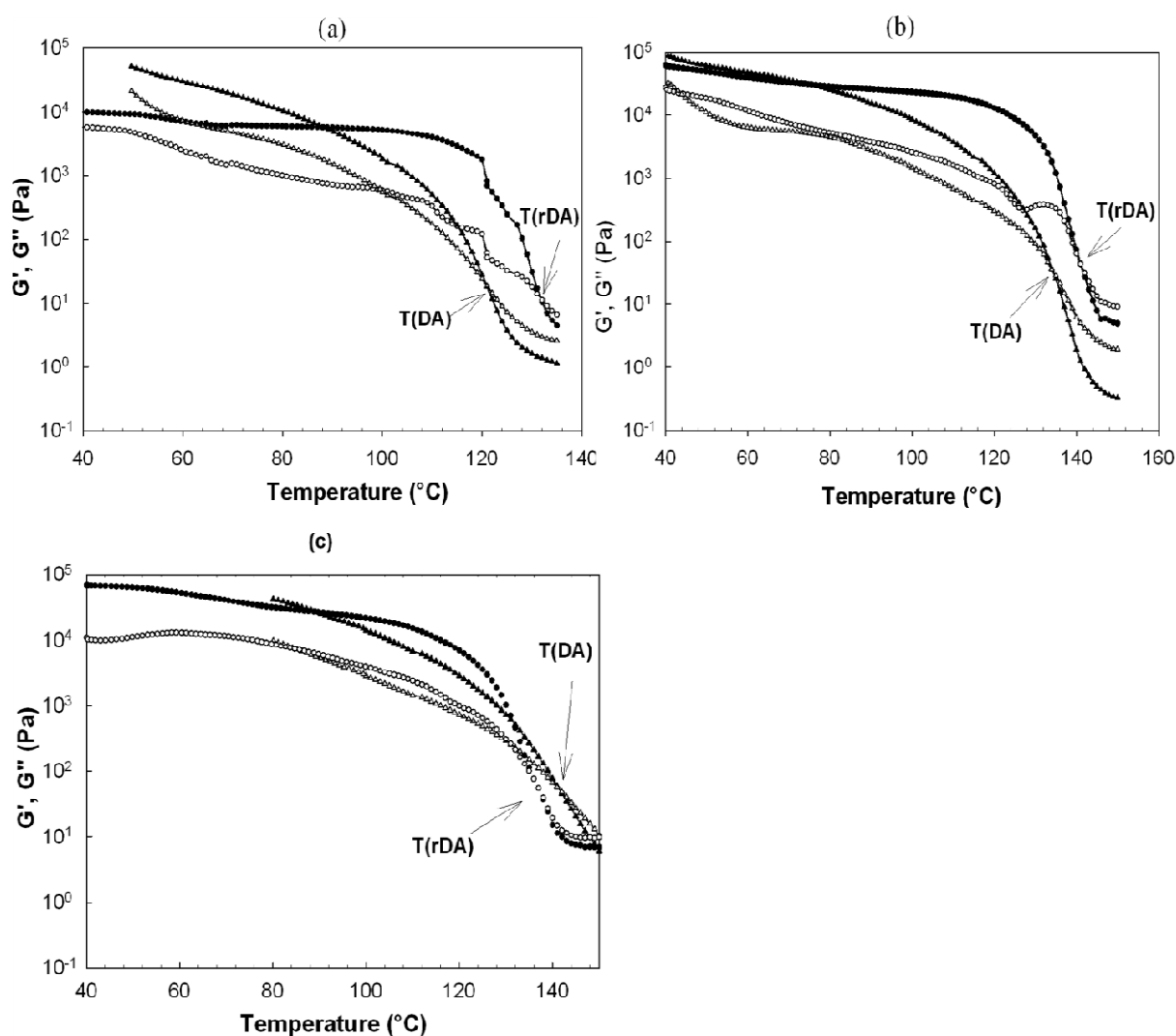


Figure 9: Evolution du module de conservation G' (●, ▲) et du module de perte G'' (○, △) en fonction de la température au cours du chauffage (cercles) et de refroidissement (triangle) pour le tétra-adduit (a), hexa-adduit (b) et le déca-adduit (c).

Le tableau 2 indique les températures de DA et rDA mesurées pour chaque système. On observe, de manière globale, une augmentation de la température de DA et de r-DA avec la fonctionnalité en furanne. Concernant l'évolution des températures de r-DA, ces dernières sont données à titre indicatif. En effet, les températures de rDA sont mesurées au cours du premier cycle de chauffe sur des échantillons dont l'histoire thermique peut être différente.

Tableau 2 : Températures de DA et de rDA obtenues par analyse dynamique mécanique

Adduit	Température de DA (°C)	Température de rDA (°C)
Tétra-adduit	121	131
Hexa-adduit	134	141
Déca-adduit	141	137

Comme tous les adduits ont été synthétisés en respectant la stœchiométrie en fonctions diène et diénophile, et dans les mêmes conditions, les résultats montrent que, comme attendu, le gel se forme plus rapidement au refroidissement, lorsque la fonctionnalité en furanne augmente.

La réponse viscoélastique des trois réseaux a été estimée par la mesure de la dépendance en fréquence du module de conservation G' et de perte G'' , à température constante et égale à 40°C.

La figure 10 montre l'évolution du module de conservation G' et du module de perte G'' du tétra-adduit (a), hexa-adduit (b) et du déca-adduit (c) en fonction de la fréquence.

Dans tous les cas et pour presque pour tous les domaines de fréquence, le module d'élasticité G' est supérieur au module visqueux G'' , ce qui confirme l'état solide. Comme le module de conservation G' affiche des valeurs presque constantes à basses fréquence (dans la gamme des fréquences utilisées) avec un comportement plus prononcé pour le déca-adduit, le comportement viscoélastique à 40°C de tous les adduits correspond à un comportement de réseau réticulé.

Les valeurs de G'_p du plateau indiquées dans le tableau 3 sont déterminées, pour le tétra et le déca-adduit, en sélectionnant les valeurs de G' mesurées à la fréquence pour laquelle G'' est minimum et en appliquant la méthode de la tangente pour l'hexa-adduit.

On remarque que la valeur G'_p dépend de la fonctionnalité en furanne du diène. En effet, plus la fonctionnalité du diène est élevée, plus les valeurs du plateau G'_p sont importantes. On observe également que le tétra-adduit présente des valeurs du plateau G'_p nettement inférieures à celles affectées à l'hexa et le déca-adduit.

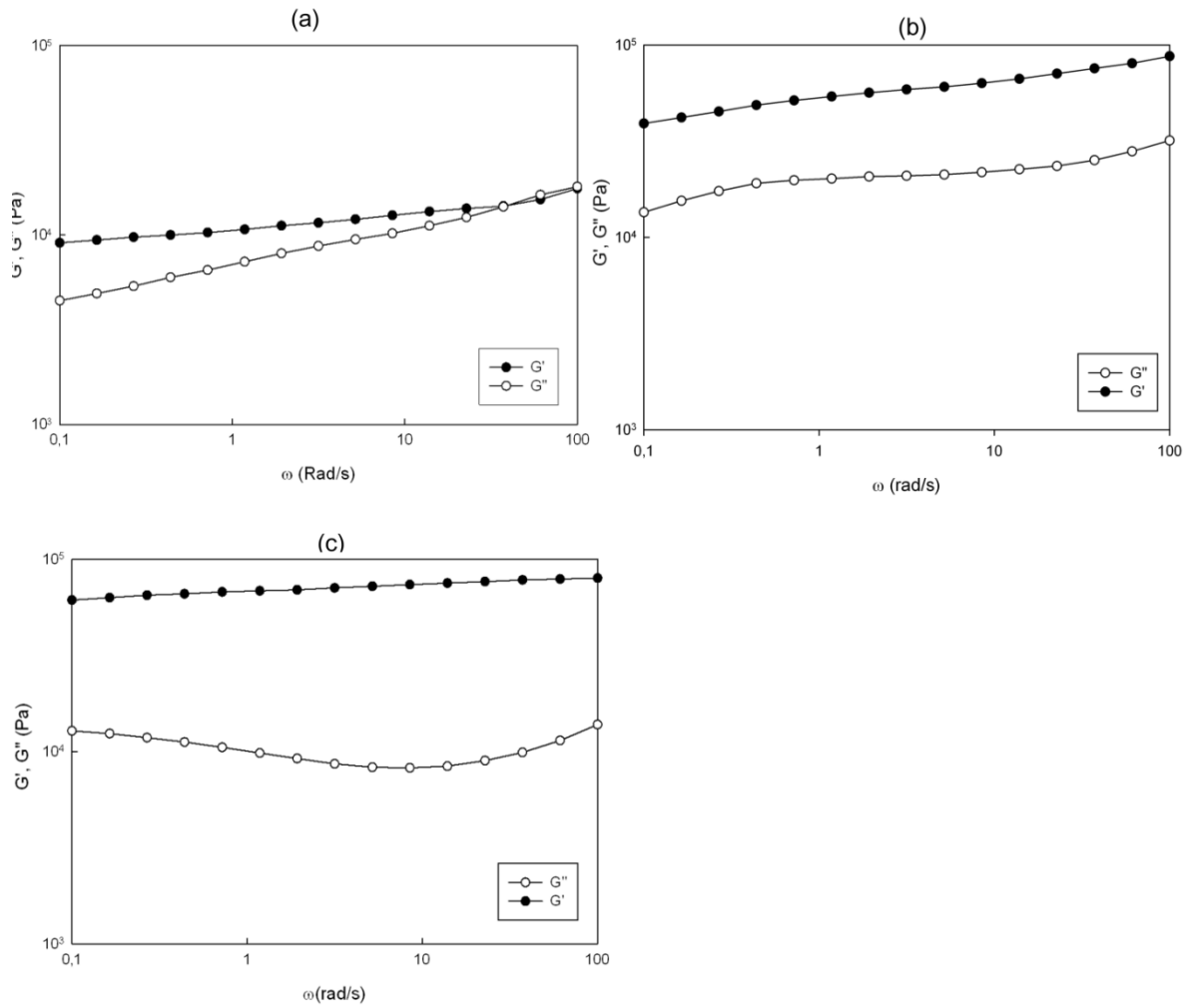


Figure 10 : Module de conservation G' (●) et module de perte G'' (○) en fonction de la fréquence pour le tétra-adduit (a), hexa-adduit (b) et la déca-adduit (c) à 40 °C.

Tableau 3 : Valeurs expérimentales pour le tétra, hexa, déca-adduit déterminées par des tests de gonflement et par analyses rhéologiques

Adduit	Degré de gonflement	χ_{12}	$\overline{M}_c^{(a)}$ (Kg.mol ⁻¹)	$G'p$ (Pa)	$\overline{M}_c^{(b)}$ (Kg.mol ⁻¹)
Tétra-adduit	8	0.54	611.4	9100	323.9
Hexa-adduit	6	0.56	176.5	60000	49.1
Déca-adduit	5	0.57	64.5	74000	39.8

(a) déterminée par les tests de gonflement

(b) déterminée par l'analyse rhéologique

L'augmentation des valeurs du plateau G'_p avec la fonctionnalité est due à la formation d'un réseau plus dense. La valeur de G'_p permet de déterminer $\overline{M_c}$ selon la théorie de l'élasticité du caoutchouc en utilisant l'équation suivante :

$$\overline{M_c} = \phi \frac{\rho RT}{G'_p} \text{ (Éq. 5)}$$

Où G'_p est en pascal (Pa), R est la constante des gaz parfaits ($\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température (K), ρ la masse volumique du polymère ($1.17 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$), et le facteur ϕ^{37} est égal à 1.

Les valeurs de M_c déterminées par analyses rhéologiques (tableau 3) diminuent lorsque la fonctionnalité du diène augmente, prouvant par conséquent que la densité du réseau augmente avec la fonctionnalité du diène.

Les valeurs expérimentales des masses molaires moyennes M_c obtenues par les tests de gonflement et par l'analyse mécanique dynamique (DMA) semblent être dans la même gamme. Les différences peuvent être dues à des approximations faites dans les théories appliquées. Néanmoins, ces valeurs sont affectées de la même manière par la fonctionnalité diène et diminuent avec l'augmentation de la fonctionnalité du diène.

D'autre part, la dépendance en fréquence du module de perte, G'' change avec la fonctionnalité du diène. En effet, dans le cas du tétra-adduit, G'' varie linéairement avec la fréquence, alors qu'il présente un minimum pour le déca-adduit. La courbe a une allure intermédiaire pour l'hexa-adduit.

Ce type de comportement a déjà été rencontré dans des réseaux de protéines, où la dépendance à la fréquence de la réponse viscoélastique est liée à la concentration de l'agent réticulant. Au-delà d'une concentration critique en agent réticulant, les courbes représentant le module G'' en fonction de la fréquence présentent un point minimum que les auteurs attribuent à des domaines non réticulés [120 - 122].

IV. Conclusion

Deux réseaux ont été formés à partir d'une tri-maléimide diénophile et des pré-polymères multi-diènes furanne ester.

L'analyse par l'IR-TF a montré que la réaction de DA a eu lieu.

Egalement, trois réseaux ont été formés à partir d'une tri-maléimide diénophile et des oligomères époxy-amine portant des groupes furanne sur leurs chaînes latérales et avec différentes fonctionnalités.

Les propriétés thermomécaniques ont été étudiées pour mettre en évidence la réversibilité des réactions (DA / rDA) et déterminer la température du point du gel de chaque adduit. La masse molaire moyenne entre nœuds a été calculée à partir des valeurs de G'_p selon la théorie de l'élasticité du caoutchouc.

Les tests de gonflement ont permis de déterminer des valeurs de M_c dans le même ordre de grandeur que celles obtenues par la DMA.

Les tests de gonflement et l'analyse mécanique dynamique (DMA) ainsi que des tests de solubilité ont montré que l'augmentation du nombre de fonctions réactives sur la molécule diène a un effet sur la densité du réseau: les valeurs de M_c diminuent lorsque le nombre d'unités de furanne augmente, ce qui prouve que la densité du réseau peut être contrôlée par la fonctionnalité du diène.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. J.Q. Zhang, W.Y. Deng, J.H. Zu, H.B. Ding and P. Cai, Catalytic Hydrothermal Depolymerization, Technology and Kinetics of DGEBA/EDA Epoxy Resins, 2814-2819 (2011).
2. C. Lucignano, E.A. Squeo, A. Guglielmotti and F. Quadrini, Recycling of waste epoxy-polyester Powders from Foam production, International Journal of manufacturing, Materials, and Mechanical engineering, 1(3),10-20 (2011).
3. C.Jegat, N.Mignard, Effect of the Polymer Matrix on the Thermal Behaviour of Furan-Maleimide Type Adduct in the Molten State. Polymer bulletin, 799-808 (2008).
4. G.Kossmehl, HI Nagel and A Pahl, Cross-linking reactions on polyamides by bis- and tris-maleimide, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 227, 139-157(1995).
5. K. Alexandro, B. Gustav and al, Stereo selective synthesis of (3-aminodecahydro-1, 4methanonaphtalen-2-yl) methanols targeted to the C1 domain of protein kinase C, Tetrahedron, 1-6, (2011).
6. A. Palasz, T. Palasz, Knoevenagel, condensation of cyclic ketones with benzoylacetonitrile and N, N'-dimethylbarbituric acid. Application of sterically hindered condensation products in the synthesis of spiro and dispiropyrans by hetero-Diels-Alder reactions, Tetrahedron, 67, 1422-1431 (2011).
7. A. E. Hurtley, M. A. Cismesia, M. A. Ischay, Visible light photocatalysis of radical anion hetero-Diels-Alder Cycloadditions, tetrahedron, 67, 4442-4448, (2011).
8. F. Tan, F. Li, Bronsted acid catalyzed Diels-Alder reactions of 2-vinylindoles and 3-nitrocoumarins: an expedient synthesis of coumarin-fused tetrahydrocarbazoles, tetrahedron, 67, 446-451, (2011).
9. G. N. Stowe, K.D. Janda, A Diels-Alder reaction conducted within the parameters of aqueous organocatalysis: still just smoke and mirrors, Tetrahedron Letters, 52, 2085-2087, (2011).
10. C. Kalogiros, L. P. Hadjiarapoglou, Facile preparation of bicycle [2, 2, 2] octenone derivatives via Diels-Alder cycloadditions of in situ-generated masked o-benzokinones, Tetrahedron, 67, 3216-3225, (2011).
11. M. I. Mangione, A.M. Sarotti, A.G. Suarez, Experimental and theoretical study of a Diels-Alder reaction between a sugar-derived nitroalkene and cyclopentadiene, Carbohydrate research, 346, 460-464, (2011).

12. A. M. Sarotti, A.G. Suarez, DFT calculations induced a regiochemical outcome revision of the Diels-Alder reaction between levoglucosenone and isoprene, *tetrahedron letters*, 52, 3116-3119, (2011).
13. C. P.Gordon, K.A. Young, M.J. Robertson, T.A. Hill, A. McCluskey, An Ugi-intramolecular Diels-Alder route to highly substituted tetrahydroepoxyisoindole carboxamides, *Tetrahedron* 67, 554-561, (2011).
14. C. D. Della Rosa, J. P. Sanchez, M. N. Kneeteman, P. E. Mancini, Diels-Alder reactions of nitrobenzofurans : a simple dibenzofuran synthesis. Theoretical studies using DFT methods. *Tetrahedron*, 52, 2316-2319, (2011).
15. M. Shekouhy, A. Hasaninejad, Ultrasonics Sonochemistry, Ultrasound-promoted catalyst-free one-pot four component synthesis of 2H-indazolo[2,1-b] phthalazine-triones in neutral ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, 19, 307-313, (2011).
16. M. C. De la Fuente, D. Dominguez, Normal electron demand Diels-Alder cycloaddition of indoles to 2, 3-dimethyl, 1, 3-butadiene, *tetrahedron*, 67, 3997-4001 (2011).
17. C. Kalogiros, L. P. Hadjiarapoglou, Facile preparation of bicyclo octenone derivatives via Diels-Alder cycloadditions of in situ generated masked o-benzoquinone, 67, 3216-3225 (2011).
18. A.E. Hualley, M.A. Cismesia, M.A. Ishay, T.P. Yoon, visible light photocatalysis of radical anion hetero-Diels-Alder cycloadditions, *tetrahedron* 67, 4442-4448 (2011).
19. M. I.Mangione, A. M. Sarotti, A.G. Suarez, R.A. Spanevello, experimental and theoretical study of a diels-Alder reaction between a sugar derived nitroalkene and cyclopentadiene, *Carbohydrate research* 346, 460-464 (2011).
20. 34. F. Tan, F. Li, X. Zhang, X. F. Rang, J. R. Chen, Bronsted acid catalyzed Diels-Alder reactions of 2-vinylindoles and 3-nitrocoumarins, *Tetrahedron* 67, 446-451 (2011).
21. 35. C.D. Della Rosa, J.P. Sanchez, M.N. Kneetman, P. Mancini, Diels-Alder reactions of nitrobenzofurans : a simple dibenzofuran synthesis. Theoretical studies using DFT methods, *Tetrahedron Letters* 52, 2316-2319 (2011).

22. J. P. Miller, R. J. Stoodley, Studies directed towards anthracycline syntheses: the use of D-glucose as a chiral auxiliary in asymmetric Diels-Alder reactions, *Journal of Saudi Chemical Society*, doi: 10.1016 (2011).
23. M.L. Szalai, D.V. Mc Grath, D.R. Wheeler, T. Zifer and J.R. Mc Elhanon, Dendrimers Based on Thermally Reversible Furan-Maleimide Diels-Alder Adducts, *Macromolecules* 40(4), 818-823 (2007).
24. K. Ishida, N. Yoshie, Synthesis of Readily Recyclable Biobased Plastics by Diels-Alder reaction, *Macromol. Biosci.* 8(10), 916-922 (2008).
25. K. Ishida, Y. Nishiyama, Y. Michimura, N. Oya, N. Yoshie, Macromolecular diffusion in self-assembling biodegradable thermosensitive hydrogels, *Macromolecules* 43(2), 1011-1015 (2010).
26. J. Yang, M.W. Keller, J.S. Moore, S.R. White, N.R. Sottos, Microencapsulation of isocyanates for self-Healing Polymers, 41(24), 9650-9655 (2008), *Macromolecules* 41(24), 9650-9655 (2008).
27. A. Gandini, A.J.D. Silvestre, D. Coelho, Reversible click chemistry at the service of macromolecular materials. 2. Thermo-reversible polymers based on the Diels-Alder reaction of an A-B furan/maleimide monomer, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 48(9), 2053-2056 (2010).
28. Y. Liu, C. Hsieh, Crosslinked epoxy materials exhibiting thermal remendability and removability from multifunctional maleimide and furan compounds, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 44(2), 905-913 (2006).
29. E. Goiti, M.B. Huglin, J.M. Rego, Thermal Breakdown by the Retro Diels-Alder Reaction of Crosslinking in Poly[styrene-*co*-(furfuryl methacrylate)], *Macromol. Rapid Commun.* 24(11), 692-696 (2003).
30. M. Wouters, M. E. Craenmehr, K. Tempelaars, H. Fisher, N. Stroeks and J. Van Zanten, Preparation and properties of a novel remendable coating concept, *Prog. Org. Coat.* 64, 156-162 (2009).
31. K. Inoue, M. Yamashiro, Recyclable shape-memory polymer: Poly(lactic acid) crosslinked by a thermoreversible Diels-Alder reaction, *J. Appl. Polym. Sci.* 112(2), 876-855 (2009).

32. Y.Zhang, A. Broekhuis, and F. Picchioni, Thermally Self-Healing Polymeric Materials: The next Step to recycling Thermoset Polymers? *Macromolecules* 42, 1906-1912 (2009).
33. Yan-min Pei, K. Wang, Thermal-oxidative aging of DGEBA / EPN / LMPA epoxy system: Chemical structure and thermal-mechanical properties, *Polymer degradation and Stability*, 96, 1179-1186, (2011).
34. J. Mondal, A. Modak, A. Bhaumik, Highly efficient mesoporous base catalyzed Knoevenagel condensation of different aromatic aldehydes with malononitrile subsequent noncatalytic Diels-Alder reactions, *Journal of Molecular catalysis A: Chemical* 335, 236-241, (2011).
35. M. Ghandi, E. Mohammadimehr, M. Sadeghzadeh, Efficient access to novel hexahydro-chromene and tetrahydro-pyranol [2,3-d] pyrimidine-annulated benzo-sultones via a domino hetero-Diels-Alder, *Tetrahedron*, 67, 8484-8491, (2011).
36. S. Reddy Surasani, R. K. Peddinti, Diels-Alder reaction of 4-halogenated masked o-benzoquinones with electro-rich dienophiles, *tetrahedron Letters* 52, 4625-4616, (2011).
37. Alessandro Gandini, The furan / maleimide: A versatile click–unclick tool in macromolecular synthesis, *Progress in Polymer Science*, 38, 1– 29, (2013).
38. O. Diels, K. Alder, syntheses in the Hydroaromatic series. I. Addition of “diene” hydrocarbon. *Liebigs Annalen der Chem*, 460, 98-122 (1928).
- 39 J.F. Waters, Synthesis and characterization of a novel Bisfuran / Bismaleimide Resin. Thesis, case Western Reserve University, Cleveland Ohio, (1993).
40. P. Reutenauer, réactions de Diels-Alder et Chimie Dynamique Constitutionnelle. Thèse, Université de Louis Pasteur de Starsbourg, Institut de sciences et d’Ingénierie, Supramoléculaire,(2006).
41. S. Seltzer, The Mechanism of the Diels-Alder reaction of 2- methylfuran with maleic Anhydride. *Journal of American Chemical society*, 87(7), 1534-1540 (1965).
42. S.Lakhdar, F.Terrier, D.Vichard, G. Girrionni, The Diels-Alder Reaction of 4,6 dinitrobenzofuroxan with trimethylsilyloxybuta-1,3_diène; *Chem. Eur. J.* 1, 5681-5690 (2010).

43. M.R. Crapton, L.C. Rabitt, The reaction of 4,6, dinitrobenzofuroxan with sulfite ions in water, cis-trans isomerization in the 1,2 adducts, *J. Chem., J. Soc.*; reaction trans 2, 2169-2170 (2000).
44. D.Richter, N.Hampel, T.Singer; Synthesis and characterization of novel quinone methodis; *Eur, J.Org, chem*, 3203-3211 (2009).
45. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Chimie organique 35, réactions Péricycliques*, De Boeck, (2002).
46. K. Fukui, *Fortshr. Substituent effects on subjacent orbital control*, *Chem. Forsch.* 15, 1 (1970).
47. R. Sustmann, *Orbital Energy Control of Cycloaddition Reactivity*, *Organisch Cheùisches Institut Der Universitüt, Tetrahedron Lett.* 21, 2717-2721 (1971).
48. .A.Berson, Z.hamlet, W.A.Mueller, *The Diels-Alder Reactions of cyclopentadiene with a series factor*, *J.Am.Chem.Soc.*84, 297-303 (1962).
49. V. Branchadell, A. Oliva, J. Bertran, *Reactivity and Selectivity in catalyzed Diels-Alder Reactions*, 120, 85-90, (1985).
50. J. Sauer, R.Sustmann, *Angew. Mechanistic Aspects of Diels-Alder Reactions*, 19, *Chem. Ind. Eng.* 19, 779-807 (1983).
51. C. Goussé, *Application de la réaction de Diels-Alder aux polymères furaniques*, thèse, institut national polytechnique de Grenoble (1997).
52. R. Breslow, U. Maitra, D. Rideout, *On the Origin of Product selectivity in aqueous Diels-Alder reactions*, *Tetrahedron Letters*, 25, 1239-1240 (1984).
53. A.S.Olson, W.J.Seitz, *Iron Lewis acid catalyzed reaction of ethyldiazoacetate with styrene*, *Tetrahedron letters*, 33, 7755-7758 (1992).
54. J.M.Adams, S.Dyer, *Bronsted and Lewis acid catalysis with ion-exchanged clays*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 45, 35-40 (1994).
55. M. Avalos, R. Babiano, *Clay- catalyzed solvent less addition reactions of furan with α , β -unsaturated carbonyl compounds* *Tetrahedron letters*, 39, 9301-9304 (1998).
56. M.R. Diatzner, A.J. Little, *Montmorillonite clay catalyzed hetero-Diels-Alder reaction of 2, 3 diméthyl, 1,3-butadiene with benzaldéhydes*, *Tetrahedron Letters*, 48, 1577-1579 (2007).

57. F.G. Klarner, M.K. Diedrich, The effect of pressure on Reactions of Dienes and Polyenes, *Patais Chemistry*, Doi 10.5002 pat 0108 (2009).
58. T. Lomberget, I. Chataigner, G. Balme, Diels-Alder cycloaddition of functionalized 1-benzylidene, 2-methylene, cyclohexane³. The beneficial effect of high pressure, *Tetrahedron Letters*, 45, 3437-3441 (2004).
59. K.Alder, G. Stein, *J. Chem, Soc*, 50, 510 (1937).
60. D. Suarez, J.A. Sordo, On the Origin of endo / exo selectivity in Diels-Alder, *J.Mol.Struc. Theochem*, 10, 385-386 (2001).
61. N. Soloveva, N.Sheinker, A. Oleinik, investigation of the stereochemistry of adducts of furan with maleic acid, 20, 489-491 (1984).
62. J.L.Ripoll, H. Lebrun, A. Thuillier, Retrodiene reactions, synthesis and study flash by thermolysis of unstable primaryanamine , *tetrahedron*, 36, 2497-2503 (1980).
63. A. Ichihara, retro Diels-Alder Strategy in natural product synthesis. *Tetrahedron Letters*, 3, 207-222 (1987).
64. Y.Chung, B.F.Duerr, T.A.McKelvey, P.Nanjappan, A.W.Czarnik, structural effects controlling the rate of the retro-Diels Alder reaction in athracene cycloadducts, *journal of organic chemistry*, 1018-1032 (1989).
65. L.A. paquette, *organic reaction mechanisms 1998*, john Wiley, NY, 52, 27 (1998).
66. J.L.Ripoll, A.Rouassec, Applications récentes de la réaction de retro-Diels-Alder en synthèse organique. *Tetrahedron report* 45, 19-40 (1978).
67. C. Goussé, Application de la réaction de Diels-Alder aux polymères furaniques, thèse, institut national polytechnique de Grenoble (1997).
68. S.Magana, A. Zerroukhi, C. Jegat, N. Mignard, Thermally reversible crosslinked polyethylene using Diels-Alder reaction in molten state, *Reactive and Functional Polymers*, 70, 442-448 (2010).
69. R. Gheneim, Synthèse et caractérisation de matériaux élastomères à réticulation réversible basée sur la réaction de Diel-Alder, thèse, institut national polythechnique de Grenoble, 2002.
70. Y.Zhang, A.Broekhuis, F.Picchioni, Thermally self-healing polymeric materials: the next step to recycling polymers? *Macromolecules*, 42, 1906-1912 (2009).

71. L.W.Lee, W.Herdon, stereochemistry of the furan-maleic anhydride cycloaddition. *Journal of Organic Chemistry*, 43, 518 (1978).
72. D.Tobia, R. Harrison, B. Phillips, Unusual Stability of N-Methylmaleimide Cycloadducts: Characterization of isobenzofuran retro-Diels-Alder Reactions, *Journal of organic Chemistry*, 58, 6701-6707 (1993).
73. C.Goussé, A.Gandini, P. Hodge, Application of Diels-Alder reaction to polymer bearing furan moieties.2 Diels-Alder and retro-Diels-Alder reaction involving furan rings in some styrene copolymers, *Macromolecules*, 31 (2), 314-321 (1998).
74. A.Gandini, D.Coelho, Reversible Click Chemistry at the service of Macromolecular Material. Part1: Kinetics of the Diels-Alder Reaction Applied to furan Maleimide Model Compounds and linear Polymerization. *European Polymer journal*, 44, 4029-4036 (2008).
75. J.R. McElhanon, D.R. Wheeler, Thermally Responsive Dendrons and Dendrimers based on Reversible Furan-Maleimide Diels-Alder Adducts. *Organic Letters*, 3(17), 2681-2683 (2001).
76. M. Watanabe, N. Yoshie, Synthesis and properties of readily Recyclable Polymers from Bisfurannic terminated Poly (ethylene adipate) and Multi-maleimide linkers, *Journal polymer*, 47, 4946-4952 (2006).
- 77.C. D. Rosa, M. N. Kneeteman, P.E. Mancini, 2-Nitrofurans as dienophiles in Diels-Alder, *Tetrahedron Letters*, 46, 8711-8714 (2005).
78. C. Goussé, A. Gandini, Diels-Alder Polymerization of difurans with bismaleimide, *Polymer International*, 48, 723-731 (1999).
79. R. Gheneim, C.P. Berumen, A. Gandini, Diels-Alder Reaction with novel Polymeric dienes and dienophiles synthesis of reversibly cross-linked elastomers, *Macromolecules*, 355, 4946-4952 (2002).
80. C.S. Chiu, B.S. Peng, K.Y. Hsu, Thermally Cleavable Epoxy resins for electronic and optoelectronic applications, *electronics Packaging Technology Conference*, 425-428 (2003).
81. J.H. Aubert, Thermally Removable Epoxy adhesives Incorporating Thermally reversible Diels-Alder Adducts, *The journal of adhesion*, 79, 609-616 (2003).

82. Y. Zhang, A. Broekhuis, F. Picchioni, Thermally Self- Healing Polymeric Materials: The Next Step to Recycling Thermoset Polymers? , *Macromolecules*, 42, 1906-1912 (2009).
83. H. Durmaz, B. Colakoglu, U. Tunca, G. Hizal, Preparation of Block Copolymers via Diels-Alder Reaction of Maleimide and Anthracene end Functionalized Polymers, *Journal of Polymer Science, Part A Chemistry*, 44(5), 1667-1675 (2006).
84. H. Durmaz, F. Karatas, U. Tunca, G. Hizal, Preparation of ABC Miktoarm Star Terpolymer Containing Poly(ethylene glycol), Polystyrene, and Poly(terbutylacrylate) arms by combining Diels-Alder Reaction, Atom Transfer Radical, and stable Free Radical Polymerization routes, *Journal of Polymer Science, Part Polymer Chemistry*, 44, 499-509 (2005).
85. H. Durmaz, A. Dag, O. Altintas, T. Erdogan, G. Hizal, U. Tunca, One-Pot Synthesis of ABC type Triblock Copolymer via in situ click [3+2] and Diels-Alder [4+2] reactions, *Macromolecules*, 40, 191-198 (2007).
86. A. Dag, H. Durmaz, U. Tunca, G. Hizal, Multiarm, Star Block Copolymers via Diels-Alder Click Reaction, *Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry*, 47, 178-187 (2009).
87. J. R. Jones, C. L. Liotta, D. M. Collard, D. A. Schiraldi, Cross-linking and Modification of poly(ethylene terephthalate-co-2,6-anthracenedicarboxylate) by Diels-Alder Reactions with Maleimides, *Macromolecules*, 32, 5786-5792 (1999).
88. A. Dag, H. Durmaz, G. Hizal, U. Tunca, Preparation of 3-Arm-star Polymers (A_3) via Diels-Alder Click Reaction, *Journal of polymer Science Part: Polymer Chemistry*, 46, 302-313 (2008).
89. T.D.Kim, J.Luo, Y.Tian, J.W.Ka, N.M.Tucker, M.Haller, J.W.Kang, A.K.Y.Jen, Diels-Alder "Click Chemistry" for Highly Efficient Electrooptic Polymers, *Macromolecules*, 39(5), 1676-1680(2006).
90. Z.Shi, J.Luo, Y.J.Cheng, T.D.Kim, B.M.Polishak,, X.H.Zhou, Y.Tian, T.R.Youngkin, Controlled Diels-Alder Reactions used to incorporate highly Efficient Chromophores into Maleimide-Containing side-Chain Polymers for Electro-Optics. *Macromolecules*, 42(7), 2438-2445 (2009).

91. T.Dispinar, R.Sanyal, A.Sanyal, Diels-Alder / retro Diels-Alder strategy to synthesize Polymers Bearing Maleimide Side Chains, *Journal of Polymer Science*, 45, 4545-4551 (2007).
92. H.S.Patel, H.D.Patel, Polyimides Based on novel Multifunctional Maleimide Derivative, *Polymer Engineering and Science*, 39(8), 1489-1492 (1999).
93. R. Sedaghat-Herati, A. Chacon, M.E. Hansen, S. Yalaoui, New Poly(oxyethylene) Derivatives from Diels-Alder Reactions of 3-[Methoxypoly(oxyethylene)]-Methylene Furan. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, 1981-1987 (2005).
94. P. J. Constanzo, J. D. Demaree, F. L. Beyer, Controlling Dispersion and Migration of Particles Additives with Block Copolymers and Diels-Alder Chemistry, *Langmuir*, 22, 40-45, (2006).
95. A.Gandini, A.J.D.Silvester, reversible click chemistry at the service of macromolecular materials. 2.Thermoreversible Polymers Based on the Diels-Alder Reaction of an A-B Furan / Maleimide Monomer., *journal of polymer science: PartA: 48*, 2053-2056 (2010).
96. C. Goussé, A. Gandini, Synthesis of 2-Furfurylmaleimide and Preliminary Study of its Diels-Alder Polycondensation, *Polymer Bulletin*, 40, 389-39 (1998).
97. J. A. Mikroyannidis, Synthesis and Diels-Alder Polymerization of Furfurylidene and Furfuryl-Substituted Maleamic Acids, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 30, 2559-2567 (1992).
98. V. Gaina, C. Gaina, AB-Monomers I-Synthesis and Polymerization of Furyl-Maleimide Monomers, *Revue Romaine de Chimie*, 48 (11), 881-890 (2003).
99. N. Kuramoto, K. Hayashi, K. Nagai, Thermoreversible Reaction of Diels-Alder Polymer Composed of Difurfuryladipate with Bismaleimidodiphenylmethane. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 32, 2501-2504 (1994).
100. N. Teramoto, Y. Arai, M. Shibata, Thermoreversible Diels-Alder Polymerization of difurfurylidene trehalose and bismaleimides, *Carbohydrate polymers*, 64, 78-84 (2006).
101. Y. Chujo, K. Sada, T. Saegusa, Synthesis of an amphigel by the terpolymerization, *Polymer Bulletin*, 21, 353-356 (1990).

102. H-L. Wei, Z. Yang, Y. Chen, H-J. Chu, J.zhu, Z.C. Li, Characterization of N-vinyl-2-pyrrolidone-based hydrogels prepared by a Diels-Alder click reaction in water, *European Polymer Journal*, 46, 1032-1039 (2010).
103. H. L. Wei, Z. Cheng, J. S. Cui, Facile preparation of poly (N-isopropylacrylamide)- based hydrogels via aqueous Diels-Alder click reaction, *Polymer* 51, 1694-1702 (2010)
104. H.L. Wei, Z. Yang, L.M. Zheng, Y.M. Shen, Thermosensitive hydrogels synthesized by fast Diels-Alder reaction in water, *Polymer* 50, 2836-2840 (2009).
105. A. Kavitha, N. K. Singha, A. Tailor-Made Polyméthacrylate Bearing a reactive Diene in reversible Diels-Alder Reaction, *Journal of Polymer Science part A: Polymer Chemistry*, 45, 4441-4449 (2007).
106. A. Kavitha, N. Singha, Atom Transfert radical Copolymerization of Furfuryl Methacrylate (FMA) and Methyl Methacrylate (MMA): Thermally-Amendable copolymer, *macromolecular Chemistry and Physics*, 208, 2567-2577 (2007).
107. B. J. Adzima, H. A. Aguirre, C. J. kloxin, T. F. Scott, C. N. Bowman, Reological and Chemical Analysis of Reverse Gelation in a Covalently Cross-Linked Diels-Alder Polymer Network, *Macromolecules*, 41, 9112-9117 (2008).
108. E. Goiti, M.B. Huglin, J.M. Rego, some observations on the copolymerization of styrene with Furfuryl Methacrylate, *Polymer*, 42, 10187-10193 (2001).
109. E. Goiti, M.B. Huglin, J.M. Rego, Thermal Breakdown by the retro-Diels-Alder Reaction of crosslinking in poly(styrene-co-(furfuryl methacrylate)). *Macromolecular Rapid Communication*, 24(11), 692-696 (2003).
110. E. Goiti, M.B. Huglin, J.M. Rego, Some Porperties of Networks Produced by the Diels-Alder Reaction between Poly(styrene-co-Furfuryl Methacrylate) and Bismaleimide, *European Polymer Journal*, 40, 219-224 (2004).
111. E. Goiti, M.B. Huglin, J.M. Rego, Kinetic Aspects of the Diels-Alder Reaction Between Poly(styrene-co-furfuryl methacrylate) and Bismaleimide, *European Polymer Journal*, 40, 1451-1460 (2004).
112. C. Gaina, O. Ursache, V. Gaina, E. Buruiana, D. Ionita, Investigation on the thermal properties of newthermo-reversible networks based on poly(vinyl furfural)

and multifunctional maleimide compounds, *eXPRESS Polymer Letters* 6(2), 129–141, (2012).

113. K. Ishida, V. Weibel, N. Yoshie, Substituent Effect on Structure and Physical Properties of Semicrystalline Diels-Alder Network Polymers, *polymers bulletin*, 52, 2877-2882 (2011).

114. N. Yoshie, M. Watanabe, H. Araki, K. Ishida, Thermo-responsive mending of polymers crosslinked by thermally reversible covalent bond : Polymers from bisfuranic terminated poly (ethylene adipate), *Polymer Degradation and Stability* 95, 826-829 (2010).

115. A.M. Peterson, R.E. Jensen, G.R. Palmese, Room Temperature Healing of a Thermosetting Polymer Using the Diels-Alder Reaction, *Applied Materials*, 2, 1141-1149(2010).

116. J.P. Flory, , *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 3rd chapter (1953).

117. W.S. Xue, Champ and M.B. Huglin, Network and swelling parameters of chemically cross-linked thermosensible hydrogels, *Polymer* 42(8), 3665-3669 (2001).

118. W. Xue, M.B. Huglin and T.G.J. Jones, Swelling and network parameters of cross-linked thermoreversible hydrogels of poly(N-ethylacrylamide), , *Eur. Polym. J.*, 41, 239-248 (2005)

119. N.M. Ranjha, G. Ayub, S. Naseem and M.T. Ansari, Preparation and characterization of hybrid pH-sensitive hydrogels of chitosan-co-acrylic acid for controlled release of verapamil, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 21: 2805-2816 (2010).

120. Y. Luan, O. Lieleg, B. Wagner and A.R. Bausch, Micro and Macrorheological Properties of Isotropically Cross-linked Actin Networks, *Biophysical journal.*, 94, 688-693 (2008).

121. R. Tharmann, M.M.A.E. Claessens, and A.R. Bausch AR, Viscoelasticity of Isotropically cross-linked actin networks, *Phys. Rev. Lett.*, 98(8), 088103 (2007).

Techniques de caractérisation

1. Spectroscopie par Résonance Magnétique nucléaire du proton (RMN-¹H)

Les mesures par RMN protonique ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Avance DPX-250 MHz, avec le tétraméthylsilane comme étalon standard dans le chloroforme deutéré (CDCl₃) pour la plupart des produits et le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO) pour les autres produits tels que l'anhydride maléique.

2. Infra Rouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

Les spectres FT-IR ont été enregistrés sur un spectromètre Thermo Nicolet nexus en utilisant la technique de réflexion totale atténuée (ATR) entre 600 et 4000 cm⁻¹.

3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les transitions thermiques des divers produits ont été déterminées avec un instrument TA Q10, à une vitesse de refroidissement ou de chauffage de 10°C / min sous atmosphère d'azote entre (- 20 et 160° C).

Dans tous les cas, 2 mg d'échantillons ont été introduits dans une capsule en aluminium hermétiquement scellée.

4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mesures de perte de masse par ATG ont été effectuées sur un appareil de type Mettler Toledo TGA / DSC1, Star[®] Système entre -20 et 600°C à la vitesse de chauffage de 10°C /min et sous flux d'azote de 1 mL/s.

5. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les analyses par SEC ont été effectuées à l'aide d'un système Waters 515 équipé d'un triple détecteur, un détecteur à indice de réfraction RI (Waters 2414), un détecteur de diffusion de la lumière de faible angle (MiniDawn treos), et un viscosimètre Wyatt Visco star. L'incrément d'indice de réfraction dn/dc a été déterminé pour chaque échantillon en utilisant le logiciel Wyatt Astra 5.3.4. Le débit

de la phase mobile tétrahydrofurane (THF) est de 1 mL / min et la concentration des échantillons est de 1 mg / mL.

6. Etudes rhéologiques

Les analyses rhéologiques ont été réalisées sur un rhéomètre de type Anton Parr MCR 301 utilisant une géométrie à plaques parallèles de diamètre 25 mm et d'épaisseur 1 mm. Les analyses sont menées sur des échantillons sous forme de disques de 20 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Certaines analyses ont été menées à fréquence constante (1 Hz) à partir de la température ambiante jusqu'à 150°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min (cycle de chauffage) et une vitesse de refroidissement de 0.5°C/min de 150°C jusqu'à la température ambiante (cycle de refroidissement).

Le mode dynamique a été utilisé pour mesurer la viscosité ainsi que les modules de conservation et de perte (G' , G'') en fonction de la fréquence entre 0.1 et 100 Hz, à une température de 40°C.

Conclusion générale

Ces travaux de recherche ont porté sur la synthèse de réactifs diène et diénophile pour la mise au point de réseaux thermoréversibles par la réaction de Diels-Alder.

Dans un premier temps, des pré-polymères diénophile multi-maléimide ainsi que des pré-polymères diène multi-furanne de différentes fonctionnalités ont été synthétisés et caractérisés par diverses méthodes d'analyses physico-chimiques.

En effet, la synthèse des agents de couplage multi-diènes furanne ester a été réalisée et confirmée par la RMN-¹H, avec l'apparition de nouveaux signaux entre 4 et 5 ppm prouvant l'estérification, et de tous les pics des réactifs initiaux. L'analyse IR-TF confirme l'apparition des deux bandes de vibration correspondantes à la fonction ester.

Notons que plus de 80% du tri et tétra-diène furanne ester se dégradent respectivement à partir des températures de 180 et 420°C.

La synthèse des différents acides multi-diénophiles a bien eu lieu et est confirmée par les différentes analyses. En effet, les analyses RMN-¹H et IR-TF confirment, respectivement, la disparition des protons de la fonction amine et les deux bandes anhydride, avec ouverture de la fonction époxy, et apparition de la bande acide.

La synthèse des pré-polymères multi-diènes furanne qui a été réalisée par la réaction de copolymérisation entre les fonctions époxyde de la DGEBA et de la PGE avec la fonction amine de la FAM a été confirmée par la RMN-¹H et l'IR-TF.

La RMN-¹H a permis de calculer la fonctionnalité en fonction furanne des diènes et de déterminer leur masse molaire moyenne en nombre. L'analyse thermogravimétrie (ATG) et l'analyse thermique par DSC ont montré que ces diènes sont des composés amorphes présentant une T_g de l'ordre de 20°C et restent stables thermiquement jusqu'à une température de 230°C.

La tri-maléimide diénophile synthétisé présentait un produit non cristallin qui se polymérise à partir de 130°C ; qui se dégrade vers 300°C et subit une dégradation maximale vers 400°C.

Dans une deuxième partie, plusieurs réseaux thermosensibles ont pu être synthétisés à partir d'un diénophile tri-maléimide et des oligomères époxy-amine portant les fonctions furannes. Deux réseaux ont été formés par la réaction de DA entre des agents de couplage multi-diènes ester et la tri-maléimide diénophile, et aussi, trois réseaux formés avec des pré-polymères diène de fonctionnalités différentes ont été mis au point et caractérisés.

Les propriétés thermomécaniques de ces réseaux ont été étudiées pour mettre en évidence la réversibilité des réactions de DA/rDA et pour déterminer la température du point de gel de chaque réseau, ou plutôt, la température à laquelle la DA ou la rDA est prédominante. La masse molaire moyenne entre nœuds a été calculée à partir des valeurs de module de G'_p selon la théorie de l'élasticité du caoutchouc.

Les tests de solubilité et de gonflement ainsi que les études rhéologiques ont permis d'analyser l'effet de la fonctionnalité en furanne du multi-diène sur la densité des réseaux et sur leurs propriétés thermiques.

Les tests de gonflement ont permis de déterminer des valeurs de M_c dans le même ordre de grandeur que celles obtenues par la DMA.

Les tests de gonflement et l'analyse mécanique dynamique (DMA) ainsi que des tests de solubilité ont montré que l'augmentation du nombre de fonctions réactives sur la molécule diène a un effet sur la densité du réseau: les valeurs de M_c diminuent lorsque le nombre d'unités de furanne augmente, ce qui prouve que la densité du réseau peut être contrôlée par la fonctionnalité du diène.